

## О ТЕМПЕРАТУРНОМ КОЭФФИЦИЕНТЕ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

В. А. Струнин, Г. Б. Манелис

(Черноголовка)

Температурный коэффициент скорости горения легко испаряющихся взрывчатых веществ (модель Беляева — Зельдовича) имеет вид

$$\beta = \frac{\partial \ln u}{\partial T_0} = \frac{E}{2RT_r^2},$$

где  $u$  — скорость горения;  $T_0$  — начальная температура;  $E$  — энергия активации газофазной реакции;  $T_r$  — температура горения. Для большинства веществ наблюдается уменьшение величины  $\beta$  при повышении давления, что связывается с происходящим при этом увеличением эффективной температуры в ведущей зоне горения  $T_r$  [1].

В случае труднолетучих конденсированных ВВ, скорость горения которых определяется кинетикой реакции в конденсированной фазе, а температура в ней ограничена процессом испарения исходного вещества, температурный коэффициент имеет более сложный вид [2]:

$$\beta = \left\{ \frac{E}{2RT_{\Pi}^2} + \frac{L}{RT_{\Pi}^2} (1 - \eta_{\Pi}) \left[ 1 - \frac{z-1}{z} (1 - \eta_{\Pi}) \right] \frac{\partial I_0}{\partial \eta_{\Pi}} \right\} \left\{ 1 + \frac{L}{RT_{\Pi}^2} \frac{Q + Q_c}{c} \times \right. \\ \left. \times (1 - \eta_{\Pi}) \left[ 1 - \frac{z-1}{z} (1 - \eta_{\Pi}) \right] \right\}^{-1}.$$

Это выражение для  $\beta$  получено дифференцированием по  $T_0$  следующих соотношений:

$$u^2 = \frac{A}{T_0} e^{-\frac{E}{RT_{\Pi}}};$$

$$I_0 = \int_0^{\eta_{\Pi}} \frac{c(T_{\Pi} - T_0) - \eta}{f(\eta)} d\eta;$$

$$T_{\Pi} = T_0 + \frac{Q}{c} \eta_{\Pi} - \frac{Q_c}{c} (1 - \eta_{\Pi}) = T_m - \frac{Q + Q_c}{c} (1 - \eta_{\Pi}); \quad (1)$$

$$p = \left( 1 + z \frac{\eta_{\Pi}}{1 - \eta_{\Pi}} \right) B e^{-\frac{L}{RT_{\Pi}}}. \quad (2)$$

Здесь  $T_{\Pi}$  — температура поверхности горения;  $T_m = T_0 + \frac{Q}{c}$  — максимальная температура;  $\eta_{\Pi}$  — доля вещества, разложившегося на поверхности горения;  $Q$  и  $Q_c$  — теплоты разложения и испарения (сублимации);  $c$  — теплоемкость;  $z$  — отношение средних молекулярных весов продуктов испарения и разложения;  $p$  — давление;  $B$  и  $L$  — параметры, характеризующие давление насыщенного пара исходного вещества ( $L = MQ/n$ , где  $n$  — коэффициент, учитывающий диссоциацию при испарении);  $f(\eta)$  — функция, определяющая тип химической реакции.

Для  $Q_c \ll Q$ ,  $z = 1$  и нулевого порядка реакции [ $f(\eta) = 1$ ,  $I_0 = \frac{1}{2} \eta_{\Pi}^2$ ,

$\frac{\partial I_0}{\partial \eta_{\Pi}} = \eta_{\Pi}$ ] получается наиболее простое выражение

$$\beta = \left[ \frac{E}{2RT_{\Pi}^2} + \frac{L}{RT_{\Pi}^2} \cdot \frac{T_m - T_{\Pi}}{T_{\Pi} - T_0} \right] \left[ 1 + \frac{L}{RT_{\Pi}^2} (T_m - T_{\Pi}) \right]^{-1}. \quad (3)$$

В области не слишком высоких давлений, где  $\frac{L}{RT_p^2} (T_m - T_p) \gg 1$ , можно записать

$$\beta \approx \frac{E}{2L} \cdot \frac{1}{T_m - T_p} + \frac{1}{T_p - T_0}. \quad (4)$$

При увеличении внешнего давления, вызывающем рост  $T_p$  согласно (1), (2), первый член в формуле (4) возрастает, а второй — уменьшается. При низких давлениях изменение  $\beta$  определяется в основном вторым членом (уменьшение  $\beta$ ), а при более высоких — первым (увеличение  $\beta$ ). В пределе при  $p \rightarrow \infty$  (при этом  $T_p \rightarrow T_m$ ) из (3) следует

$$\beta \rightarrow \frac{E}{2RT_m^2}.$$

Таким образом, зависимость  $\beta$  от  $p$  в широкой области изменения давления должна выражаться кривой, имеющей минимум.

На рис. 1 и 2 приведена в безразмерном виде зависимость температурного коэффициента от давления, рассчитанная с использованием формулы (6) для различных значений параметров ( $\beta_\delta = \frac{Q}{c} \beta$ ,  $\varepsilon = \frac{cE}{RQ}$ ,  $\kappa = \frac{cL}{RQ}$ ,  $\epsilon_p = \frac{cT_p}{Q}$ ,  $\theta_0 = \frac{cT_0}{Q}$ ). Из рисунков следует, что характер уменьшения температурного коэффициента в области низких давлений слабо зависит от энергии активации разложения  $\varepsilon$  и энергии активации испарения  $\kappa$  (рис. 1), но существенно — от начальной температуры  $\theta_0$  (рис. 2). При высоких давлениях, где происходит рост  $\beta$ , величина температурного коэффициента определяется в основном параметрами  $\varepsilon$  и  $\kappa$ . При увеличении давления зависимость  $\beta$  от  $\theta_0$  изменяется на обратную: если при низких давлениях  $\beta$  растет при увеличении начальной температуры, то при высоких — падает (см. рис. 2). Ширина области давлений, в которой падение  $\beta$  сменяется ростом (ширина «ямы»), уменьшается при увеличении  $\theta_0$  и уменьшении  $\kappa$ . Конечный подъем  $\beta$  (высота «ямы») зависит от  $\varepsilon$  и  $\theta_0$ .

Характер изменения температурного коэффициента скорости горения с давлением в рассматриваемом случае может служить дополнительным критерием справедливости той или иной модели при обсуждении механизма горения конкретных взрывчатых веществ (ВВ). Рассмотрим экспериментальные данные, полученные для перхлората аммония. Согласно [3], температурный коэффициент скорости горения этого вещества, спрессованного из порошка с размером частиц 250—315 мк, уменьшается с  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  1/град при 20 атм до  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  1/град при 80 атм. В опытах [2]  $\beta = 2,5 \cdot 10^{-3}$  1/град при 60 атм (размер ча-

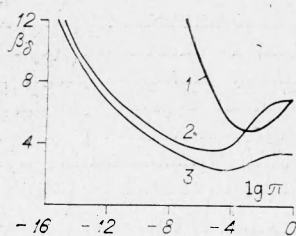


Рис. 1. Зависимость температурного коэффициента от давления в безразмерном виде.

1 —  $\varepsilon=20$ ,  $\kappa=5$ ; 2 —  $\varepsilon=20$ ,  $\kappa=10$ ;  
3 —  $\varepsilon=10$ ,  $\kappa=10$ .

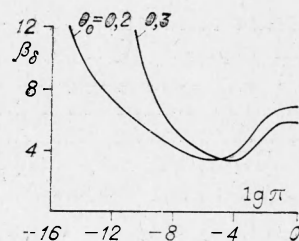


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента от давления в безразмерном виде ( $\varepsilon=20$ ,  $\kappa=10$ ).

стиц перхлората аммония 315—400 мк). В работе [4] было показано, что на величину температурного коэффициента перхлората аммония и характер его изменения с давлением существенное влияние оказывает степень чистоты вещества, в частности примесь ионов калия. Для очень чистых монокристаллов коэффициент  $\beta$  изменяется слабо в области давлений 20—100 атм и составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  1/град. При изучении горения перхлората аммония в широком интервале изменения начальной температуры и давления [5] было установлено, что  $\beta$  уменьшается с ростом давления до 150 атм, а затем при дальнейшем увеличении давления начинает возрастать. В интервале 50—200 атм  $\beta$  изменяется в пределах  $(1-3) \cdot 10^{-3}$  1/град.

Расчет температурного коэффициента скорости горения перхлората аммония проводился при следующих значениях параметров:  $E=32\,000$  кал/моль,  $L=28\,750$  кал/моль,  $Q=300$  кал/г,  $T_m=1300$  К,  $z=2$ ,  $p=10^{7.68} \exp(-57\,500/2RT)$  атм [6]. Было сделано допущение, что затраты тепла на сублимацию перхлората аммония компенсируются теплоприходом из газовой фазы. Полученная кривая показывает, что в соответствии с экспериментом падение  $\beta$  с давлением сменяется ростом при давлении  $\sim 150$  атм. Минимальная расчетная величина  $\beta=2,83 \cdot 10^{-3}$  1/град близка к экспериментальным данным. Это подтверждает справедливость предложенной ранее модели горения перхлората аммония, основанной на представлении о ведущей роли экзотермического разложения вещества в конденсированной фазе и его сублимации [2, 7].

Поступила в редакцию  
25/X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
2. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис и др. ФГВ, 1968, 4, 4, 584.
3. Э. И. Максимов, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 3, 422.
4. T. L. Boggs, D. E. Zurn. Comb. Sci. Techn., 1972, 4, 5, 227.
5. А. П. Глазкова, В. К. Боболев. Докл. АН СССР, 1969, 185, 2, 346.
6. S. H. Inami, W. A. Rosser, H. Wise. J. Phys. Chem., 1963, 5, 1077.
7. G. V. Manelis, V. A. Strunin. Comb. Flame, 1971, 17, 69.

УДК 662.612.63+634.0.43

#### К АНАЛИЗУ ПРОЦЕССА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ПО НАПОЧВЕННОМУ ПОКРОВУ

Э. В. Конев, А. И. Сухинин

(Красноярск)

Напочвенный покров в лесу — это комплекс горючих материалов, из которых самостоятельно могут гореть лишь компоненты с влагосодержанием до 10—12% [1]. Такие компоненты называют проводниками горения [2].