

личных условиях, позволяет установить, что для достоверности результатов необходимо соблюдение критериев: $d/d_k \gg 1$, $L/d_k \gg 1$, $L/l_b \gg 1$. В более бедных смесях D и скорость ее роста (с повышением p_0) при прочих равных условиях заметно ниже, чем в более активных (см. рис. 3), что, вероятно, является следствием влияния потерь на тепловыделение и химическую кинетику в зоне реакции. Минимум $D^*(p_0^*)$ для каждой из кривой 2—6 на рис. 3 соответствует предельным значениям D . Несмотря на то, что $D^* > u_n$, величину p_0^* можно оценить по критерию Пекле ($Pe = 65$), как это, сделано, например, в [1, 9, 10]. Механизмы сгорания в режимах I и III обсуждались в [3—5, 9—11]. В режиме II пламя распространяется по турбулентному механизму, из-за высокой скорости фильтрации поток газа в волне турбулизован сильнее, чем в режиме I, и перед воспламенением имеет место заметное сжатие газа.

В данных экспериментах при изменении p_0 в водородно-кислородных смесях обнаружены скачкообразные переходы с режимов низкоскоростного горения I при $1 \leq D \leq 10$ м/с на режимы II быстрого горения ($D \approx 10^2$ м/с) с четко обозначенной областью существования. В смесях $C_2H_2 +$ воздух возможны режимы II без явно выраженной по p_0 нижней границы — переход на эти режимы с I осуществляется плавно с повышением p_0 . Наличие обособленного и явно выделенного режима быстрого горения в водородно-кислородных смесях объясняется, по-видимому, особенностями химической кинетики для этих смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Розловский. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980.
2. И. И. Стрижевский, В. Ф. Заказнов. Промышленные огнепреградители. М.: Химия, 1966.
3. В. С. Бабкин, В. А. Бунев, А. А. Коржавин.— В кн.: Горение газов и натуральных топлив. Черноголовка, 1980.
4. А. А. Коржавин, В. А. Бунев и др. ФГВ, 1982, 18, 6, 20.
5. В. С. Бабкин, В. А. Бунев и др. ФГВ, 1985, 21, 5, 17.
6. Г. М. Мамонтов, В. В. Митрофанов, В. А. Субботин.— В кн.: Детонация. Черноголовка, 1980.
7. О. Е. Попов, С. М. Когарко, В. А. Фотеенков. Докл. АН СССР, 1974, 219, 3, 592.
8. С. W. Kauffman, Yan Chuanjun, J. A. Nicholls. XIX Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1982.
9. Г. А. Лямин, А. В. Пинаев.— В кн.: Динамика сплошной среды. Вып. 68. Новосибирск, 1984.
10. Г. А. Лямин, А. В. Пинаев. Докл. АН СССР, 1985, 283, 6, 1351.
11. Г. А. Лямин, А. В. Пинаев. ФГВ, 1986, 22, 5, 64.

Поступила в редакцию 27/VI 1986,
после доработки — 13/X 1986

ВЕРХНИЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ПРЕДЕЛ ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ Mg — ПММА — NaNO₃

М. М. Арш, Н. Н. Бахман, А. В. Корнилов,
А. М. Коробков, Е. М. Кривуца, И. Н. Лобанов
(Москва)

В работе [1] изучен верхний концентрационный предел (ВКП) горения смесей ПХА + ПММА и ПХА + полистирол при различной дисперсности окислителя и различном давлении. В данной работе проведены аналогичные опыты с модельной системой $C \cdot Mg + (100 - C) (NaNO_3 + \text{ПММА}, \alpha = 1)$. Варьировались процентное содержание C и дисперсность магния и давление.

Опыты проведены с прессованными ($p_{\text{пресс}} = 3000$ атм) образцами диаметром 10 мм. Относительная плотность образцов $\delta = \rho/\rho_{\text{max}}$ была

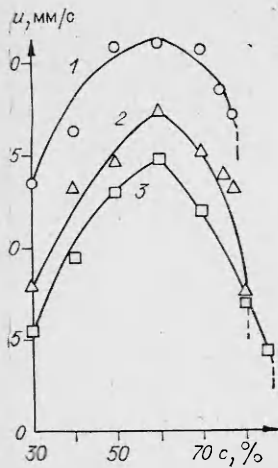


рис. 1. Зависимость скорости горения состава в $C \cdot Mg + (100 - C) \cdot (NaNO_3 + ПММА)$, $\alpha = 1$ от массового содержания магния при $p = 20$ атм.
1 — МПФ-4; 2 — МПФ-3; 3 — МПФ-1.

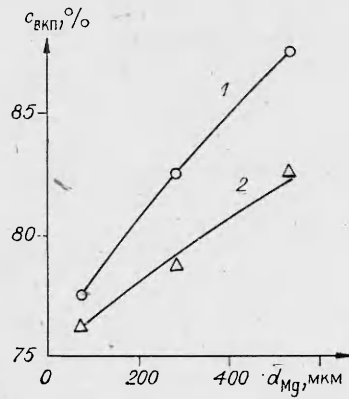


рис. 2. Зависимость концентрации магния на верхнем концентрационном пределе горения $C_{вкп}$ от среднего размера частиц магния d .
 p , атм: 1 — 40, 2 — 20.

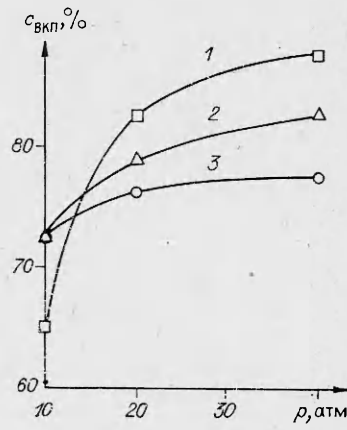


рис. 3. Зависимость концентрации магния на ВКП от давления.
1 — МПФ-1; 2 — МПФ-3; 3 — МПФ-4.

тем выше, чем меньше процент магния и чем больше размер его частиц d :

C , %	30	50	70	85
δ , $d \approx 70$ мкм	0,93—0,94	0,91—0,92	0,90—0,91	0,87—0,88
δ , $d \approx 530$ мкм	0,97—0,98	0,95—0,96	0,94—0,95	0,92—0,93

Образцы бронировались составом смола ЭД-20 + TiO_2 (наполнитель) и сжигались на лабораторной установке в азоте при $p \leq 40$ атм. В качестве воспламенительного состава применялась система ПХА + Al + Mg с плотностью, близкой к насыщенной. При приближении к ВКП использовался также переходной состав, состоявший из тех же компонентов, что и основной, но с меньшим избытком магния. Время горения образца τ измерялось пьезокварцевым датчиком давления, затем рассчитывалась средняя скорость горения $u = h/\tau$, где h — высота образца.

Зависимость скорости горения от массового содержания магния $u(C)$ имела канонический вид (рис. 1): при оптимальном значении $C_{u_{max}}$ скорость горения была максимальной, а при отклонении от $C_{u_{max}}$ она падала, и при достаточно большом $C = C_{вкп}$ горение затухало, т. е. наблюдался верхний концентрационный предел горения по содержанию магния.

В данной работе использовалось следующее определение ВКП:

$$C_{вкп} = (C_0 + C_{100})/2,$$

где C_0 — концентрация рассматриваемого компонента, при которой уже не горит ни один из взятых для испытания образцов; C_{100} — концентрация, при которой еще сгорают все образцы.

Из табл. 1 следует, что для изученных в данной работе смесей $C_{вкп} = 65 \div 87,5\%$, т. е. в наиболее благоприятных условиях может гореть состав, содержащий $\sim 90\%$ магния. В табл. 1 приведены также значения стехиометрического коэффициента α_0 (α элементное) [2]:

$$\alpha_0 = \frac{\left| \sum_i \frac{m_i}{\mu_i} \sum_k n_{ik} B_{jk}^- \right|}{\sum_i \frac{m_i}{\mu_i} \sum_l n_{il} B_{il}^+},$$

Таблица 1

Марка Mg	p , атм	C_{100}° , %	C_0 , %	$C_{\text{ВКП}}$, %	$(\alpha_0)_{\text{ВКП}}$	$u_{\text{ВКП}}$, мм/с	$\dot{m}_{\text{ВКП}}$, г/(см ² ·с)
МПФ-1	10	60	70	65	0,297	6,3	1,08
	20	80	85	82,5	0,143	4,3	0,70
	40	85	90	87,5	0,101	8,2	1,34
МПФ-3	10	70	75	72,5	0,229	5,5	0,94
	20	77,5	80	78,8	0,174	7,5	1,26
	40	80	85	82,5	0,143	10,8	1,79
МПФ-4	10	70	75	72,5	0,229	6,8	1,09
	20	75	77,5	76,2	0,197	17,2	2,73
	40	75	80	77,5	0,185	24,2	4,07

где m_i , μ_i — массовая доля и молекулярная масса i -го компонента; B_{ik}^- ; B_{il}^+ ; n_{ik} ; n_{il} — валентность и число электроотрицательных и электроположительных атомов в молекуле i -го компонента.

Из сравнения значений $(\alpha_0)_{\text{ВКП}}$, приведенных в табл. 1 и полученных для состава ПХА + ПММА [1], следует, что для изученных в данной работе магнийсодержащих составов $(\alpha_0)_{\text{ВКП}}$ значительно меньше (т. е. магнийсодержащая система может содержать гораздо больше горючего). Этот результат естественно связать прежде всего с более высокой восстановительной активностью магния по сравнению с ПММА.

Из табл. 1 и рис. 2 следует, что с увеличением среднего размера частиц магния величина $C_{\text{ВКП}}$ растет (т. е. чем крупнее порошок магния, тем больше его может содержаться в составе, который еще способен устойчиво гореть)¹. Смысл этого эффекта можно понять, основываясь на представлениях о зоне, влияющей на скорость горения [3]: чем крупнее порошок магния, тем меньшая его доля успеет прореагировать в зоне влияния и тем выше может быть формальный избыток горючего в исходном составе.

Из табл. 1 и рис. 3 видно, что $C_{\text{ВКП}}$ растет с увеличением давления (т. е. чем выше давление, тем больше магния может содержать состав, еще способный к горению). Этот эффект также можно объяснить, исходя из представлений о зоне влияния. Дело в том, что с ростом давления — и с соответственным ростом скорости горения — ширина зоны влияния l уменьшается. Между тем, чем меньше l , тем меньшая доля избыточного компонента успевает прореагировать в пределах зоны влияния.

В табл. 1 приведены значения линейной и массовой скорости горения на верхнем концентрационном пределе. Для изученных составов при $p = 10 \div 40$ атм $u_{\text{ВКП}} = 5 \div 25$ мм/с, а $\dot{m}_{\text{ВКП}} = 1 \div 4$ г/(см²·с). При этом $u_{\text{ВКП}}$ и $\dot{m}_{\text{ВКП}}$ имеют тенденцию к росту по мере повышения давления и уменьшения размера частиц магния (табл. 2). Однако при $p = 10$ атм значения $u_{\text{ВКП}}$ и $\dot{m}_{\text{ВКП}}$ практически не зависели от дисперсности магния.

Таблица 2

Марка Mg	d , мкм	$u_{\text{ВКП}}$, мм/с	$\dot{m}_{\text{ВКП}}$, г/(см ² ·с)
МПФ-1	530	8,2	1,34
МПФ-3	280	10,8	1,79
МПФ-4	70	24,2	4,07

Примечание. $p = 40$ атм.

¹ Исключение составляют данные при $p = 10$ атм, где $(C_{\text{МПФ-1}})_{\text{ВКП}} < (C_{\text{МПФ-4}})_{\text{ВКП}}$. Вероятно, при $p = 10$ атм состав с МПФ-1 близок к пределу горения по давлению, что в свою очередь приводит к сужению концентрационных пределов. Этот вопрос нуждается в дальнейшем исследовании.

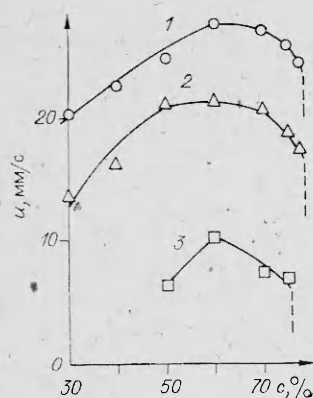


Рис. 4. Зависимость скорости горения состава с МПФ-4 от концентрации МПФ-4, p , атм: 1 — 40, 2 — 20, 3 — 10.

Таблица 3

C , %	$u_{МПФ-1}/u_{МПФ-4}$ при p , атм		$u_{40\text{атм}}/u_{20\text{атм}}$ для магния марки	
	20	40	МПФ-1	МПФ-4
30	2,45	1,82	—	1,50
40	1,72	1,34	1,77	1,38
50	1,61	1,22	1,56	1,19
60	1,42	1,27	1,47	1,31
70	1,72	1,33	1,69	1,31
75	—	—	—	1,39
77,5	—	—	—	1,41
80	—	—	1,63	—
85	—	—	1,91	—

Отметим, что в [1] $u_{ВКП}$ и $\dot{m}_{ВКП}$ для состава ПХА + ПММА при $p = 10 \div 40$ атм были существенно ниже ($u_{ВКП} = 1,3 \div 3,8$ мм/с и $\dot{m}_{ВКП} = 0,19 \div 0,62$ г/(см² · с)). Таким образом, критическая скорость горения исследуемого состава примерно в 5 раз выше, чем для системы ПХА + ПММА. Причины столь высоких критических скоростей горения изученных магнийсодержащих составов нуждаются в дальнейшем исследовании.

Помимо основного для данной работы вопроса — о верхнем концентрационном пределе горения — представляет интерес более подробно рассмотреть форму кривой $u(C)$. Отметим прежде всего, что в данной работе для всех изученных порошков магния при всех изученных давлениях максимум скорости горения на кривой $u(C)$ лежал при содержании магния $C_{u_{\max}} \approx 60 \pm 5\%$ (см. рис. 1 и 4). Между тем из [3] следует, что $C_{u_{\max}}$ обычно в той или иной мере возрастает при увеличении размера частиц рассматриваемого компонента. Возможно, что при более высокой точности определения $C_{u_{\max}}$ этот эффект был бы обнаружен. Значению $C_{u_{\max}} = 60\%$ соответствует $\alpha_s = 0,343$, т. е. для рассматриваемых составов максимум скорости горения достигается при значительном (тройном) избытке горючего.

Из рис. 1, 4 видно также, что влияние дисперсности магния и давления на скорость горения было традиционным: чем мельче порошок магния и чем выше давление, тем быстрее горели составы. При этом нужно отметить, что вблизи $C \approx 60\%$, т. е. вблизи максимума скорости горения, влияние дисперсности магния и давления было относительно слабым, а при отклонении от $C_{u_{\max}}$ оно усиливалось. Так, для отношений $u_{МПФ-4}/u_{МПФ-1}$ (которое характеризует влияние дисперсности магния) и $u_{40\text{ атм}}/u_{20\text{ атм}}$ (которое характеризует влияние давления) получены значения, приведенные в табл. 3. Видно, что чем выше уровень скорости горения за счет оптимизации процента магния, тем слабее скорость горения зависит от дисперсности Mg и давления.

Крутизну кривой $u(C)$, т. е. степень снижения скорости горения при отклонении состава смеси от $C_{u_{\max}}$, можно охарактеризовать с помощью отношения u/u_{\max} : чем круче падает кривая $u(C)$, тем меньше u/u_{\max} при данном $C/C_{u_{\max}}$ [3]. Величина u/u_{\max} зависит от давления и дисперсности компонентов.

Для изученных в данной работе составов оказалось (табл. 4), что чем выше давление, тем слабее падает скорость горения при отклонении от $C_{u_{\max}}$ (т. е. чем выше давление, тем более пологой становится кривая $u(C)$). Смысл этого результата объясняется соображениями, которые изложены выше и касаются причин роста $C_{ВКП}$ с увеличением давления.

Т а б л и ц а 4

C, %	(u/u _{max})МПФ-1 при p, атм		(u/u _{max})20 атм			$\left(\frac{u/u_{\max}}{u_{\max}}\right)_{20\text{атм}} \cdot 10, \frac{\text{с}}{\text{мм}}$		
	20	40	МПФ-4	МПФ-3	МПФ-1	МПФ-4	МПФ-3	МПФ-1
30	0,37	0,51	0,64	0,45	0,37	0,30	0,26	0,25
40	0,64	0,77	0,78	0,76	0,64	0,37	0,44	0,43
50	0,88	0,94	0,995	0,84	0,88	0,47	0,49	0,59
60	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,48	0,58	0,68
70	0,81	0,94	0,98	0,88	0,81	0,47	0,51	0,55
75	—	—	0,88	0,80	—	0,42	0,46	—
77,5	—	—	0,82	0,75	—	0,39	0,43	—
80	0,47	0,53	—	0,43	0,47	—	0,25	0,32
85	0,29	0,38	—	—	0,29	—	—	0,20

Отметим, что рост u/u_{\max} по мере увеличения давления наблюдался и для ряда систем с достаточно большим избытком органических горючих [4]. Так, для мелкодисперсной смеси ПХА + уротропин при $\alpha = 0,4$ получено:

p, атм	5	10	40	100
u/u_{\max}	0,46	0,46	0,54	0,62

Однако зависимость u/u_{\max} от дисперсности магния для изученных магнийсодержащих составов оказалась весьма парадоксальной. Согласно [3, 4], для систем с органическими горючими кривые $u(C)$ для крупнодисперсных составов более пологие, чем для мелкодисперсных. Соответственно при заданном $C/C_{u_{\max}}$ величина u/u_{\max} для крупнодисперсных составов больше, чем для мелкодисперсных.

Напротив, для магнийсодержащих смесей, изученных в данной работе, более пологими оказались кривые $u(C)$ для мелкодисперсных составов². Соответственно отношение u/u_{\max} не растет, а падает при переходе от составов с МПФ-4 к составам с МПФ-1 (см. табл. 4). Таким образом, зависимость $u/u_{\max} = f(d)$ для рассмотренных смесей не согласуется с литературными данными для составов с органическими горючими. Более того, для магнийсодержащих составов имеется и внутреннее противоречие: избыток мелкодисперсного Mg слабо снижает скорость горения, однако мелкодисперсные составы затухают раньше (при меньшем избытке магния), чем крупнодисперсные.

Чтобы понять причины указанной аномалии, нужны дополнительные исследования, которые позволили бы выявить еще не учтенные факторы. Одним из таких факторов может быть различие в абсолютной величине u_{\max} для мелко- и крупнодисперсных составов:

p, атм	10	20	40
(u_{\max})МПФ-4, мм/с	10,2	21,0	27,5
(u_{\max})МПФ-1, мм/с	6,3	14,8	21,7

Более высокой скорости горения отвечает более узкая зона влияния. Соответственно избыточное количество магния, введенное в узкую зону, в меньшей степени успеет снизить скорость горения, чем такой же избыток магния в широкой зоне. Если условно привести значения u/u_{\max} для мелко- и крупнодисперсных смесей к одной и той же скорости горения, вычислив отношение $(u/u_{\max})/u_{\max}$, то указанная выше аномалия исчезает (за исключением состава с 30% магния), т. е. величина $(u/u_{\max})/u_{\max}$ для крупнодисперсных систем оказывается больше, чем для мелкодисперсных (см. табл. 4).

² Именно с этим связана отмеченная в табл. 3 закономерность, согласно которой отношение $u_{\text{МПФ-4}}/u_{\text{МПФ-1}}$ растет при отклонении процента магния от $C_{u_{\max}}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Евдокимов, Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. ФГВ, 1967, 3, 4, 505.
2. Н. Н. Бахман. ФГВ, 1968, 4, 1, 16.
3. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
4. С. А. Цыганов, Н. Н. Бахман. ЖФХ, 1967, 51, 1360.

Поступила в редакцию 28/IV 1986

ВЛИЯНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ГОРЕНИЯ БЕЗГАЗОВЫХ СИСТЕМ

А. П. Алдушин, В. А. Вольперт, В. П. Филипенко

(Черноголовка)

Горение безгазовых систем, как правило, сопровождается плавлением одного или нескольких компонентов исходной смеси в волне прогрева. Это обусловлено большой экзотермичностью и соответственно высокими температурами горения большинства составов. Существует и другой, кинетический, фактор, отбирающий в число горючих конденсированных смесей прежде всего те из них, которые способны образовать большую реакционную поверхность посредством плавления и растекания одного из реагентов по частицам другого.

Влияние фазового перехода (ФП) на стационарную скорость распространения волны реакции проявляется лишь через температуру горения T_r и может быть легко учтено введением эффективной теплоемкости смеси. Искажение михельсоновского температурного профиля, связанное с ФП, не сказывается на стационарной скорости u . В частности, u не зависит от температуры плавления T_n . Однако теплофизическая обстановка перед зоной реакции во многом определяет нестационарное поведение фронта, поэтому эффект ФП в волне прогрева следует обязательно учитывать при оценке устойчивости горения. Проведенный ниже анализ устойчивости, выполненный в приближении бесконечно тонкой зоны реакции, предполагает, что ФП протекает в режиме Стефана, что заведомо выполняется, если исходные реагенты взять в стехиометрическом соотношении [4]. Во второй части работы приведены результаты численного моделирования нестационарного распространения плоского фронта безгазового горения при наличии ФП.

Процесс распространения фронта по плавящемуся в волне горения образцу описывается системой уравнений теплопроводности и кинетики

$$\rho c(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q \rho \Phi(\eta, T), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \Phi(\eta, T).$$

Здесь x — пространственная координата вдоль оси образца; y, z — координаты в сечении образца; t — время; T — температура; η — глубина превращения; ρ и λ — плотность и коэффициент теплопроводности смеси, которые для простоты считаются постоянными; Q — тепловой эффект реакции; $\Phi(\eta, T)$ — скорость реакции. Будем считать, что теплоемкость смеси имеет вид

$$c(T) = c_0 + L \delta(T - T_n), \quad (2)$$

где δ — дельта-функция; L, T_n — теплота и температура плавления; c_0 — теплоемкость смеси при $T \neq T_n$.

Поскольку характерные размеры волны горения, как правило, много меньше длины образца, то уравнения (1) можно рассматривать при x , меняющемся от $-\infty$ до $+\infty$. Условия на бесконечностях:

$$x = -\infty: T = T_n, \quad \eta = 0; \quad x = +\infty: \partial T / \partial x = 0, \quad \eta = 1. \quad (3)$$