

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ НИТРОКЛЕТЧАТКИ

А. П. Денисюк, А. Г. Архипов, И. В. Калашников, О. В. Пашкова  
(Москва)

Температура поверхности  $T_n$  при горении конденсированных систем — одна из фундаментальных величин в теории горения. Согласно данным [1], скорость горения нитроклетчатки (НКЛ) и порохов на ее основе Н и НБ однозначно зависит от величины  $T_n$ , независимо от способа достижения уровня массовой скорости горения  $m$  (изменением давления  $p$ , начальной температуры  $T_0$  или состава, например заменой части нитроглицерина на динитротолуол или введением катализаторов). Зависимость  $m(T_n)$ , полученная в [1], имеет вид

$$m = 1800 \exp(-5000/T_n), \quad (1)$$

где  $m$  — в  $г/(см^2 \cdot с)$ ;  $T_n$  — в К.

В работе [2] на основании измерения для порохов Н и Н + 1% РbO величины  $T_n$  при помощи термозумовой методики сделан вывод об отсутствии какой-либо связи между скоростью горения и температурой поверхности. Следует отметить также противоречивость экспериментальных данных по влиянию катализаторов на  $T_n$ . Так, в работах [1, 3] установлено, что катализаторы, ускоряя горение, увеличивают температуру поверхности. По данным [4] высокоэффективные катализаторы, позволяющие получить обратную зависимость  $m(p)$ , не влияют на температуру поверхности.

Таким образом, имеющиеся данные не позволяют сделать однозначный вывод о существовании единой зависимости между скоростью горения различных составов на основе НКЛ и температурой поверхности. Кроме того, эти данные довольно ограничены и в достаточном объеме получены лишь для пороха Н. В связи с этим в работе изучали зависимость между температурой поверхности и скоростью горения порохов, существенно отличающихся по составу и уровню скорости горения.

Температуру поверхности измеряли с помощью тонких ( $\sim 3$  мкм) вольфрам-ренийевых термпар по методике [5] в бомбе постоянного давления с одновременной фоторегистрацией процесса горения. Каждый результат — среднее значение из 8—12 опытов.

В первой серии опытов определяли скорость горения и величину  $T_n$  модельных образцов (без катализаторов) на основе НКЛ, содержащих различные пластификаторы и 1—2% технологических добавок. Данные приведены в табл. 1. В качестве пластификатора использованы нитроглицерин, пирогликоль и диэтиленгликольдинитрат (образцы 1, 2, 4 соответственно). Для получения низкой скорости горения в состав образца 1 введен органический полимер, разлагающийся с эндотермическим эффектом ( $\sim 2000$  Дж/г), в количестве 10% (образец 3). Отношение пластификатора к НКЛ в образцах 1—3 составляло 1,0, в образце 4—0,7.

Т а б л и ц а 1

Обра- зец	$Q$ , кДж/кг	$p$ , МПа	$m$ , г/(см <sup>2</sup> ·с)	$T_n$ , К	
				Опыт	Расчет по (2)
1	5175	2,0	1,09	680+20	675
2	5135	2,0	0,60	620+20	624
3	3280	2,0	0,39	590+15	593
4	3845	1,1	0,30	570+20	575

П р и м е ч а н и е.  $Q$  — теплота горения.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что независимо от способа снижения скорости горения (замена НГЦ на другие пластификаторы или введение добавки, поглощающей тепло при разложении в к-фазе пороха) формальной причиной замедления горения является уменьшение температуры поверхности. При этом для всех исследованных образцов выполняется (в пределах ошибки измерения  $T_{п}$ ) однозначная зависимость (1), что следует из сопоставления (см. табл. 1) опытных и рассчитанных значений  $T_{п}$  по уравнению

$$T_{п} = \frac{5000}{\ln(1800/m)}. \quad (2)$$

В этом случае выражение для оценки влияния различных замедлителей горения ( $Z = m/m_*$  — отношение скоростей горения образца с добавкой и без нее) можно записать в виде

$$Z = \exp[5000(1 - t)/T_{п*}], \quad (3)$$

где неизвестна величина  $t = T_{п*}/T_{п}$  — отношение температур поверхности эталонного образца (без добавки) и образца с добавкой, а  $T_{п*}$  рассчитывается по (2) исходя из известной скорости горения эталонного образца  $m_*$ .

Пренебрегая изменением отношения  $T_{п}/(T_{п} - T_0)^{0,5}$  и средней удельной теплоемкости  $c$  пороха при введении добавки, получим

$$t = \left[ 1 - x - \frac{xL\eta}{c(T_{п*} - T_0)} \right]^{-0,5}, \quad (4)$$

где  $x$  — массовая доля добавки в смеси;  $L$  — затраты тепла на физико-химические превращения добавки в к-фазе, включая плавление, испарение, разложение и т. д. Зная или задаваясь значением  $L$ , можно определить величину  $Z$ .

Отметим, что в случае инертных, не претерпевающих физико-химических превращений в к-фазе добавок ( $L = 0$ ) снижение скорости горения происходит только за счет разбавления системы, т. е. уменьшения содержания в составе активных компонентов — НКЛ и пластификаторов. В этом случае  $t = (1 - x)^{-0,5}$ . Например, сажа в количестве 10% снижает скорость горения образца 1 в интервале 1—10 МПа на ~40%, т. е.  $Z = 0,6$ . Расчет по уравнению (3) при  $T_{п*} = 665$  К дает  $Z = 0,66$ . Здесь и далее приведены расчетные значения  $T_{п*}$ .

Для порошкообразных добавок, эффективность действия которых существенно зависит от размера частиц  $d$ , определить  $t$  по уравнению (4), не зная степени эндотермического разложения добавки  $\eta$  в температурных условиях к-фазы, невозможно. Однако можно оценить минимальное значение  $Z$ , т. е. максимальное снижение скорости горения, полагая  $\eta = 1$ , или, зная из эксперимента  $Z$ , определить зависимость  $\eta(p, d)$ . В случае воды  $\eta = 1$ , так как температура ее кипения меньше  $T_{п*}$ , а значения  $L$  рассчитываются как разность теплосодержания пара при данном давлении и жидкости при  $T = T_0$ , тогда  $t = \left[ 1 - \frac{xL}{(1-x)c(T_{п*} - T_0)} \right]^{-0,5}$ .

На рис. 1 приведены экспериментальные значения  $Z$  (по данным [6] при  $p = 0,1$  МПа и [7] при  $p = 2,1$  МПа) для пироксилина с различным содержанием воды и рассчитанная по уравнению (3) зависимость  $Z(H_2O)$ . При расчете использованы следующие величины:  $c = 1,46$  Дж/(г·К),  $T_0 = 293$  К,  $L = 2590$  Дж/г [8] и  $T_{п*} = 557$  К при  $p = 0,1$  МПа;  $L = 2715$  Дж/г [8],  $T_{п*} = 685$  К при  $p = 2,1$  МПа.

Использование зависимости (1) позволяет также оценить влияние содержания НГЦ на скорость горения двухкомпонентных систем НГЦ—НКЛ. Можно полагать, что тепловыделение в к-фазе пропорционально концентрации  $\alpha$  нитрогрупп в системе<sup>1</sup>. Тогда  $t = \sqrt{\alpha_*/\alpha_i}$ , где

<sup>1</sup> Известно, что скорость горения увеличивается при повышении содержания НГЦ (замена НЦ или ДНТ на НГЦ) в порохе.

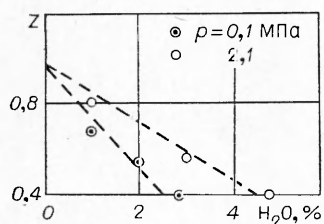


Рис. 1.

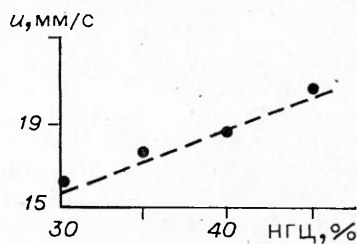


Рис. 2.

$\alpha_i$  — содержание нитрогрупп в образце, отличном от эталона. Сравнение опытных и расчетных значений при  $p = 10$  МПа приведено на рис. 2. В качестве эталона принят образец, содержащий 50% НГЦ, для которого получено расчетом  $T_{п*} = 796$  К. Плотность образцов принимали постоянной и равной  $1,6$  г/см<sup>3</sup>.

Во второй серии опытов исследовано влияние на величину  $T_{п}$  катализаторов, значительно увеличивающих скорость горения. Данные при  $p = 1,1$  МПа по влиянию 3% комбинированного катализатора (образец 5) на параметры горения модельного образца 4 и свинецсодержащего катализатора в количестве 4% (образец 6) на параметры горения пороха Н приведены в табл. 2, где  $Z_k$  — отношение скоростей горения образца с катализатором и без него;  $\varphi$  — градиент температуры в газе вблизи поверхности к-фазы;  $q = \lambda\varphi/m$  — теплоподвод из газовой в к-фазу;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности газовой фазы. Значения  $\lambda$  рассчитывали по данным [1].

Полученные результаты однозначно указывают на отсутствие влияния катализаторов на величину  $T_{п}$ . Действительно, при  $Z_k = 5,1$  экспериментальные значения  $T_{п}$  для эталона и пороха с добавками различаются всего на 5 К, в то время как расчетное, согласно однозначной зависимости (1), увеличение  $\Delta T_{п} = 132$  К (табл. 2). Аналогичные результаты получены при давлении 2,5 МПа.

Таким образом, рост скорости горения пороха при введении катализаторов, как это отмечалось в [4], связан с изотермическим увеличением скорости реакции и соответственно скорости тепловыделения в реакционном слое к-фазы или приповерхностном слое частиц катализатора на углеродистом каркасе. С формальной точки зрения для увеличения скорости горения образца 4 в 5,1 раза при  $T_{п*} = 560$  К достаточно снизить величину  $E$  на 15,5 кДж/моль ( $\Delta E \approx 2RT_{п*} \cdot \ln Z_k$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная).

Заслуживает внимания следующее обстоятельство. Для катализированных образцов (см. табл. 2) теплоприход  $q$  из газовой фазы в конденсированную меньше, чем для образцов без катализаторов. Однако известно [9, 10], что при горении порохов с катализаторами на поверхности горения образуется каркас, на котором накапливается катализатор и протекают каталитические реакции. Можно полагать, что теплопроводность этого каркаса превышает (не исключено, что в значительной степени) теплопроводность газа. Поэтому в действительности для катализирован-

Таблица 2

Образец	$m$ , г/(см <sup>2</sup> ·с)	$Z_k$	$T_{п}$ , К	$\Delta T_{п}$ , К		$\varphi \cdot 10^{-4}$ , К/см	$q$ , Дж/г
				Опыт	Расчет		
4	0,30	—	570+20	—	—	3,4	84
5	1,52	5,1	575+25	5	132	3,1	17
Н	0,38	—	580+15	—	—	4,2	82
6	0,95	2,5	580+15	0	72	4,6	37

ных образцов тепловой поток из газа может быть значительно выше, чем это следует из проведенного расчета при использовании величины  $\lambda$  для газа.

*Поступила в редакцию 27/VI 1983*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Зенин.— В кн.: Физический процесс при горении и взрыве. М.: Атомиздат, 1980.
2. В. М. Зинченко, Ю. С. Иващенко, В. С. Еремеева и др. ФГВ, 1982, 18, 1, 135.
3. N. Kubota, T. J. Ohlemiller, L. H. Caveny a. o. AIAA J., 1974, 12, 1709.
4. А. П. Денисюк, А. Е. Фогельзанг. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1971, XIV, 6, 861.
5. А. А. Зенин. Канд. дис., ИХФ АН СССР, 1962.
6. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
7. В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков, Н. А. Полякова. ФГВ, 1969, 5, 1, 60.
8. В. И. Перельман. Краткий справочник химика. М.—Л.: Химия, 1964.
9. А. П. Денисюк, Т. М. Козырева, В. Г. Хубаев. ФГВ, 1975, 11, 2, 315.
10. А. П. Денисюк, А. Д. Марголин, Н. П. Токарев и др. ФГВ, 1977, 13, 4, 576.

### ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЫЛЕЙ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

*П. Воляньски*  
(*Варшава*)

Исследования воспламенения и горения органических пылей в ударных волнах проводятся уже несколько лет, но лишь в последнее время количество публикаций на эту тему значительно возросло. Это связано, в частности, с постоянно растущей угрозой взрывов промышленных пылей.

Пылевые взрывы часто бывают вызваны местными слабыми взрывами, сами взрывы могут быть также источником ударных волн. Итак, существенным элементом большинства пылевых взрывов являются ударные волны, которые могут вызвать воспламенение, интенсифицировать горение, а в итоге даже привести к детонационному горению.

В настоящей работе дан краткий обзор исследований воспламенения пылей за ударной волной, инициирования детонационного горения ударными волнами, а также исследований области протекания детонации в пылегазовых смесях. Обсуждение этих проблем проведено для органических пылей.

#### Воспламенение пыли в ударной волне

В [1, 2] изучалось воспламенение угольной пыли в ударных волнах, а также влияние добавок на ее горение в волнах. Много работ посвящено сельскохозяйственным и пищевым пылям [3—7]. Исследования угольной пыли в ударных волнах вместе с теоретическим анализом нагрева и воспламенения частицы угля содержатся в работе [8], а анализ воспламенения зерновых и угольных пылей проведен в [9].

Воспламенение органических пылей исследовалось в ударных трубах с использованием падающих и отраженных волн. Чаще всего распыление проводили непосредственно перед генерированием волны либо пыль размещали в слое на нижней стенке ударной трубы. Данные по воспламенению можно также (в ограниченных пределах) получать непосредственно из исследований пылевых детонаций.

Некоторые результаты по воспламенению показаны на рис. 1. Видно существование двух групп результатов. В одну из них входят пыли, воспламененные в падающей волне, в другую — в отраженной волне.