

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНОГО ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ВВ, ЛИМИТИРУЕМОГО РЕАКЦИЕЙ В К-ФАЗЕ

В. А. Струнин, Г. Б. Манелис
(Москва)

Тепловая устойчивость стационарного режима горения конденсированных веществ определяется в основном характером зависимости скорости горения u от начальной температуры T_0 и температуры поверхности горения T_{Π} . Я. Б. Зельдович в предположении постоянства T_{Π} при фиксированном давлении p показал [1], что процесс горения устойчив, если

$$k = (T_{\Pi} - T_0) \frac{du}{u \partial T_0} < 1. \quad (1)$$

Поскольку опытами было установлено, что этот критерий устойчивости выполняется не всегда и, кроме того, температура поверхности горения может зависеть от начальной температуры и давления, в ряде работ были получены критерии устойчивости с учетом последнего факта. Большинство авторов исходило при этом из допущения о безынерционности зоны реакции в конденсированной фазе и всех процессов в газовой фазе. Наиболее общий характер имеет критерий Б. В. Новожилова [2], полученный при рассмотрении зависимости между возмущениями скорости горения, температуры и градиента температуры на поверхности горения. Если $k < 1$, то режим горения устойчив всегда. Если $k > 1$, то устойчивость горения осуществляется при дополнительном условии

$$\delta = \frac{(k-1)^2}{r(k+1)} < 1, \quad (2)$$

где $r = \partial T_{\Pi} / \partial T_0$ при $p = \text{const}$.

Многие взрывчатые вещества и пороха являются труднолетучими и характеризуются высокими скоростями разложения в конденсированной фазе. Если процессы в последней лимитируют скорость горения, то в наиболее простом случае реакции нулевого порядка скорость горения равна [3]

$$u^2 = \frac{2\lambda RT_{\Pi}^2 k_0 \exp(-E/RT_{\Pi})}{(1-\eta_c)^2 \rho Q E}. \quad (3)$$

Зависимость скорости горения от давления определяется соотношениями

$$p = \left(1 + z \frac{1-\eta_c}{\eta_c}\right) B \exp(-L/RT_{\Pi}), \quad (4)$$

$$T_{\Pi} = T_0 + \frac{(1-\eta_c)Q}{c} - \frac{\eta_c Q_c}{c} = T_m - \frac{\eta_c(Q+Q_c)}{c}. \quad (5)$$

Обозначения: λ , c , ρ — теплофизические константы; k_0 , E — кинетические параметры; B , L — параметры, характеризующие давление насыщенного пара исходного вещества; Q — теплота экзотермического разложения вещества в конденсированной фазе; Q_c — теплота испарения; η_c — доля испарившегося вещества; z — отношение числа молей, образующихся при разложении 1 моля вещества, к числу молей, образующихся при испарении.

Уравнение (4), в отличие от соответствующего условия в модели Я. Б. Зельдовича [1], содержит зависимость $T_{\text{п}}$ от T_0 при $p = \text{const}$. Сущность этой зависимости заключается в изменении относительных количеств испарившегося и разложившегося исходного вещества при изменении начальной температуры или ином тепловом воздействии на к-фазу. Из (3), (4) и (5) следует (для упрощения анализа полагается $Q_c = 0$ и $z = 1$)

$$\beta = \frac{\partial u}{u \partial T_0} = \left(\frac{E}{2RT_{\text{п}}^2} = \frac{T_m - T_{\text{п}}}{T_{\text{п}} - T_0} \frac{L}{RT_{\text{п}}^2} \right) \frac{dT_{\text{п}}}{dT_0}, \quad (6)$$

где

$$\frac{\partial T_{\text{п}}}{\partial T_0} = \left[1 + \frac{(T_m - T_{\text{п}})L}{RT_{\text{п}}^2} \right]^{-1}. \quad (7)$$

Если считать зону реакции бесконечно тонкой (по сравнению с зоной прогрева) и в силу этого градиент на поверхности горения равным градиенту в зоне прогрева (внутренний градиент), то можно совместить формулы (2), (6) и (7) и получить критерий устойчивости в виде:

$$\delta = \frac{\left[\frac{(T_{\text{п}} - T_0)E}{2RT_{\text{п}}^2} - 1 \right]^2}{1 + \frac{(T_{\text{п}} - T_0)E}{2RT_{\text{п}}^2} + \left(T_0 + \frac{Q}{c} - T_{\text{п}} \right) \frac{2L}{RT_{\text{п}}^2}}. \quad (8)$$

Устойчивость процесса горения, согласно (8), тем больше, чем меньше энергия активации химической реакции E и чем больше энергия активации (теплота) испарения L , тепловой эффект реакции Q и начальная температура T_0 . Неявный характер зависимости δ от T_0 нетрудно раскрыть, определив знак производной $\partial \delta / \partial T_0$. Поскольку в рассматриваемой модели коэффициент давления $\nu = \rho du / u dp \simeq E / 2L$ [1, 3], то можно заключить, что неустойчивость горения характерна для веществ с сильной зависимостью скорости горения от давления.

Уравнение $\delta(T_{\text{п}}) = 1$, определяющее границу устойчивости, является кубическим относительно $T_{\text{п}}$ и, следовательно, имеет три корня, которые при определенных соотношениях параметров могут быть действительными [4] и попадать в область допустимых значений $T_{\text{п}}$. Выразим критерий устойчивости в безразмерном виде

$$\delta = \frac{\left[\frac{(\theta_{\text{п}} - \theta_0)\varepsilon}{2\theta_{\text{п}}^2} - 1 \right]^2}{1 + \frac{(\theta_{\text{п}} - \theta_0)\varepsilon}{2\theta_{\text{п}}^2} + \frac{2(1 - \theta_{\text{п}})\varkappa}{\theta_{\text{п}}^2}}, \quad (9)$$

где $\varepsilon = E / RT_m$; $\varkappa = L / RT_m$; $\theta_0 = T_0 / T_m$; $\theta_{\text{п}} = T_{\text{п}} / T_m$.

На рис. 1 показана зависимость δ от $\theta_{\text{п}}$ для различных значений параметра \varkappa . Кривые 1 и 2 (δ всюду меньше 1) характеризуют устойчивое горение во всей области изменения $\theta_{\text{п}}$ и, следовательно, при любых давлениях. В случае кривых 2 и 3, пересекающих прямую $\delta = 1$ дважды, горение устойчиво при низких и высоких давлениях и неустойчиво в промежуточной области. При других значениях параметров (в частности, увеличив ε) можно получить режимы только с одной областью устойчивого горения, находящейся при низких давлениях.

При каких значениях параметров реализуется та или иная картина изменения степени устойчивости горения с давлением?

Поскольку функция $\delta(\theta_{\text{п}})$ может иметь максимум (см. рис. 1), для обеспечения устойчивости горения при всех $\theta_{\text{п}}$ достаточно, чтобы $\delta_{\text{max}} < 1$. Критические значения параметров, разделяющие области устойчивого горения при всех давлениях и неустойчивого (в некотором диапазоне давлений), находятся из совместного решения уравнений

$$\left. \begin{aligned} \delta(\theta_{\text{п}}^*) &= 1 \\ f(\theta_{\text{п}}^*) &= \partial\delta/\partial\theta_{\text{п}} = 0 \end{aligned} \right\}, \quad (10)$$

где $\theta_{\text{п}}^*$ — температура, при которой величина δ максимальна.

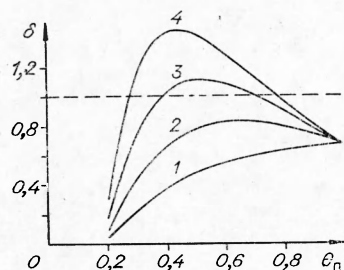


Рис. 1. Зависимость критерия устойчивости от безразмерной температуры поверхности горения ($\varepsilon=6$; $\theta_0=0,15$).
1 — $\kappa=4$; 2 — $\kappa=2$; 3 — $\kappa=1$; 4 — $\kappa=0,5$.

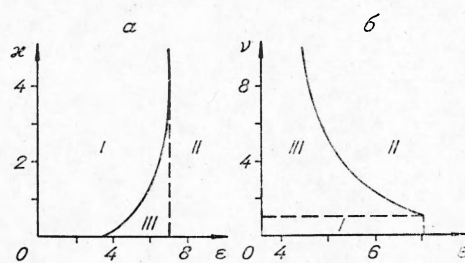


Рис. 2. Зависимость $\kappa_{\text{кр}}$ и $\nu_{\text{кр}}$ от $\varepsilon_{\text{кр}}$ при $\theta_0 = 0,15$

I — устойчивое горение при всех давлениях;
II — горение с одной областью устойчивого горения при низких давлениях; III — горение с двумя областями устойчивого горения.

Из этих уравнений параметр κ выражается в явном виде. Исключив его, можно получить квадратное уравнение относительно параметра ε , с помощью которого нетрудно найти критические значения ε и κ при соответствующих значениях $\theta_{\text{п}}^*$.

Если максимум на кривой $\delta(\theta_{\text{п}})$ не существует при возможных значениях $\theta_0 < \theta_{\text{п}} < 1$ то для устойчивости горения при всех давлениях достаточно, чтобы величина δ была меньше 1 при $\theta_{\text{п}} = 1$. Это удовлетворяется при $\varepsilon < 6/(1-\theta_0)$ и $\kappa > 4,5(1-2\theta_0)/(1-\theta_0)$. На рис. 2, а показана рассчитанная с помощью уравнений (10) зависимость $\varepsilon_{\text{кр}}$ от $\kappa_{\text{кр}}$ для $\theta_0 = 0,15$. Устойчивому горению соответствует область I. Если при $\theta_{\text{п}} = 1$ $\delta > 1$ [$\varepsilon > 6/(1-\theta_0)$], то при высоких давлениях процесс горения неустойчив (область II). Если при $\theta_{\text{п}} = 1$, $\delta < 1$, в точке максимума $\delta > 1$, то область неустойчивого горения находится при средних давлениях, и, следовательно, существуют два предела устойчивого горения (кривые 3, 4 на рис. 1 и область III на рис. 2).

Устойчивость горения удобнее сопоставлять с величиной $\nu = \varepsilon/2\kappa$, легко находимой в эксперименте. На рис. 2, б показаны кривая $\nu_{\text{кр}} = \varepsilon_{\text{кр}}/2\kappa_{\text{кр}} = f(\varepsilon_{\text{кр}})$ и области с различным характером изменения устойчивости с давлением. Для $\theta_0 = 0,15$ область горения, устойчивого при всех давлениях, лежит при $\nu < 0,95$ и $\varepsilon < 7,06$.

Важным фактором, который может повлиять на вид критерия устойчивости, является температурная зависимость теплоты испарения L . Анализ показывает, что при использовании зависимости вида, приведенного в [5], величина δ при приближении к критической температуре (при этом $L \rightarrow 0$) всегда падает и становится меньше 1.

Обратимся к сопоставлению с экспериментальными данными. Наиболее интересным выводом, следующим из изложенного, является существование области неустойчивого горения при промежуточных давле-

ниях. В литературе имеются конденсированные системы, для которых обнаружены подобные факты. При горении перхлората аммония [6, 7] и большого класса органических перхлоратов [8, 9] наблюдается падение скорости, сопровождаемое возникновением неустойчивого, пульсирующего горения¹, или затухание горения при повышении давления и возобновление способности к горению при более высоких давлениях.

Область неустойчивого горения перхлората аммония находится при давлениях $\sim 100\text{--}300$ атм. Расчетная величина δ для $p=100$ атм и значений параметров; $E=3\cdot 10^4$ кал/моль [11]; $B=10^{7,68}$ атм; $L=2,9\cdot 10^4$ кал/моль [12]; $Q/c=10^3$ кал/г; $T_{\text{п}}=930^\circ\text{K}$; $T_0=300^\circ\text{K}$ составляет 1,06, что согласуется с опытными данными.

Перхлораты органических аминов характеризуются различной величиной области давлений, в которой горение неустойчиво или вообще невозможно. На рис. 3 показана зависимость первого и второго предела способности к горению по давлению от величины ν для перхлоратов линейных алифатических аминов по данным [9] (значения ν подсчитаны нами). Здесь же приведены результаты расчетов с использованием полученных формул (при расчете параметров ε и θ_0 полагались постоянными, а изменение ν связывалось с изменением κ). Из сопоставления рисунков вполне очевидно качественное соответствие между теорией и экспериментом.

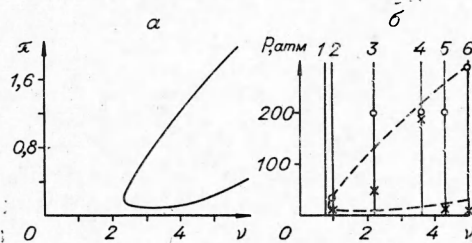


Рис. 3. Зависимость первого и второго предела способности к горению по давлению от величины ν .

а — расчетная кривая при $\varepsilon=6$; $\theta_0=0,15$; *б* — кривая, построенная по экспериментальным данным [9].

1 — диперхлорат этилендиамина; 2 — перхлорат метиламина; 3 — диперхлорат тетраметилендиамина; 4 — перхлорат диэтиламина; 5 — перхлорат этиламина; 6 — перхлорат триметиламина.

Поступила в редакцию
16/VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
2. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1965, 4, 157.
3. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис и др. ФГВ, 1968, 4, 4, 584.
4. А. П. Мишина, И. В. Проскураков. Высшая алгебра. М., Физматгиз, 1962.
5. Э. Хала и др. Равновесие между жидкостью и паром. М., ИЛ, 1962.
6. А. П. Глазкова. ПМТФ, 1963, 5, 121.
7. T. L. Voggs. AIAAJ, 1970, 8, 5, 867.
8. В. Д. Алешин, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Докл. АН СССР, 1969, 185, 4, 856.
9. А. Е. Фогельзанг, Б. С. Светлов и др. Второй Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черногоровка, 1969.
10. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 1.
11. Г. Б. Манелис, А. В. Прошин и др. ФГВ, 1968, 4, 3, 305.
12. S. H. Inami, W. A. Rossev, H. Wise. J. Phys. Chem., 1963, 67, 1077.

¹ Возможность пульсирующего горения в области неустойчивости была показана теоретическим исследованием процесса горения безгазовых конденсированных систем [10].