

6) для данных зарядов и геометрии камер увеличение начальной температуры пороха во вспомогательной камере улучшает устойчивость режима горения;

7) инжекция и закрутка газов значительно стабилизируют процесс горения;

8) в вихревой камере сгорания возможно устойчивое горение топлива и с параметром $v > 1$.

Обобщение проведенного исследования устойчивости горения при наличии закрутки на случай, когда для инжекции газа используется газогенератор иного принципа действия (применение жидкого или газообразного топлива, аккумулятора давления и т. п.), не представляет принципиальных трудностей.

*НИИ прикладной математики и механики
при Томском государственном университете*

*Поступила в редакцию
27/IV 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. Магер. Ракетная техника, 1961, 8.
2. Ю. А. Гостинцев. Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа, 1969, 4.
3. Б. А. Райзберг, Б. Т. Ерохин, К. П. Самсонов. Основы теории рабочих процессов в ракетных системах на твердом топливе. М., «Машиностроение», 1972.
4. Ю. М. Максимов, Э. И. Максимов. ФГВ, 1972, 8, 4.
5. С. К. Орджоникидзе, А. Д. Марголин и др.—ФГВ, 1971, 7, 4.
6. Б. И. Гончаренко, Б. Т. Ерохин и др.—В сб.: II Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву (авторефераты докладов). Черногоровка, 1969.
7. R. L. Glick. Vortex injection system to control the thrust of solid propellant rocket motors. Пат. США, кл. 60—254, (F 02 к 9/04), № 3543519 (заявл. 2.01.68, опубл. 1.12.70) — Реферат. журнал ВИНТИ «Авиационные и ракетные двигатели», 1971, 7, 7. 124П.
8. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12.
9. Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1963, 1.
10. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1965, 6.
11. Б. В. Новожилов. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М., «Наука», 1973.
12. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 2, 3.
13. В. Н. Виллюнов, А. П. Руднев. ПМТФ, 1972, 6.

ТЕПЛОЙ ВЗРЫВ РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМ С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ РЕАКЦИЯМИ

В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко

В классической теории теплового взрыва обычно рассматриваются реагирующие системы, в которых протекает только одна экзотермическая реакция [1—3]. Реальные же процессы, как правило, характеризуются достаточно сложным химическим механизмом, представляющим совокупность целого ряда как последовательных, так и параллельных стадий. По этой причине результаты, полученные в рамках классической теории теплового взрыва, непосредственно применимы лишь в предельных случаях, когда скорость процесса определяется кинетическими параметрами одной из стадий. В общем же случае наличие нескольких реакций приводит к усложнению закономерностей теплового взрыва [4].

Цель настоящей работы — обобщение результатов теории теплового взрыва на случай одновременного протекания нескольких параллельных несамоускоряющихся экзотермических реакций. При этом для упро-

щения примем, что градиенты концентраций и температуры в реакционном объеме отсутствуют, и температура вещества в начальный момент равна температуре окружающей среды.

1. Будем предполагать, что тепловые эффекты и энергии активации всех реакций велики. При этом условии в невзрывных режимах устанавливается тепловое равновесие, т. е. скорость отвода тепла в окружающую среду становится практически равной скорости реакционного тепловыделения. Время установления теплового равновесия при достаточно больших тепловых эффектах существенно меньше характерных времен химических реакций, и изменением концентраций реагентов к моменту достижения равновесия можно пренебречь (модель реакций нулевого порядка). Критическое условие теплового взрыва в этом предельном случае есть условие касания на диаграмме Семенова прямой теплоотвода и кривой суммарной скорости тепловыделения всех реакций, соответствующей исходным значениям концентраций реагентов (рис. 1).

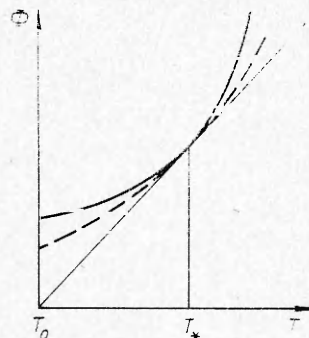


Рис. 1.

В точке касания прямой теплоотвода с кривой суммарной скорости тепловыделения одновременно выполняются уравнения

$$\Phi(T) = \alpha S/V \cdot (T - T_0), \quad (1.1)$$

$$\Phi'(T) = \alpha S/V, \quad (1.2)$$

где T и T_0 — соответственно температура вещества и окружающей среды; S и V — теплоотдающая поверхность и реакционный объем; α — коэффициент теплообмена с окружающей средой; Φ — суммарная скорость тепловыделения всех реакций:

$$\Phi = \sum Q_i \varphi_i k_i e^{-E_i/RT},$$

R — универсальная газовая постоянная; k_i , E_i — соответственно предэкспонент и энергия активации i -й реакции, Q_i — ее тепловой эффект, отнесенный к единице объема вещества; φ_i — кинетическая функция, описывающая зависимость скорости реакции от концентрации реагентов; при исходных значениях концентраций реагентов $\varphi_i = 1$. В дальнейшем соответствующие точке касания значения параметров будем отмечать индексом *.

Введем в рассмотрение эффективную энергию активации, представляя суммарную скорость тепловыделения при любой температуре в форме закона Аррениуса

$$\Phi(T) \equiv \sum Q_i k_i e^{-E_i/RT} = Qk e^{-E/RT}, \quad (1.3)$$

где эффективная энергия активации E , определяемая соотношением

$$E = RT^2 \cdot d/dT \cdot \ln \Phi(T), \quad (1.4)$$

и комплекс Qk , объединяющий тепловые эффекты и кинетические параметры всех реакций, являются функциями температуры. Графически это означает, что для каждой точки кривой $\Phi(T)$ подбирается аррениусовский экспонент, касающийся ее в этой же точке. Экспонент, касающийся кривой $\Phi(T)$ при $T = T_*$, изображен на рис. 1 штриховой кривой.

Из выполняющихся в точке касания уравнений (1.1) и (1.2) и определения эффективной энергии активации (1.4) следует, что темпера-

тура T_* и соответствующее ей значение эффективной энергии активации E_* связаны между собой соотношением

$$\frac{E_*}{RT_*^2} \cdot (T_* - T_0) = 1. \quad (1.5)$$

Величина E_* есть некоторое среднее значение энергий активации реакций, а именно:

$$E_* = \sum \chi_i E_i, \quad (1.6)$$

где

$$\chi_i = Q_i k_i e^{-E_i/RT_*} / \sum Q_i k_i e^{-E_i/RT_*} \quad (1.7)$$

— доля, которую составляет тепловыделение i -й реакции в суммарной скорости тепловыделения всех реакций при критической температуре T_* , $\sum \chi_i = 1$. Если энергии активации реакций E_i велики, то и эффективная энергия активации E_* также будет большой.

При $RT_0/E_* \ll 1$ в невзрывных режимах разогревы системы малы по сравнению с абсолютным значением температуры окружающей среды. В этом случае из (1.5) для наибольшего — предвзрывного — разогрева следует

$$T_* - T_0 \simeq \frac{RT_0^2}{E_*}. \quad (1.8)$$

Используя введенные эффективные величины, из условия касания получаем критическое условие теплового взрыва

$$\alpha = \frac{E_*}{RT_0^2} \frac{Q_* k_*}{\alpha S/V} \cdot e^{-E_*/RT_0} - \frac{1}{e}. \quad (1.9)$$

Таким образом, при одновременном протекании нескольких параллельных несамоускоряющихся реакций критическое условие теплового взрыва может быть представлено в таком же виде, как и в классической стационарной теории Н. Н. Семенова [1], а нахождение критического значения коэффициента теплообмена формально сводится к предварительному вычислению эффективных величин E_* и $Q_* k_*$. Из (1.6) и (1.5) вытекает трансцендентное уравнение, которое при $RT_0/E_* \ll 1$ принимает вид

$$E_* = \frac{\sum E_i Q_i k_i e^{-E_i/RT_0} e^{E_i/E_*}}{\sum Q_i k_i e^{-E_i/RT_0} e^{E_i/E_*}}$$

В этом же приближении для комплекса $Q_* k_*$ из определения (1.3) имеем

$$Q_* k_* e^{-E_*/RT_0} = \sum Q_i k_i e^{-E_i/RT_0} e^{(E_i - E_*)/E_*}$$

2. При обработке экспериментальных данных зависимость критического значения коэффициента теплообмена α_c от температуры окружающей среды T_0 обычно представляют графически в координатах $1/T_0$, $\ln(\alpha_* T_0^2 S/V)$. В этих координатах зависимость α_c от T_0 в случае одной реакции представляет собой прямую, наклон которой определяется лишь энергией активации реакции. При наличии же нескольких параллельных несамоускоряющихся реакций наклон графика этой зависимости будет определяться соответствующими значениями E_* .

Действительно, из (1.1) следует

$$\frac{d}{dT_0} \ln \left(\alpha_* \frac{S}{V} T_0^2 \right) = \frac{1}{T_* - T_0} + \frac{2}{T_0} - \left[\frac{1}{T_* - T_0} - \frac{d}{dT_*} \ln \Phi(T_*) \right] \cdot \frac{dT_*}{dT_0}$$

Согласно (1.4) и (1.5), выражение, стоящее в квадратных скобках,

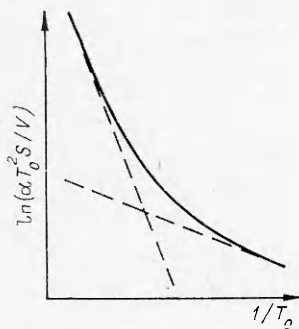


Рис. 2.

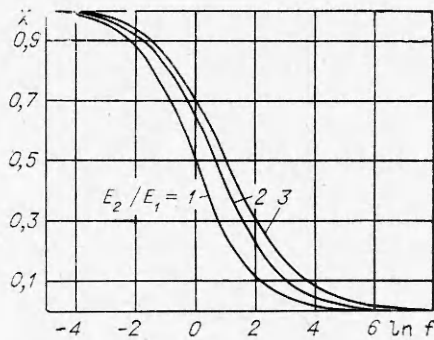


Рис. 3.

равно нулю, и, используя соотношение (1.5), после простых преобразований получаем

$$\frac{d \ln(\alpha_* T_0^2 S/V)}{d(1/T_0)} = -\frac{E_*}{R} + (T_* - T_0).$$

Второе слагаемое в этом выражении мало по сравнению с первым, и им можно пренебречь.

В предельных случаях очень высоких и очень низких температур одна из реакций, обладающая соответственно наибольшей или наименьшей энергией активации, начинает играть преобладающую роль, и эффективная энергия активации становится равной этим предельным значениям.

Указанное изменение эффективной энергии активации приводит к характерному искривлению графика зависимости критического значения коэффициента теплообмена от температуры окружающей среды (рис. 2). Оценим ширину переходной области, определив ее как температурный интервал, в котором происходит изменение величины

$$\varepsilon = (E_* - E_{\min}) / (E_{\max} - E_{\min})$$

от $\varepsilon = 0,1$ до $\varepsilon = 0,9$.

В случае двух параллельных реакций величина ε совпадает с долей χ , которую составляет в суммарной скорости тепловыделения при критической температуре тепловыделение реакции, имеющей большую энергию активации. Зависимость этой величины от отношения f скоростей тепловыделения реакций при температуре окружающей среды,

$$\ln f = \ln(Q_1 k_1 / Q_2 k_2) + (E_2 - E_1) / RT_0, \quad E_2 \geq E_1,$$

представлена на рис. 3. Используя эти данные и полагая $E_1 = 20$ ккал/моль, $E_2 = 40$ ккал/моль, получим, что ширина переходной области равна 70° , если за начало перехода принять температуру 350°K , и 50° , если за начало принять 300K . При $E_1 = 20$ ккал/моль и $E_2 = 60$ ккал/моль получаем соответственно 35° и 26° .

Проведенные оценки показывают, что при разумных значениях параметров переход осуществляется в сравнительно узком интервале температур, и показанное на рис. 2 искривление графика зависимости критического значения коэффициента теплообмена от температуры окружающей среды вполне может быть обнаружено экспериментально.

3. Для анализа зависимости периода индукции теплового взрыва от степени удаления от предела воспламенения рассмотрим нестационарное уравнение теплового баланса

$$c\rho \frac{dT}{dt} = \sum Q_i \varphi_i k_{ie}^{-E_i/RT} - \alpha \frac{S}{V} (T - T_0),$$

где c и ρ — соответственно теплоемкость и плотность вещества; t — время.

Выберем в качестве масштаба времени адиабатический период индукции теплового взрыва при протекании одной реакции, скорость тепловыделения которой описывалась бы аррениусовским экспонентом, соответствующим найденным значениям E_* и Q_*k_* (штриховая кривая на рис. 1), а степень удаления от предела воспламенения охарактеризуем величиной $y = (\alpha_* - \alpha) / \alpha_*$; на пределе воспламенения $y = 0$, а в адиабатическом случае $y = 1$.

Пренебрегая выгоранием вещества за период индукции теплового взрыва, т. е. полагая $\varphi_i = 1$, после приведения к безразмерному виду при $RT_0/E_* \ll 1$ для вычисления периода индукции t_i имеем

$$\tau_i = \frac{1}{e} \int_0^{\infty} \frac{d\theta}{\sum \chi_i \exp \left[\frac{E_i}{E_*} \cdot (\theta - \theta_*) \right] - (1 - y) \theta}, \quad (3.1)$$

где $\theta = \frac{E_*}{RT_0} \cdot (T - T_0)$ — безразмерная температура; $\theta_* = \frac{E_*}{RT_*} \cdot (T_* - T_0) \simeq 1$;

$\tau_i = t_i \frac{E_*}{RT_0} \cdot \frac{Q_* k_*}{c \rho T_0} \cdot e^{-E_*/RT_0} = \frac{t_i}{e} \cdot \frac{\alpha_* S}{c \rho \cdot V}$ — безразмерный период индукции теплового взрыва.

Вблизи предела воспламенения, когда основной вклад в величину периода индукции вносит время прохождения системой участка, на котором суммарная скорость тепловыделения и скорость тепловода близки, при вычислении периода индукции в знаменателе подынтегрального выражения можно ограничиться величинами второго порядка малости относительно разности $\omega = \theta - \theta_*$. В этом случае из (3.1) следует

$$\tau_i \simeq \frac{1}{e} \int_{-1}^{\infty} \frac{d\omega}{(1 + \omega) y + \frac{1}{2} (\omega E_a/E_*)^2}, \quad E_a^2 = \sum \chi_i E_i^2 \geq E_*^2. \quad (3.2)$$

Применяя предложенный Д. А. Франк-Каменецким [2] метод оценки интеграла такого типа, после соответствующих выкладок получаем

$$\tau_i \simeq \pi \sqrt{2} / e \cdot E_* / E_a \cdot 1 / \sqrt{y}, \quad (3.3)$$

т. е. вблизи предела воспламенения период индукции в случае нескольких параллельных реакций отличается от периода индукции в случае одной реакции на величину E_*/E_a . Введенная здесь величина E_a определяет степень отклонения кривой суммарной скорости тепловыделения от касающегося ее при критической температуре аррениусовского экспонента по мере удаления от точки касания

$$\sum \chi_i \exp \left(\frac{E_i}{E_*} \omega \right) - \exp(\omega) \approx \left(\frac{E_a^2}{E_*^2} - 1 \right) \cdot \frac{\omega^2}{2}.$$

Поскольку кривая суммарной скорости лежит выше аррениусовского экспонента (см. рис. 1), безразмерный период индукции теплового взрыва системы с несколькими параллельными реакциями меньше, чем в случае одной реакции. Отношение E_a/E_* равно единице только тогда, когда скорость тепловыделения описывается аррениусовским экспонентом, в противном случае $E_a > E_*$.

Расчеты по выражению (3.1) показывают, что в адиабатических условиях ($y = 1$) период индукции в случае двух параллельных реакций отличается от адиабатического периода индукции в случае одной реакции тем больше, чем больше кривая суммарной скорости тепловыделе-

ния отличается от аррениусовского экспонента (сплошные кривые на рис. 4). В предельных случаях $\chi=0$ и $\chi=1$, когда суммарная скорость тепловыделения описывается аррениусовским экспонентом (скорость тепловыделения определяется одной реакцией), $\tau_a=1$ [2, 5].

Исходя из (3.3), можно предположить, что и в адиабатическом режиме период индукции в случае нескольких параллельных реакций отличается от единицы также на множитель E_*/E_a , т. е.

$$\tau_a \approx E_*/E_a. \quad (3.4)$$

Как показывают расчеты (штриховые кривые на рис. 4), погрешность (3.4) в случае двух параллельных реакций при $E_2/E_1=3$ не превышает 2,8%, а при $E_2/E_1=2$ меньше 0,8% (на рис. 4 вместо E_1 ошибочно написано E_3).

Из изложенного выше следует, что приближенное значение безразмерного периода индукции при нескольких параллельных реакциях и любом удалении от предела воспламенения¹ можно получить умножением соответствующего значения периода индукции в случае одной реакции на коэффициент E_*/E_a . Допускаемая при этом погрешность максимальна для адиабатического периода индукции и стремится к нулю по мере приближения к пределу воспламенения.

4. Проведенный выше анализ критического условия теплового взрыва предполагает отсутствие выгорания вещества к моменту установления теплового равновесия, что справедливо при достаточно больших значениях тепловых эффектов и энергий активации. С уменьшением этих величин изменение концентраций реагентов становится существенным, и критическим является значение коэффициента теплообмена

$$\alpha = (1-y)\alpha_*,$$

меньшее, чем найденное в стационарном приближении (α_*).

В случае одной реакции поправка на выгорание y совпадает с изменением кинетической функции за время достижения критического состояния [2], $y = \Delta\varphi$. В случае же нескольких параллельных реакций, считая, что отклонение температуры в точке касания от найденного в стационарном приближении значения мало, из выполняющихся в точке касания уравнений с точностью до членов второго порядка малости получаем

$$y = \sum_i \chi_i \Delta\varphi_i. \quad (4.1)$$

Если скорость i -й реакции пропорциональна концентрации ν -го реагента в степени $m_{i\nu}$ ($\varphi_i = \prod_{\nu} C_{\nu}^{m_{i\nu}}$), то при малых изменениях относительных концентраций реагентов соответствующее им изменение кинетической функции есть

$$\Delta\varphi_i \approx \sum_{\nu} m_{i\nu} \Delta C_{\nu}. \quad (4.2)$$

Скорость изменения относительной концентрации ν -го компонента описывается кинетическим уравнением

$$\frac{dC_{\nu}}{dt} = - \sum_i \sigma_{\nu i} \varphi_i k_i e^{-E_i/RT},$$

¹ Эмпирическая формула, описывающая зависимость периода индукции от степени удаления от предела воспламенения в случае одной реакции, предложена в работе [5].

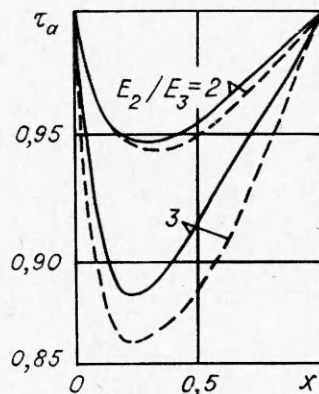


Рис. 4.

где коэффициенты σ_{vi} определяются стехиометрическими коэффициентами реакций и начальными концентрациями реагентов.

Так как по мере приближения системы к критическому состоянию скорость изменения температуры уменьшается, то значительную часть времени t , за которое система достигает критического состояния, температура ее близка к критической. Предполагая изменения относительных концентраций реагентов за время достижения критического состояния малыми, оценим их в виде

$$\Delta C_v \approx t \sum_i \sigma_{vi} k_i e^{-E_i/RT}. \quad (4.3)$$

Время t , за которое система достигает критического состояния, следуя Д. А. Франк-Каменецкому [2], оценим, исходя из соотношения (3.3),

$$t = \frac{\pi \sqrt{2}}{\sqrt{y}} \cdot \frac{RT_0}{E_a} \cdot \frac{c\rho T_0}{Q_* k_*} \cdot e^{E_*/RT_*}. \quad (4.4)$$

Объединяя соотношения (4.1) — (4.4), для величины поправки на выгорание по аналогии со случаем одной реакции [2] имеем

$$y = Ag^{2/3}, \quad (4.5)$$

где

$$g = \frac{RT_0}{E_a} \cdot \frac{c\rho T_0}{Q_* k_*} \cdot e^{E_*/RT_*} \sum_{j,v,i} \chi_j m_{jv} \sigma_{vi} k_i \cdot e^{-E_i/RT_*}. \quad (4.6)$$

Полагая $\gamma_i = RT_0/E_i \cdot c\rho T_0/Q_i$ и используя соотношение (1.7), выражение (4.6) можно также представить в виде

$$g = \sum_{j,v,i} \chi_j m_{jv} \sigma_{vi} \frac{E_i}{E_a} \cdot \gamma_i \chi_i. \quad (4.7)$$

В случае одной реакции эти выражения сводятся к $g = m\gamma$. При одновременном протекании двух параллельных реакций, в которых независимо друг от друга расходуются два различных исходных компонента

$$\frac{dC_i}{dt} = C_i^{m_i} k_i e^{-E_i/RT} \quad (i = 1, 2),$$

выражение (4.7) принимает вид

$$g = \frac{m_1 E_1 \gamma_1 \chi_1^2 + m_2 E_2 \gamma_2 \chi_2^2}{\sqrt{\chi_1 E_1^2 + \chi_2 E_2^2}}. \quad (4.8)$$

Если в двух реакциях расходуются одно и то же исходное вещество

$$\frac{dC}{dt} = -C^{m_1} k_1 e^{-E_1/RT} - C^{m_2} k_2 e^{-E_2/RT},$$

выражение (4.7) запишется

$$g = \frac{(m_1 \gamma_1 + m_2 \gamma_2) (\gamma_1 E_1 \chi_1 + \gamma_2 E_2 \chi_2)}{\sqrt{\chi_1 E_1^2 + \chi_2 E_2^2}}. \quad (4.9)$$

Зависимость поправки на выгорание от механизма и параметров реакций определяется в основном величиной g , в то время как множитель A в формуле (4.5) слабо зависит от этих характеристик. Из рис. 5, где приведена зависимость $A(g)$ для реакции первого порядка ($g \equiv \gamma$), найденная в результате численного интегрирования нестационарных уравнений теории теплового взрыва, следует, что изменение величины g даже на три порядка сопровождается изменением A всего лишь на 27%. Численные значения A удовлетворительно согласуются с $A = \sqrt[3]{2\pi^2} \approx 2,703$, вытекающим из проведенных при выводе формулы (4.5) выкладок.

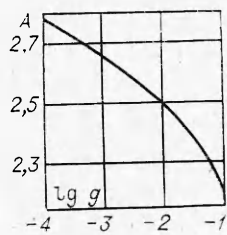


Рис. 5.

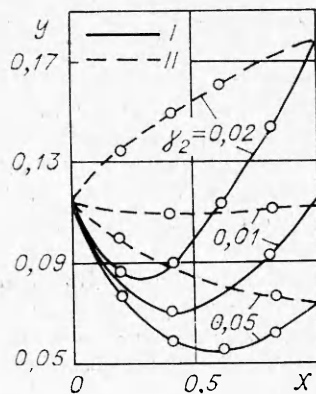


Рис. 6.

На рис. 6 сравниваются значения поправки на выгорание в случае двух параллельных реакций (*I* — зависимые, *II* — независимые), рассчитанные по выражениям (4.5), (4.8), (4.9) с учетом зависимости $A(g)$ (см. рис. 5) (кривые) с результатами, полученными при численном решении нестационарных уравнений теории теплового взрыва (изображены точками). Расчеты выполнены при $E_2/E_1=2$, $\gamma_1=0,01$. Совпадение результатов свидетельствует о правильности использованного метода оценки поправки на выгорание.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
27/1 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
3. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. химии, 1966, 35, 4, 656.
4. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. Докл. АН СССР, 1975, 224, 1, 116.
5. О. М. Годес. ЖФХ, 1933, 4, 1, 71.
6. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская и др. ПМТФ, 1964, 3, 118.

ПРЕДЕЛЫ ДЕТОНАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ РАСТВОРОВ

Б. Н. Кондриков, В. М. Райкова

Предельные условия распространения детонации в смесях жидких взрывчатых веществ с невзрывчатыми растворителями впервые обстоятельно изучались в работе [1]. В ней были определены критические диаметры детонации $d_{кр}$ растворов жидких нитроэфиров (особенно детально исследовался нитрогликоль) в ряде органических веществ и обнаружено, что галоидсодержащие растворители влияют на $d_{кр}$ гораздо слабее, чем безгалогенные. Так, чтобы увеличить $d_{кр}$ нитрогликоля вдвое, нужно добавить к нему 50—60% хлороформа или бромформа и только 15—16% метанола или ацетона.

В работе [2] исследованы условия детонации растворов на основе метилнитрата. Было установлено, что в стеклянных трубках диаметром