

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
2. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромоданова, О. П. Рысакова-Ромашкан. ЖФХ, 1962, 36, 1331.
3. Л. Д. Ромоданова, В. И. Рощупкин. ЖФХ, 1962, 36, 1554.
4. Краткий справочник химика. М., НТИ химической литературы, 1955.
5. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев и др. ЖФХ, 1968, 42, 9.
6. А. П. Глазкова. ЖФХ, 1963, 37.
7. E. A. Arden, J. Powling, W. A. W. Smith. Combustion and Flame, 1962, 6, 1, 21.
8. Ю. С. Кичин, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1970, 6, 4.

УДК 536.46+662.311

К ВОПРОСУ О СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО СМЕСЕВОГО ПОРОХА

В. М. Захаров, Л. А. Клячко

(Москва)

1. В настоящее время еще не создана количественная теория горения твердых смесевых топлив. Поэтому попытки разработать хотя бы приближенную количественную теорию горения даже простейшей смесевой системы представляют несомненный интерес.

В качестве такой системы в литературе рассматривался модельный смесевой порох, представляющий собой механическую смесь мелкоизмельченных нитрата калия (окислитель) и древесного угля (горючее). Для этого пороха получены экспериментальные зависимости скорости горения от его состава (соотношения компонентов), начальной температуры и внешнего давления [1—3]. Интерес к изучению горения двойных смесей нитрата калия с древесным углем связан также с тем обстоятельством, что указанная смесь является основой дымного (черного) пороха, в состав которого входит, кроме того, около 10% серы.

Теоретический анализ процесса горения таких смесей содержится в работах О. И. Лейпунского [4] и Б. В. Новожилова [5, 6]. Автор работы [4] предполагает, что частицы угля увлекаются продуктами газификации селитры и в процессе своего движения реагируют с газообразным окислителем. Выделяющееся при реакции тепло идет на нагрев твердого пороха и газообразных продуктов его разложения. Для двух предельных случаев (диффузионный или кинетический режим горения частиц угля) оценивается зависимость скорости горения пороха от внешнего давления и размера частиц. При этом считается, что частицы мгновенно увлекаются потоком газообразных продуктов разложения окислителя и не учитываются затраты тепла на его газификацию. В диффузионном случае скорость горения пропорциональна квадратному корню из давления и обратно пропорциональна диаметру частиц, а в кинетическом — пропорциональна давлению и обратно пропорциональна корню квадратному из диаметра частиц.

Если в работе [4] дается в основном качественное рассмотрение вопроса, то в [5] на базе тех же представлений составляется система дифференциальных уравнений, описывающих процесс горения, и приводится приближенное ее решение. Результаты расчета зависимости

скорости горения пороха от давления находятся в качественном согласии с данными опыта.

Однако в последующей работе Б. В. Новожилова [6], в которой учитывается отличие температуры воспламенения частицы углерода от температуры поверхности пороха, а также уточняется (по сравнению с [4, 5]) выражение для сил, действующих на частицу, движущуюся в газе, получены очень низкие значения скорости горения, отличающиеся от экспериментальных более, чем на порядок. Это обстоятельство, по мнению автора [6], ставит под сомнение правильность схемы горения смесового модельного пороха, рассмотренной в [4, 5], и делает необходимым анализ противоположной схемы (реакция, определяющая скорость горения пороха, происходит не в газовой, а в конденсированной фазе).

Таким образом, вопрос о схеме горения смесового модельного пороха и теории такого процесса остается, по существу, открытым.

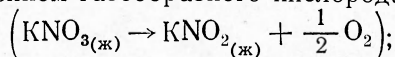
2. Рассмотрим горение модельного двухкомпонентного смесового пороха, состоящего из мелкодисперсных нитрата калия и древесного угля.

Будем предполагать, что тепловыделение осуществляется в процессе диффузионного горения частиц древесного угля, увлекаемых газообразными продуктами разложения нитрата калия, положим в основу анализа допущение, аналогичное принятому О. И. Лейпунским [4].

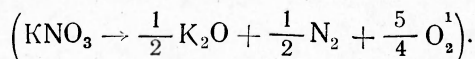
Как уже было отмечено, в работе [6] ставится под сомнение справедливость такого допущения. Обсудим теперь этот вопрос несколько подробнее.

В работе [6] температура воспламенения частиц углерода вычисляется с помощью критерия Д. А. Франк-Каменецкого, полученного для воспламенения отдельной частицы в газообразном окислителе [7]. Из [7], в частности, следует, что для мелких частиц уменьшение их размера приводит к возрастанию температуры воспламенения (в связи с увеличением коэффициента теплоотдачи). Однако для совокупности большого числа частиц углерода, которая образуется при диспергировании пороха, как показано в работе [8], положение меняется коренным образом: при постоянной весовой концентрации чем меньше размер частиц, тем быстрее при данном значении температуры окислительной среды происходит их воспламенение. Уменьшение избытка окислителя влияет в том же направлении.

В работах [4—6] предполагается, что горение частиц углерода протекает в продуктах полного разложения нитрата калия. На самом деле, как показывают, например, эксперименты Г. Д. Сироткина [9], разложение нитратов щелочных металлов идет через несколько последовательных стадий: на первой стадии ($T \approx 1000^\circ \text{K}$) нитрат калия превращается в нитрит с выделением газообразного кислорода



по мере повышения температуры в газовую фазу выделяются азот и окислы азота и, наконец, при $T > 1300^\circ \text{K}$ происходит полная термическая диссоциация нитрата калия с образованием конечных продуктов разложения.



¹ В расчете допущены две существенные неточности: коэффициент сопротивления частиц принят равным $c_x = 10$, вместо по крайней мере $c_x = 40$ ($Re \leq 0.5$); отношение плотности газа у поверхности пороха к плотности пороха принято равным $1/1000$ вместо $1/3500$. Обе неточности приводят к завышению расчетных значений скорости горения в 7—8 раз.

Следовательно, вблизи поверхности пороха горение частиц угля идет в атмосфере чистого кислорода, образующегося при переходе нитрата в нитрит. В связи с этим снижается задержка воспламенения, уменьшается скорость оттока газа от поверхности и снижаются затраты тепла на разложение твердого окислителя.

Наконец, в работе [6] принимается необоснованно низкое значение температуры поверхности конденсированной фазы пороха (вместо температуры $\sim 1000^\circ\text{K}$, соответствующей активному превращению нитрата калия в нитрит, автор принимает значение $\sim 600^\circ\text{K}$).

Если воспользоваться предложенной в работе [8] методикой расчета задержки воспламенения совокупности частиц, то для выбранных автором [6] значений кинетических констант (энергия активации $E = 32\,000$ кал/моль; предэкспонент $k = 6 \cdot 10^7$ см/сек) и диаметра частиц углерода $d = 15$ мк получим при температуре на поверхности разложения пороха $T_\phi = 1000^\circ\text{K}$ задержку воспламенения $\tau_i \approx 0,3$ м/сек. Такому значению задержки воспламенения при скорости горения пороха 5—10 мм/сек соответствует смещение частиц на 1,5—3 мк. Если, кроме того, учесть, что часть задержки воспламенения «срабатывается», когда частицы еще находятся в конденсированной фазе, то становится очевидной справедливость допущения о воспламенении частиц на поверхности разложения пороха, которым и воспользуемся ниже.

Таким образом, высказанные в работе [6] сомнения являются мало обоснованными.

В работах [4—6] древесный уголь, входящий в состав модельного смесового пороха, отождествляется с углеродом. Такое отождествление представляется неправомерным, так как древесный уголь содержит значительное количество летучих веществ [10] и представляет собой значительно более активное горючее по сравнению с чистым углеродом. Достаточно напомнить, что стехиометрическая смесь KNO_3 — древесный уголь горит с высокой скоростью уже при давлении 1 ата и комнатной температуре, тогда как стехиометрическая смесь KNO_3 с графитом не способна к устойчивому горению при $p \leq 100$ ата или при $t_0 \leq 200^\circ\text{C}$ [1].

С учетом сделанных выше замечаний примем следующую схему процесса горения модельного смесового пороха.

На поверхности пороха происходит разложение нитрата калия на нитрит и кислород. Образующийся поток газообразного кислорода увлекает частицы древесного угля и капли нитрита калия. Частицы мелкодисперсного угля воспламеняются непосредственно у поверхности пороха, причем реакция горения мгновенно переходит в диффузионную область. Выделение тепла в результате горения частиц угля приводит к повышению температуры газа и возникновению кондуктивного теплового потока, направленного к поверхности пороха, компенсирующего затраты тепла на его нагрев до температуры разложения нитрата калия и разложение последнего. Одновременно с горением частиц угля идет процесс дальнейшего нагрева и разложения капель нитрита калия диспергированных с поверхности пороха.

Как уже было отмечено выше, будем исходить из предположения о том, что тепловыделение происходит при диффузионном горении частиц угля в потоке газообразных продуктов разложения окислителя, тогда как тепловыделение в конденсированной фазе пренебрежимо мало.

При решении задачи о горении модельного смесового пороха воспользуемся введенным Н. Н. Бахманом [1] плодотворным представлением о примыкающей к поверхности пороха «зоне влияния». Процессы, протекающие в ней и определяют скорость его горения. В свете этих

представлений условия в непосредственной близости от поверхности пороха следует учитывать по возможности аккуратно, тогда как вдали от поверхности допустимо использовать достаточно грубые упрощающие предположения.

3. Прежде чем переходить к анализу уравнений, описывающих процесс горения модельного смесового пороха, остановимся на определении температуры газа и степени выгорания частиц угля в конце зоны влияния.

Расчет этих параметров производился в следующих упрощающих допущениях.

1. Все компоненты продуктов сгорания (газообразные и конденсированные) имеют в конце зоны влияния одинаковую температуру.

2. Разложение нитрата калия, капли которого диспергируются с поверхности пороха, происходит в пределах зоны влияния в соответствии

с уравнением
$$2\text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{O} + \text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{O}_2^1$$

Для смесей с недостатком окислителя весь свободный кислород, образующийся в этом процессе, а также кислород, выделяющийся на первой стадии разложения нитрата калия, полностью используется в пределах зоны влияния на окисление угля. Для смесей с избытком окислителя в пределах зоны влияния полностью выгорают частицы угля.

3. Не учитывается возможное фракционирование древесного угля в процессе горения, т. е. принимается, что доля сгоревших летучих соответствует доле окисленного углерода.

4. При сгорании древесного угля в зоне влияния образуются только углекислый газ и вода. Заметим, что для существенно гетерогенно-диффузионного механизма выгорания частиц угля в продуктах разложения нитрата калия такое допущение является достаточно обоснованным в отличие от гомогенных газовых смесей, где более естественным представляется предположение о равновесном составе продуктов сгорания в конце зоны влияния.

Следуя работе [1], элементарный состав древесного угля принимался, как отвечающим формуле $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ (80% С, 2,2% Н и 17,8% О). Обработка экспериментальных данных о теплоте сгорания древесного угля, имеющих в литературе [10] и полученных для древесного угля, содержащего 80% углерода, показывает, что энергия химической связи между элементами, входящими в его состав, пренебрежимо мала. В связи с этим при расчетах теплота образования древесного угля в стандартных условиях принималась равной нулю. Это обстоятельство, связанное, по-видимому, с адсорбционной природой летучих в древесном угле, обеспечивает заметное повышение расчетных значений температуры в конце зоны влияния при недостатке окислителя для смесей нитрата калия с древесным углем по сравнению с чистым углеродом (графитом).

В расчете использовались термодинамические константы компонентов продуктов сгорания, заимствованные из справочников [11—13].

Результаты расчета температуры газа и степени выгорания частиц в зависимости от содержания нитрата калия в порохе представлены на рис. 1 и 2 для порохов, в состав которых входит древесный уголь или чистый углерод (кривые степени выгорания для обоих случаев

¹ В отличие от окиси калия (K_2O) другие окислы этого металла, а также углекислый калий (K_2CO_3), обнаруживаемый в значительных количествах в охлажденных продуктах сгорания дымного пороха [10], неустойчивы при температурах, характерных для конца зоны влияния.

совпадают). Для первого случая дополнительно даны зависимости, соответствующие разложению в зоне влияния не всего, а половины нитрата калия (см. ниже).

Излом температурных кривых и резкое снижение температуры при появлении в продуктах сгорания свободного кислорода (правая ветвь кривых) связаны со значительными затратами тепла на разложение и разложение нитрата калия.

4. Исходя из предложенной выше схемы процесса найдем теперь

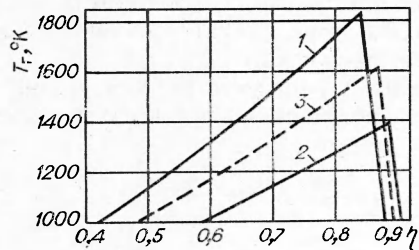


Рис. 1. Зависимость температуры горения от содержания нитрата калия в порохе ($T_0 = 293^\circ \text{K}$).

1 — древесный уголь ($\chi = 1,0$); 2 — древесный уголь ($\chi = 0,5$); 3 — углерод ($\chi = 1,0$).

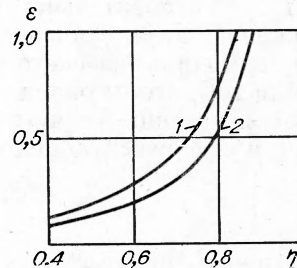


Рис. 2. Зависимость степени выгорания частиц от содержания нитрата калия в порохе.

1 — древесный уголь, углерод ($\chi = 1,0$); 2 — древесный уголь ($\chi = 0,5$).

скорость горения двойной смеси нитрата калия с древесным углем. Скорость горения (газификации) пороха определяется соотношением между подводом тепла к поверхности пороха и его затратами на подогрев пороха до температуры перехода нитрата калия в нитрит, плавление и разложение нитрата калия. Будем предполагать, что осредненный процесс горения можно рассматривать как стационарный и одномерный.

Тепловой поток, поступающий к поверхности пороха, состоит из кондуктивного потока, возникающего в результате горения частиц угля увлекаемых газообразными продуктами разложения окислителя, и радиационного, связанного с излучением горячих частиц угля. Как показала специальная оценка, при размере частиц угля $10 \div 20 \text{ мкм}$ доля радиационного потока в самых крайних допущениях (степень черноты пламени и поверхности пороха равны единице, отсутствует взаимная экранировка частиц) составляет менее 10% от кондуктивного потока и поэтому в дальнейшем эта составляющая теплового потока в расчет не принималась.

Свяжем систему координат с плоской поверхностью пороха и направим ось абсцисс перпендикулярно этой плоскости. В указанной системе координат поверхность пороха неподвижна; слева к ней подается твердый порох со скоростью u ; вправо — оттекают со скоростью v продукты разложения нитрата калия (кислород), увлекающие частицы угля и капли нитрата калия.

Уравнение, определяющее линейную скорость горения пороха, имеет вид

$$u\rho_r \Delta i = \lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0}. \quad (1)$$

Здесь Δi — изменение теплосодержания пороха при нагреве от начальной температуры T_0 до температуры перехода нитрата калия в нитрит T_Φ ($T_\Phi = 1000^\circ \text{K}$), включая затраты тепла на плавление нитрата калия и его разложение до нитрита.

При решении уравнения (1) заменим приближенно истинное значение градиента температуры у поверхности пороха его средним значением для зоны влияния, т. е. положим

$$\frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} \approx \frac{\Delta T}{\Delta x}. \quad (2)$$

Здесь $\Delta T = T_r - T_\Phi$, а Δx — расстояние от поверхности пороха до плоскости, на которой достигается температура T_r . Значения температуры T_r и относительного диаметра частиц угля, соответствующего достижению этой температуры, находим в результате рассмотренного выше термодинамического расчета (см. рис. 1 и 2).

Для того чтобы определить величину Δx , проинтегрируем уравнение движения частицы угля (считаем, что все частицы имеют одинаковый размер и сферическую форму)

$$\frac{d\omega}{d\tau} = \frac{3}{4} \frac{\rho}{\rho_r d_r} c_x (v - \omega)^2. \quad (3)$$

Влияние процесса горения на аэродинамическое сопротивление частиц углерода и капель жидкого топлива исследовалось в работах [14, 15]. Авторы [14] установили, что сопротивление горящих частиц углерода, если относить значение критерия Рейнольдса к температуре газовой среды, значительно превосходит их сопротивление в изотермических условиях. В то же время сопротивление капель жидкого топлива, охваченных пламенем, как показано в работе [15], близко к сопротивлению шара в изотермических условиях (значение критерия Рейнольдса рассчитывалось по температуре набегающего потока).

Дело в том, что температура горящих частиц углерода намного превышает температуру среды, тогда как температура капель жидкого топлива в опытах [15] слабо отличалась от последней.

Так как вблизи от поверхности пороха из частиц угля выходят летучие вещества, то аэродинамическое сопротивление таких частиц характеризуется теми же закономерностями, что и сопротивление горящих капель жидкого топлива и, следовательно, в первом приближении коэффициент сопротивления можно рассчитывать по температуре газовой среды.

В связи с изложенным примем для коэффициента сопротивления частиц древесного угля выражение

$$c_x = \frac{28}{Re^{0,8}}, \quad (4)$$

хорошо аппроксимирующее экспериментальную зависимость $c_x = f(Re)$ для шара в интересующем нас диапазоне изменения критерия Рейнольдса ($0 \leq Re \leq 30$).

Подставляя c_x из (4) в (3), получим

$$\frac{d\omega}{d\tau} = \frac{21\rho v^{0,8} (v - \omega)^{1,2}}{\rho_r d_r^{1,8}}. \quad (3a)$$

Так как вблизи от поверхности пороха скорость газа намного превышает скорость частиц ($v \gg \omega$), то в (3a) можно положить $v - \omega \approx v$. Кроме того, интегрирование уравнения (3a) выполним приближенно при постоянных значениях ρ , v и d_r , соответствующих поверхности пороха (по мере удаления от поверхности пороха отношение $\rho v^{0,8}/d_r^{1,8}$ возрастает, тогда как разность $(v - \omega)$ — убывает).

Тогда, интегрируя уравнение (3a) с учетом начальных условий на поверхности пороха (при $\tau = 0$; $x = 0$; $\omega = u$; $d_r = d_{r_0}$; $T = T_\Phi$), найдем

зависимость смещения частиц от времени

$$\Delta x = u\tau + \frac{21\nu_{\Phi}^{0,8}\rho_{\Phi}v_{\Phi}^{1,2}}{2\rho_r d_{r_0}^{1,8}} \tau^2. \quad (5)$$

Связь между временем горения и размером частиц и, следовательно, степенью их выгорания получим из уравнения горения, которое для гетерогенного горения частиц углерода в диффузионной области можно записать в виде (при горении углерода стефановский поток отсутствует):

$$\frac{dr}{d\tau} = - \frac{\beta c_k}{\rho_r L_k}. \quad (6)$$

Если в интересующем нас диапазоне изменения критерия Рейнольдса ($0 < Re \leq 30$) принять

$$Sh = 2,15 Re^{0,2}, \quad (7)$$

что достаточно хорошо аппроксимирует экспериментальную зависимость $Sh = f(Re)$ в этом диапазоне изменения Re , то интегрируя (6) с учетом (7), получим (с использованием допущений, принятых при интегрировании уравнения (4))

$$\tau = \frac{\rho_r L_k}{7,74 D c_k} \left(\frac{\nu_{\Phi}}{v_{\Phi}} \right)^{0,2} d_{r_0}^{1,8} (1 - z^{1,8}). \quad (8)$$

Здесь $z = \frac{d}{d_{r_0}}$ — относительный диаметр частицы, связанный со степенью ее выгорания соотношением $\varepsilon = 1 - z^3$. Коэффициент диффузии кислорода в углекислый газ рассчитываем при среднем значении температуры между температурой среды и температурой поверхности частицы углерода. Следует подчеркнуть, что в соответствии с принятой схемой процесса время горения частиц угля определяем при горении в чистом кислороде, т. е. для условий, реализующихся в непосредственной близости от поверхности пороха.

Как показал Сполдинг [16], время горения частиц углерода в 13 раз превышает время горения равноразмерных капель углеводородного топлива (керосина), тогда как время горения частиц угля, содержащих летучие вещества, занимает промежуточное положение. Поэтому в качестве первого грубого приближения будем принимать, что время горения частиц древесного угля, входящих в состав модельного смешанного пороха, в 6,5 раза меньше, чем время горения частиц углерода, определяемое по формуле (8).

Удельный поток газообразных продуктов разложения нитрата калия (поток кислорода) легко выразить через скорость горения пороха

$$\rho_{\Phi} v_{\Phi} = \rho_r \xi \eta u, \quad (9)$$

где $\xi = 0,158$ — отношение массы кислорода, выделяющегося на поверхности пороха при переходе нитрата калия в нитрит, к массе нитрата калия. Тогда, подставляя в (5) τ из (8), с учетом замечания о времени горения частиц угля и соотношения (9), получим после несложных преобразований выражения для смещения частиц угля в виде

$$\Delta x = u^{0,8} d_{r_0}^{0,8} \Omega, \quad (10)$$

где

$$\Omega = \frac{\rho_r L_k}{50,2 D c_k} \left(\frac{\mu_{\Phi}}{\rho_r \xi \eta} \right)^{0,2} (1 - z^{1,8}) \left[1 + \frac{0,208 \nu_{\Phi} \rho_r \xi \eta L_k}{D c_k} (1 - z^{1,8}) \right]. \quad (10a)$$

Используя это выражение, легко находим из (1) и (2) уравнение для расчета скорости горения модельного смесового пороха

$$u = \frac{1}{d_{r_0}} \left(\frac{\bar{\lambda} (T_r - T_\phi)}{\rho_r \Delta i_i \Omega} \right)^{0,555}, \quad (11)$$

где $\bar{\lambda}$ — среднее значение теплопроводности газовой среды в интервале температур от T_ϕ до T_r .

Для получения количественных результатов необходимо выбрать значения констант и параметров, входящих в уравнение (11). Температура поверхности пороха, соответствующая разложению нитрата калия на нитрит и кислород, составляет $T_\phi \approx 1000^\circ$ абс. [9]. Температура горения в конце зоны влияния T_r и относительный диаметр частиц угля z , отвечающий этой температуре, определялись из термодинамического расчета (см. рис. 1, 2).

Плотность пороха $\rho_r = 1750 \text{ кг/м}^3$; плотность древесного угля $\rho_r = 1600 \text{ кг/м}^3$. Вязкость газа (кислорода) определялась при температуре T_ϕ , коэффициент теплопроводности — при температуре $\bar{T} = \frac{T_\phi + T_r}{2}$ коэффициент диффузии кислорода в углекислый газ — при температуре $\bar{T} = \frac{T_\phi + T_r}{2}$, где T_r температура горящих частиц углерода (по данным [14] при горении в кислороде $T_r = 2700^\circ$ абс.).

Величина Δi рассчитывалась с учетом теплоемкостей нитрата калия и древесного угля и затрат тепла на плавление и разложение нитрата калия (при начальной температуре пороха $T_0 = 293^\circ$ абс., $\Delta i = 275 + 233 \eta \text{ ккал/кг}$). Диаметр частиц угля, используемого при изготовлении модельного смесового пороха, составляет 10—20 мкм [1]. В расчетах принималось $d_{r_0} = 15 \text{ мкм}$.

5. Сопоставим теперь расчетные и экспериментальные зависимости скорости горения модельного смесового пороха от его состава, внешнего давления и начальной температуры пороха (рис. 3—5, где 1 — эксперимент, 2 — расчет при $\kappa = 1,0$, 3 — расчет при $\kappa = 0,5$). С этой целью воспользуемся экспериментальными данными, приведенными в работах [1—3].

Как видим, зависимость скорости горения пороха от содержания нитрата калия имеет экстремальный характер, причем в опытах максимальное значение скорости горения соответствует $\eta = 0,76—0,78$, тогда как расчетное положение максимума (при допущении о полном разложении капель нитрита калия в пределах зоны влияния $\kappa = 1,0$) отвечает $\eta = 0,61 + 0,67$.

Если предположить, что в зоне влияния капли нитрита калия разлагаются не полностью, а, например, наполовину ($\kappa = 0,5$), то положение расчетного максимума скорости горения смещается в сторону большего содержания нитрата калия в порохе ($\eta = 0,72 + 0,73$), т. е. сближается с экспериментальным, и наблюдается лучшее согласование расчетных и опытных значений скорости горения по абсолютной величине.

Вообще говоря, степень разложения капель нитрита калия в зоне влияния зависит от состава пороха: при низкой температуре, развивающейся в зоне влияния, мала и степень разложения нитрита калия, по мере возрастания температуры горения увеличивается и степень его разложения. Однако для количественного учета этого обстоятельства необходимо знать не только кинетику разложения нитрита, но и

размер капель образующихся на поверхности пороха. Такие данные (экспериментальные или теоретические) в настоящее время отсутствуют.

Возрастание скорости горения по мере обогащения смеси при значениях коэффициента избытка окислителя меньше единицы¹ объясняется двумя причинами: снижаются затраты тепла на газификацию окислителя и уменьшается время горения частиц угля в зоне влияния. Однако начиная с некоторого значения η , пересиливает влияние снижения температуры и скорость горения начинает уменьшаться.

Из анализа представленных на рис. 3 расчетных зависимостей следует, что при определенных значениях η скорость горения обращается в нуль и, следовательно, существуют концентрационные пределы горения модельного смесового пороха.

Теория концентрационных пределов распространения пламени в горючих газовых смесях, разработанная Я. Б. Зельдовичем [17], связывает существование пределов с потерями тепла от зоны горения излучением в окружающее пространство или теплоотдачей в стенки реакционного сосуда. В рассматриваемом случае горения смеси древесного угля с нитратом калия, компоненты которой при начальной температуре шашки пороха находятся в конденсированном состоянии, пределы горения имеют совершенно иную природу.

Если в газовых смесях скорость реакции зависит от температуры непрерывным образом (по уравнению Аррениуса), то для смесей угля

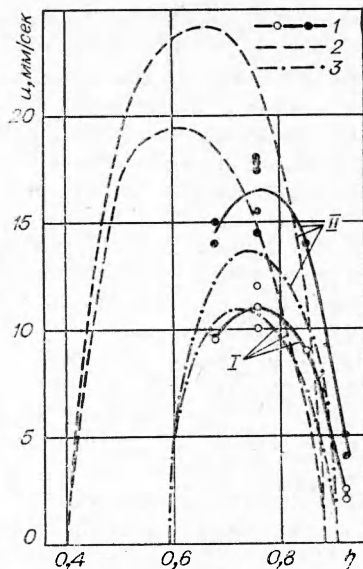


Рис. 3. Зависимость скорости горения пороха от содержания нитрата калия ($T_0=293^\circ\text{K}$).
I — $p=12,5$ ата; II — $p=50$ ата.

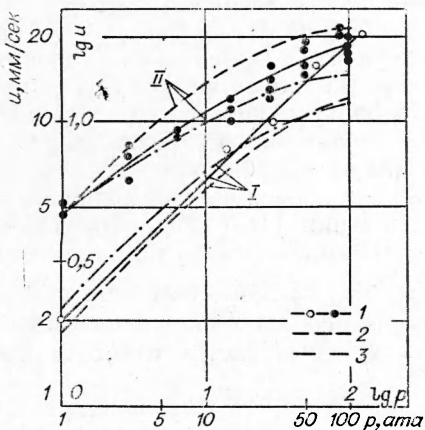


Рис. 4. Зависимость скорости горения пороха от внешнего давления ($T_0=293^\circ\text{K}$).
I — $\eta=0,85$; II — $\eta=0,76$.

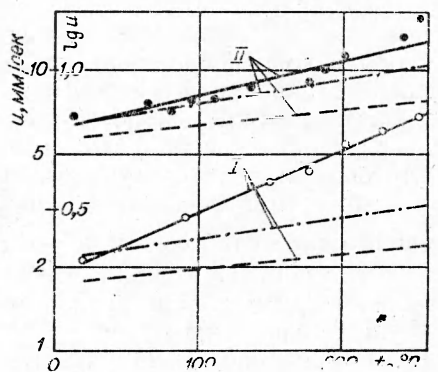


Рис. 5. Зависимость скорости горения пороха от начальной температуры ($\eta=0,85$).
I — $p=1,0$ ата; II — $p=10,0$ ата.

¹ Стехиометрическому составу смеси соответствует $\eta=0,843$.

с нитратом калия эта зависимость при некоторой температуре претерпевает разрыв: до температуры воспламенения смеси, соответствующей разложению нитрата калия на нитрит и кислород ($T_{\Phi} \approx 1000^{\circ}$ абс.), скорость реакции практически равна нулю; после того как частицы угля воспламенились, реакция переходит в диффузионную область и происходит скачкообразное возрастание ее скорости. В этой области скорость горения частиц угля определяется уже не химической кинетикой, а процессами диффузии и теплопроводности и слабо зависит от температуры.

Горение пороха, следовательно, может осуществляться только в том случае, когда компоненты нагреваются до температуры воспламенения, т. е. когда происходит разложение нитрата калия и воспламенение частиц угля.

Таким образом, положение концентрационных пределов горения модельного смесового пороха определяется равенством температуры продуктов сгорания в зоне влияния температуре воспламенения смеси ($T_{\Phi} \approx 1000^{\circ}$ абс.). Экспериментальная апробация высказанных выше представлений о пределах горения пороха несомненно представила бы значительный интерес.

В рассмотренной теоретической схеме давление среды оказывает влияние на скорость горения пороха через изменение плотности газа. С ростом давления увеличивается плотность газа и уменьшается скорость его оттока от поверхности пороха, что приводит к сокращению ширины зоны горения и, следовательно, к увеличению скорости горения. Приведенные на рис. 4 данные показывают, что расчетные зависимости скорости горения от давления среды для обоих составов пороха удовлетворительно согласуются с результатами опытов.

При повышении начальной температуры пороха скорость его горения возрастает, что связано, с одной стороны, с уменьшением затрат тепла на разогрев пороха до температуры разложения нитрата калия и с другой — с повышением температуры в зоне влияния.

Расчет (в особенности при низком давлении среды) дает несколько более слабую зависимость скорости горения от начальной температуры пороха по сравнению с экспериментом (рис. 5), что возможно, связано с неучитываемым в расчете уменьшением степени уплотнения пороха при его подогреве.

Следует заметить, что при значительном увеличении начальной температуры пороха все большее значение должны приобретать процессы в конденсированной фазе и можно ожидать перехода от режима распространения зоны горения к режиму самовоспламенения пороха.

Зависимость скорости горения модельного смесового пороха от дисперсности частиц угля экспериментально почти не исследовалась. Имеющиеся в литературе отрывочные сведения [18] свидетельствуют, однако, о том, что экспериментальная зависимость $u(d_{r_0})$, по-видимому, значительно слабее, чем $u \sim d_{r_0}^{-1}$. Последнее, следует полагать, связано с тем обстоятельством, что в процессе прессования модельного пороха происходит значительное дробление крупных частиц относительно хрупкого древесного угля.

Проведенное выше сопоставление показывает, что как по характеру зависимости от ряда факторов (состав пороха, давление внешней среды, начальная температура пороха), так и по порядку величины теоретический расчет скорости горения двойной смеси древесного угля с нитратом калия, несмотря на ряд упрощающих допущений, находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, что свидетельствует о справедливости схемы процесса горения, положенной в основу теоретического расчета.

Аналогичная схема, как представляется, может быть использована и при анализе процесса горения других смесей мелкодисперсных трудногазифицирующих горючих с относительно легкогазифицируемыми несамогорящими окислителями (например, смесей частиц металлов с нитратами натрия или калия).

6. Как уже было отмечено выше, экспериментально установлено, что замена в двухкомпонентном смесевом порохе древесного угля чистым углеродом (графитом) приводит к резкому снижению скорости горения или вообще к невозможности горения при атмосферном давлении. Этот результат может быть объяснен на базе развитой в настоящей статье теории горения модельного смесевых пороха. Для частиц углерода (по сравнению с частицами древесного угля) возрастает время их горения и повышается аэродинамическое сопротивление.

Расчет по формуле, аналогичной (11), с учетом изменения температуры горения (см. рис. 1) показывает, что для стехиометрической смеси нитрата калия с углеродом (графитом) скорость горения при атмосферном давлении и начальной температуре $t_0=20^\circ\text{C}$ составляет всего $u\approx 0,1$ мм, т. е. в 20 раз меньше, чем для такой же смеси с древесным углем. По-видимому, при столь низком значении скорости горения неизбежные тепловые потери (опыты ведутся с образцами небольшого диаметра) приводят к затуханию пороха. В то же время повышение давления вызывает возрастание скорости (при $p=100$ ата расчет дает $u\approx 1,2$ мм/сек) и горение смесей нитрата калия с углеродом становится возможным.

В заключение остановимся на вопросе о влиянии добавки серы на скорость горения дымного пороха, не получившем до сих пор объяснения в литературе.

По нашему мнению, это влияние связано с образованием в продуктах сгорания пороха при наличии серы сернистого калия (K_2S), что обеспечивает значительно более высокое тепловыделение (на $\sim 40\%$) по сравнению с образованием K_2O и высвобождает дополнительное количество кислорода для окисления угля. Оба эти фактора приводят к повышению температуры в зоне влияния и, как следствие, к наблюдаемому в экспериментах возрастанию скорости горения дымного пороха (содержащего серу) по отношению к двойной смеси нитрата калия с древесным углем.

Поступила в редакцию
2/XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
2. А. Ф. Беляев, С. Ф. Мазнев. Докл. АН СССР, 1960, 131, 887.
3. А. Ф. Беляев, Г. В. Лукашеня. ЖФХ, 1962, 36, 1050.
4. О. И. Лейпунский. ЖФХ, 1960, 34, 177.
5. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1960, 131, 1400.
6. Б. В. Новожилов. ЖФХ, 1962, 36, 1803.
7. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
8. Л. А. Клячко. Теплоэнергетика, 1966, 8.
9. Г. Д. Сироткин. ЖНХ, 1959, 4, 11.
10. Н. А. Шиллинг. Курс дымных порохов. М., Оборонгиз, 1940.
11. Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурузов, В. А. Медведев и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1962.
12. D. R. Stull, J. Chao, T. E. Dergazarian et al. JANAF Thermochemical Data. Dow. Chem. Comp., Michigan, 1960—1967.

13. F. D. Rossini, D. D. Hagman et al. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties.—U.S. N. B. S., Circular 500, Washington, 1952.
14. В. И. Бабий, И. П. Иванова. Теплоэнергетика, 1965, 9.
15. P. Eisenklam and S. A. Argonachalam. Comb. and Flame., 1966, 10, 2, 171.
16. D. B. Spalding. Fuel, 1951, 30, 6, 121.
17. Я. Г. Зельдович. Теория горения и детонации газов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1944.
18. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Докл. АН СССР, 1960, 133, 4, 866.

УДК 536.46+662.612

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ В ЗАМКНУТОМ ПЕРЕМЕННОМ ОБЪЕМЕ ПРИ ПОДВОДЕ ВЕЩЕСТВА

Б. Т. Ерохин, Ю. И. Федоров

(Москва)

В настоящей статье предложена модель расчета нестационарного периода с учетом дожигания продуктов горения конденсированной системы в кислороде воздуха, находящегося в замкнутом объеме.

Математическая модель построена также с учетом взаимодействия в полужамкнутом объеме и изменяющемся во времени замкнутом объеме (см. рисунок).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА

В соответствии с постановкой задачи принималось, что в замкнутом объеме находится реагирующая смесь, состоящая из воздуха и продуктов горения конденсированной системы. Для диссоциированной смеси принималось, что компоненты газовой смеси идеальны и их термодинамические функции I и S , теплоемкости при постоянном давлении и объеме c_p , c_v и константы равновесия k не зависят от давления. Принималось также, что параметры процесса осреднены по свободному объему.

Опустив промежуточные выкладки, метод расчета воспламенительного периода представим в виде следующих соотношений.

Уравнение сохранения вещества (для продуктов горения первой к-системы)

$$\dot{G}_{вк} = 3\omega_{вн} (1 - Z)^2 \dot{Z} \delta (1 - Z) - g_{вк} \dot{Y}.$$

Под δ здесь и далее подразумевается единичная функция. Здесь

$$\dot{Z} = \frac{u_{1в} p_{в}^{\nu_{в}}}{l_{вн}}, \quad g_{вк} = \frac{G_{вк}}{G_{вк} + G_{тк} + G_{вдк}}$$

