

5. А. Н. Дремин, С. В. Першин. ФГВ, 1967, 3, 1, 143.
6. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров. М., 1964.
7. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. Т. I. М., Госхимиздат, 1963.
8. К. Р. Кинни. Сб. «Химия углеводородов нефти», 1958, 2, 43.
9. В. Хюккель. Теоретические основы органической химии. Т. II, ИЛ, 1958.
10. F. S. Dainton, K. J. Ivin. Quart Revs., 1958, 12, 61; F. S. Dainton. Trans-Faraday. Soc., 1955, 51, 1710.
11. K. A. Smoll. Trans. Faraday. Soc., 1955, 51, 1717.
12. Б. А. Розенберг. Канд. дисс. М., 1964.
13. Л. В. Альтшулер, М. И. Бражник и др. ЖЭТФ, 1958, 4, 886.
14. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др. Справочник «Энергия разрыва химических связей». М., Изд-во АН СССР, 1962.
15. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. II, М., 1963.
16. T. L. Cairns, A. W. Corchar. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 5633.
17. Ж. Матье, А. Алле. Принципы органического синтеза. ИЛ, 1962.
18. V. A. Кабанов, V. P. Zubov a. o. J. Polym. Sci. Part. C., 1963, 4.
19. В. П. Zubov, И. П. Терехина и др. Сб. «Гетероцепные высокомолекулярные соединения». М., «Наука», 1963.
20. В. П. Zubov, Е. Т. Захаренко. Сб. «Гетероцепные высокомолекулярные соединения». М., «Наука», 1963.
21. В. П. Zubov, Н. Я. Реченская и др. Высокомол. соед., 1966, 8, 5.

УДК 536.46+662.216.5

## ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ

Б. В. Новожилов

(Москва)

Скорость горения конденсированных смесевых систем зависит не только от давления, как это имеет место у гомогенных порохов, но и от дисперсности входящих в систему компонентов (предполагается, что начальная температура и состав смеси фиксированы).

Вид зависимости  $u(p, d)$  ( $u$  — линейная скорость горения,  $p$  — давление,  $d$  — размер частиц) определяется физико-химическими свойствами компонентов и кинетикой химических реакций, протекающих при горении.

Рассмотрим один из простейших случаев горения конденсированных смесевых систем. Предположим, что оба компонента (горючее и окислитель) легко газифицируются, а порядок химической реакции, протекающей в газовой фазе, не зависит от давления.

В зависимости от соотношения между величиной зоны подогрева  $\sim D\rho_1/\rho_0$  ( $D$  — коэффициент диффузии,  $\rho$  и  $\rho_1$  — плотности конденсированной фазы и газа) и размером частиц можно выделить два предельных случая горения.

При  $l \gg d$  (рис. 1, а) смесевая система горит аналогично гомогенной. Пары окислителя и горючего в процессе подогрева до температуры зоны

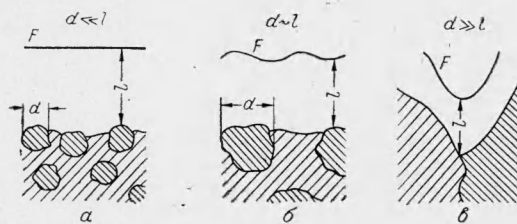


Рис. 1. Схема расположения фронта горения и поверхности смесевых систем.

горения ( $F$  — фронт горения) успевают перемешаться. Время перемешивания по порядку величины равно  $t_1 \sim d^2/D$ , а время подогрева —  $t_2 \sim l^2/D$ ; неравенство  $t_2 \gg t_1$  соответствует  $l \gg d$ . Указанное условие осуществляется при малых давлениях и малых размерах частиц. В этом режиме фронт пламени плоский, а скорость горения не зависит от дисперсности и выражается формулой

$$u(l \gg d) = A p^{\nu_0}, \quad (1)$$

где  $\nu_0$  — половина порядка химической реакции;  $A$  — константа, связанная с кинетическими характеристиками реакции и теплофизическими свойствами горящих веществ. Формула (1) эквивалентна выражению для скорости горения однородных веществ. Вычисление  $A$  может быть проведено так же, как это было сделано Я. Б. Зельдовичем [1] в теории горения порохов и взрывчатых веществ.

В другом предельном случае  $l \ll d$  (рис. 1, в) горение происходит вдоль контакта горючего и окислителя. Этот режим исследовался экспериментально [2] и теоретически [3]. Скорость горения снова не зависит от дисперсности, а зависимость от давления определяется только порядком химической реакции. В предположении, что последний не меняется с давлением, можно записать

$$u(l \ll d) = A' p^{\nu_0}, \quad (2)$$

где  $A'$  — константа, аналогичная  $A$ , однако численно отличающаяся от нее. Этот режим горения осуществляется при больших давлениях и крупных частицах.

В общем случае  $l \sim d$  (рис. 1, б) на скорость горения будет влиять и дисперсность, а зависимость от давления будет отличаться от (1) и (2). Скорость горения в тепловой теории пропорциональна корню квадратному из скорости тепловыделения за счет химической реакции. Скорость химической реакции растет как давление в степени  $2\nu_0$  и зависит от распределения температуры и концентраций реагирующих веществ в зоне химической реакции. Профиль температуры и распределение концентраций в зоне реакции определяются геометрией задачи, т. е. отношением двух входящих в задачу величин размерности длины  $l/d$ . Таким образом, в общем случае

$$u = \Phi(l/d) p^{\nu_0}, \quad (3)$$

где  $\Phi$  — некоторая функция, учитывающая изменение геометрии задачи при изменении давления и дисперсности. Сомножитель  $p^{\nu_0}$  описывает явную зависимость концентраций реагирующих веществ от давления.

Отношение  $l/d$  по порядку величины равно  $D\rho_1/\rho u d$ , а произведение  $D\rho_1$  от давления не зависит, поэтому для данной смеси должны существовать однозначные связи между величинами  $u d$ ,  $p^{\nu_0} d$  и  $u/p^{\nu_0}$ , т. е.

$$u d = f(p^{\nu_0} d), \quad u/p^{\nu_0} = \varphi(p^{\nu_0} d). \quad (4)$$

Следует отметить, что к таким переменным можно прийти, также рассматривая величины, имеющие размерность массовой скорости и зависящие от давления и дисперсности: массовую скорость горения  $\rho u$ , скорость диффузионного потока  $D\rho_1/d$  и скорость химической реакции (в единице объема), умноженную на характерный размер  $d$  —  $C p^{2\nu_0} d$ . Из этих величин можно построить три безразмерные

комбинации (одна из них — следствие двух других), которые совпадают с указанными выше.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные Н. Н. Бахмана и А. Ф. Беляева [4] для стехиометрической смеси перхлората калия и битума в координатах ( $A p^{\nu_0} d, ud$ ). Коэффициент  $A$  введен для сохранения удобной размерности. Величина  $A=1,1 \text{ мм/сек(атм)}^{0,77}$  найдена из экспериментальных данных, относящихся к низким давлениям и смеси с малой дисперсностью ( $d=10 \text{ мк}$ ). Значение  $\nu_0=0,77$  одинаково для обоих предельных случаев, что свидетельствует о постоянстве порядка химиче-

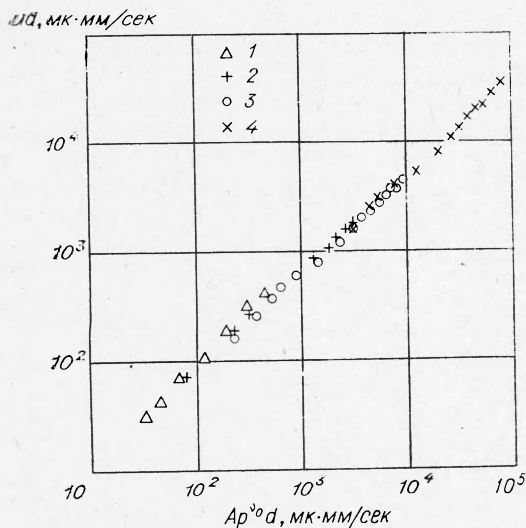


Рис. 2. Связь скорости горения стехиометрической смеси перхлората калия и битума с давлением и дисперсностью.  
 1 —  $d=10 \text{ мк}$ ; 2 —  $d=70 \text{ мк}$ ; 3 —  $d=200 \text{ мк}$ ; 4 —  $d=1700 \text{ мк}$  [4].

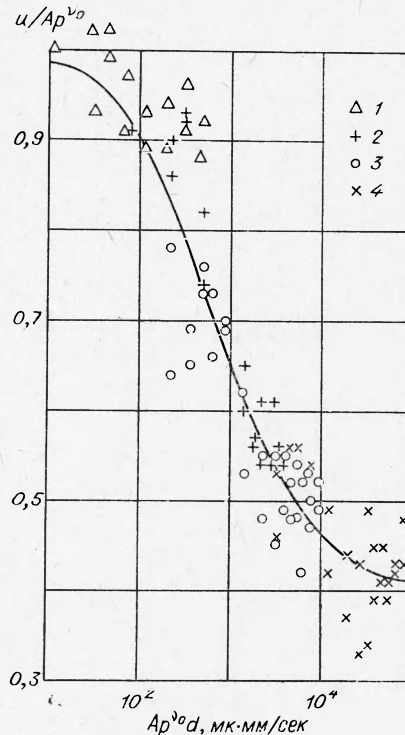


Рис. 3. Зависимость скорости горения стехиометрической смеси перхлората калия и битума от давления и размера частиц. (Обозначения см. на рис. 1).

ской реакции. На рис. 2 видно, что действительно имеется однозначная зависимость  $ud$  от  $p^{\nu_0} d$ , причем она выдерживается в широком интервале изменения давления от 1 до 125 атм и дисперсности от 10 до 1700 мк. Так, например, точке с координатами  $\lg A p^{\nu_0} d \approx 3,5$  и  $\lg ud \approx 3,2$  соответствуют опыты, проведенные в условиях: 1)  $d=70 \text{ мк}$ ,  $p=101 \text{ атм}$ ; 2)  $d=200 \text{ мк}$ ,  $p=31 \text{ атм}$ ; 3)  $d=1700 \text{ мк}$ ,  $p=2 \text{ атм}$ .

Необходимо отметить, что на рис. 2 использованы скорости горения, усредненные по нескольким (двум — шести) опытам, проведенным в одинаковых условиях. Это обусловлено тем, что нанесенные на осях величины меняются на несколько порядков, а разброс экспериментальных данных составляет 10—20%.

В координатах ( $A p^{\nu_0} d, u/A p^{\nu_0}$ ) (рис. 3) можно нанести отдельные экспериментальные точки, так как отношение  $u/A p^{\nu_0}$  меняется всего в несколько раз. На рис. 3 для иллюстрации разброса экспериментальных данных нанесены лишь точки, относящиеся к опытам с

одинаковыми давлением и дисперсностью, которые отвечают максимальной и минимальной скоростям горения, полученным в данных условиях. Иными словами, пара точек, отмеченных одинаковыми символами и лежащих на при одном значении  $A p^{\nu_0} d$ , соответствуют опытам, проведенным при одинаковых давлении и дисперсности. Их разброс по вертикали характеризует ошибку эксперимента в скорости горения.

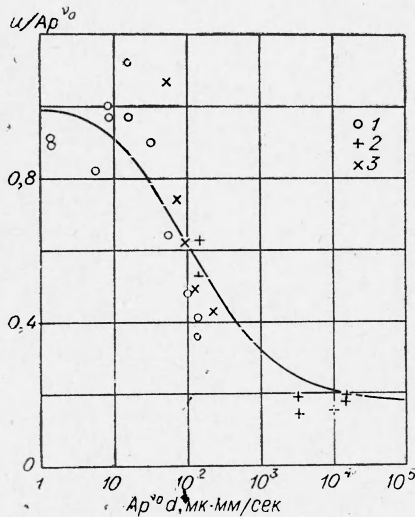


Рис. 4. Зависимость скорости горения стехиометрической смеси перхлората калия и уротропина от давления и размера частиц.

1 —  $d=2$  мк; 2 —  $d=200$  мк [5]; 3 —  $d=10$  мк [6].

ответствует  $u/A p^{\nu_0} = 1,4$  (эта точка на рисунке не показана). При  $d=10$  мк и  $p=10$  атм  $u/A p^{\nu_0} = 1,08$ .

Из рис. 3 и 4 видно, что экспериментальные точки с точностью до ошибок опыта в координатах  $A p^{\nu_0} d$  и  $u/A p^{\nu_0}$  лежат на одной кривой. Приведем простую интерполяционную формулу для зависимости скорости горения от давления и дисперсности.

Коэффициент  $A'$ , входящий в (2), отличается от  $A$  по многим причинам — изменена геометрия горения (поверхность пороха не является плоской, фронт горения также искривлен), распределения концентраций и температуры двумерны, причем температура в зоне с максимальной скоростью реакции уменьшена по сравнению с температурой горения стехиометрической смеси газов. Как показано Я. Б. Зельдовичем [7], при исследовании скорости горения неперемешанных газов понижение температуры порядка  $RT^2/E$  ( $T$  — максимальная температура, достигаемая при горении, а  $E$  — энергия активации химической реакции). Так как

$$A \sim e^{-E/2RT},$$

то

$$A' \sim e^{-E/2RT \left(1 - 2\alpha \frac{RT}{E}\right)},$$

где  $\alpha$  — величина порядка единицы (она зависит от порядка реакции; например, для  $\nu_0=1$   $\alpha=3/2$ ). Считая  $RT/E \ll 1$ , имеем

$$A' = A e^{-\alpha}, \quad (5)$$

где под  $\alpha$  будем понимать величину порядка единицы, учитывающую не только изменение температуры в зоне реакции, но и изменение геометрии при переходе от одного предельного режима горения к другому.

Формулы (1), (2) с учетом (3) и (5) могут быть объединены интерполяционной зависимостью

$$u = A p^{2\gamma_0} \exp \left[ - \frac{\alpha}{1 + \beta l/d} \right], \quad (6)$$

где  $\beta$  — коэффициент порядка единицы. При  $l \gg d$  последняя формула переходит в (1), а при обратном неравенстве — в (2). Кроме того, если при  $l/d \gg 1$  удержать только первый член разложения (6) по  $d/l$ , то получим

$$1/\rho u = u/A^2 p^{2\gamma_0} \rho + \gamma / \frac{D \rho_1}{a},$$

т. е. обычное сложение кинетического и диффузионного сопротивлений, принятое в диффузионной химической кинетике [8] ( $\gamma$  — коэффициент порядка единицы).

Введя не зависящую от давления величину  $\delta = \beta D \rho_1 / \rho$ , представим (6) в виде

$$u = A p^{2\gamma_0} \exp \left[ - \frac{\alpha}{1 + \delta / ud} \right]. \quad (7)$$

Оценим величину  $\delta$ . При нормальных условиях  $D \sim 0,1-1 \text{ см}^2/\text{сек}$ , а  $\rho_1/\rho \sim 10^{-3}$ . Так как температура в зоне реакции примерно на порядок превышает нормальную, а коэффициент диффузии растет примерно как квадрат температуры, то  $\delta \sim 10^{-3}-10^{-2} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Кривые на рис. 3 и 4 проведены по формуле (7), причем в первом случае  $\alpha=0,9$ ,  $\delta=7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$ , и во втором —  $\alpha=1,7$ ,  $\delta=1,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Таким образом, формула (7) интерполирует экспериментальные результаты с точностью до ошибок опыта, причем параметры  $\alpha$  и  $\delta$  имеют разумные значения.

В заключение подчеркнем, что рассмотренные выше соображения размерности не применимы, если механизм реакции меняется с давлением. В частности, они не годятся для смесей на основе перхлората аммония, который способен к самостоятельному горению; кроме того, известно, что при горении перхлората аммония существенны реакции в конденсированной фазе [9].

Поступила в редакцию  
5/V 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12.
2. Н. Н. Бахман. Докл. АН СССР, 1959, 129, 1079.
3. В. Б. Либрович. ПМТФ, 1962, 4.
4. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Докл. АН СССР, 1960, 133, 866.
5. А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, В. Ф. Дубовицкий. ФГВ, 1968, 4, 1.
6. С. А. Цыганов, Н. Н. Бахман. ЖФХ, 1966, 40, 11.
7. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1949, 19, 10.
8. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
9. В. К. Боболев, А. П. Глазкова и др. ПМТФ, 1964, 3.