

7. Мержанов А. Г. О роли диспергирования при горении порохов. Докл. АН СССР, 1960, 135, № 6, 1439—1441.
8. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. Госэнергоиздат, М. —Л. 1957.
9. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергия разрыва химических связей. Справочник Изд. АН СССР, 1962.
10. Сербинов А. И. К вопросу об оценке реакционной способности взрывчатых веществ. Докл. АН СССР, 1959, т. 129, № 3, 627—630.
11. Steinberger R. Mechanism of Burning of Nitrate Esters 5. Symp. (Int) Comb., 1954, 205—211.
12. Friedman R., Nugent R., Rumbel K., Scurlock A. Deflagration of Ammonium Perchlorate. 6 Symp. (Int) Comb., 1957, 612.
13. Arden E., Powlings I., Smith W. Observations on the Burning of Ammonium Perchlorate. Comb. and Flame, 1962, v. 1, 21.
14. Galwey A., Jacobs P. The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate At Low Temperature. Proc. Roy. Soc., 1960, A 254, 455.
15. Jacobs P., Kurishy A. The Effect of Additives on the thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate, 8 Symp. (Int) Comb., 1962, 672.

ЗАМЕЧАНИЕ О ВЛИЯНИИ КОНДЕНСИРОВАННОГО ОСТАТКА НА ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Н. Н. Бахман (Москва)

Рассмотрим опытные данные по горению конденсированных систем, для которых в определенном интервале давления p скорость горения u падает с ростом p . У части таких систем горение сопровождается образованием конденсированного остатка. Покажем, что для систем, горящих в газовой фазе, наличие плотного слоя конденсированного остатка может служить причиной падения u с ростом p .

Скорость горения u конденсированных систем обычно монотонно растет с ростом давления p , так что производная

$$v = \frac{\partial \ln u}{\partial \ln p} > 0$$

Однако описано немало систем, для которых в определенном интервале давлений $v = 0$. Значительно реже встречаются системы, для которых в некотором интервале давлений $v < 0$. Случаи, когда $v = 0$, чаще всего связывают с тем, что в этих условиях ведущая реакция идет в конденсированной фазе [1]. Для смесевых систем в некоторых случаях возможно и другое объяснение, связанное с тем, что горение идет в диффузионном режиме [2].

Что касается случаев, когда $v < 0$, то здесь пока имеются лишь отдельные гипотетические объяснения. Автору известно, что А. Д. Марголин теоретически рассмотрел двустадийное горение при наличии сильного взаимодействия между стадиями и пришел к заключению, что при определенном характере этого взаимодействия скорость горения может падать по мере роста p . В работе [3] падение скорости горения в слоевой системе BaO_2 — плексиглас по мере роста p связывается с обратимостью реакции распада окислителя $\text{BaO}_2 \rightleftharpoons \text{BaO} + 0.5\text{O}_2$.

В данной работе рассматривается другой механизм. Обратим внимание на то, что для многих систем, для которых $v < 0$, горение сопровождается образованием большого конденсированного остатка (горение термита $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg}$ [1], горение пикрата калия [4] и др.). Покажем, что при определенных условиях наличие конденсированного остатка может само по себе привести к $v < 0$.

Пусть превращение исходной системы идет в две стадии (их взаимодействие опускаем, полагая его тривиальным; будем считать, что вторая стадия — ведущая и целиком определяет скорость первой стадии). На первой стадии исходная система разлагается с образованием конденсированного остатка (в количестве $1 - \vartheta$ г на 1 г исходной системы) и газовых полупродуктов (в количестве ϑ г на 1 г исходной системы). Последние реагируют во второй стадии.

Рассмотрим случай, когда конденсированный остаток образует плотный слой толщиной x_* (через который прорываются пузырьки или струи газовых полупродуктов), а при $x > x_*$ разрыхляется. Соответственно, при переходе через $x = x_*$ скорость газа падает.

Пусть при некотором давлении зона ведущей реакции расположена вне плотного слоя. При увеличении давления эта зона будет приближаться к свежему веществу. Однако как только она подойдет к плотному слою (при $p = p'$), увеличение скорости реакции в газовой фазе уже не сможет увеличить скорость горения, так как зона реакции не сможет проникнуть в слой конденсированного остатка (там скорость газа выше

скорости горения). Начиная с этого момента (и до тех пор пока давление недостаточно для проникновения горения в слой конденсированного остатка), зависимость $u(p)$ будет определяться зависимостью $x_*(p)$.

Между тем возможны случаи, когда при увеличении давления толщина плотного слоя остатка x_* должна расти. Рассмотрим, например, случай, когда имеется слой вязкой жидкости или слипшихся частиц и когда унос остатка происходит в результате разрыва вязкой пленки при выходе пузырька газа на поверхность. При таком режиме унос остатка пропорционален потоку пузырьков N и квадрату радиуса пузырьков [5]. Чтобы толщина слоя остатка была стационарной, она должна быть не слишком большой — такой, чтобы на длине x_* еще происходило существенное расширение пузырька. Если это условие выполнено, то при случайном уменьшении x_* уменьшается радиус пузырьков, выходящих на поверхность слоя, и скорость уноса остатка становится меньше, чем скорость его образования, так что x_* возвращается к стационарному значению (разумеется, стационарный режим возможен лишь для определенного интервала ϑ).

Посмотрим теперь, как изменится стационарное значение x_* при изменении p . Пусть при $p \leq p'$ (p' — давление, при котором зона реакции «садится» на плотный слой остатка) скорость горения пропорциональна p^ν , где $\nu < 0$. Объемный расход газа через слой остатка пропорционален $p^{\nu-1}$, поэтому при $\nu < 1$ по мере возрастания давления должны уменьшаться N или объем пузырька в данном сечении, а x_* должен соответственно расти (закон возрастания x_* зависит от скорости расширения пузырька внутри слоя). Пока $p < p'$, увеличение x_* не сказывается ни на скорости горения, ни на ее зависимости от давления (если не учитывать изменения коэффициента теплопроводности). Однако при $p > p'$ рост x_* должен привести к снижению скорости горения. По мере дальнейшего повышения давления либо произойдет затухание горения, либо горение проникнет внутрь слоя остатка, т. е. произойдет переход от одного режима горения к другому.

Помимо случаев увеличения x_* с ростом p , максимум на кривой $u(p)$ может наблюдаться и в тех случаях, когда при низких давлениях вообще не образуется плотного конденсированного остатка, а при некотором давлении p_* остаток «садится» и образует плотный слой. Соответственно при $p = p_*$ скорость горения может начать падать с ростом p . Так, если остаток состоит из слабо связанных между собой частиц диаметром d , если горение идет сверху вниз и если сила, действующая на частицу со стороны газа, может быть найдена по формуле Стокса, переход к плотному слою произойдет в тот момент, когда будет выполнено условие:

$$\frac{\rho u}{\rho_2} \frac{\vartheta}{1 - (1 - \vartheta) \rho / \rho_1} \leq \frac{\rho_1 g d^2}{18 \eta_2} \quad (1)$$

где ρ, ρ_1, ρ_2 г/см³ — плотность исходной системы, частиц и газа; g см/сек² — ускорение силы тяжести; η_2 г/смсек — вязкость газа.

Формула (1) позволяет определить p_* . Очевидно, однако, что (1) применима лишь при достаточно малых $Re = \rho_2 v d / \eta_2$ (не более нескольких десятков) и достаточно больших ϑ (пока можно пренебречь взаимодействием частиц).

Представляло бы интерес экспериментально проследить изменение плотности и ширины слоя конденсированного остатка при изменении p для тех систем, у которых в некотором интервале давления $\nu < 0$. Эта задача усложняется тем, что ширина зоны, влияющей на скорость горения, может не превышать десятков микрон. Отметим, что с точки зрения рассмотренных представлений, системы, для которых $\nu < 0$, должны быть чувствительны к воздействиям, влияющим на толщину и плотность конденсированного остатка.

Так, например, вводя в систему добавки, препятствующие образованию слипшегося слоя, или летучие добавки, разрыхляющие слой, или вводя достаточно энергичный обдув поверхности, можно рассчитывать изменить форму кривой $u(p)$.

Поступила 30 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Б е л я е в А. Ф., К о м к о в а Л. Д. Зависимость скорости горения термитов от давления. Ж. физ. хим., 1950, 24, № 11, 1302.
2. П о л и к а р п о в Д. П., Б а х м а н Н. Н. Распространение пламени вдоль поверхности контакта металлов с твердыми окислителями. Инж.-физ. ж., 1962, 5, № 7, 11.
3. Б а х м а н Н. Н. Предельные случаи горения смесевых систем. Докл. АН СССР, 1959, 129, № 5, 1079.
4. Б е л я е в А. Ф. и К о н д р а ш к о в Ю. А. О максимуме скорости горения пикрата калия при изменении давления. Докл. АН СССР, 1960, 131, № 2, 364.
5. Г л е й м В. Г., Ш е л о м о в И. К., Ш и д л о в с к и й Б. Р. О процессах, приводящих к генерации капель при разрыве пузырей на поверхности раздела жидкость — газ. Ж. прикл. хим., 1959, 32, № 1, 218.