

Добавки серы и угля к составам, состоящим из перхлората аммония и органических горючих, не всегда увеличивают скорость горения последних, но совместное присутствие этих добавок почти всегда увеличивает *и* состава (исключение — состав перхлората аммония с бензидином).

Присутствие серы в зоне химической реакции облегчает протекание химических процессов, содействуя их полному завершению, что происходит только при наличии древесного угля.

Поступила в редакцию
1/XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев, С. Ф. Мазнев. Докл. АН СССР, 1960, **131**, 887.
2. О. И. Лейпунский. ЖФХ, 1960, **34**, 1, 177.
3. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
4. Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил, Э. С. Каданер. ФГВ, 1968, **4**, 33.
5. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, В. М. Зайцев. Методы исследования процессов горения и детонации. М., «Наука», 1969.

УДК 662.215

ВЛИЯНИЕ ОБРАТИМОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин
(Москва)

Известно, что температурный коэффициент скорости горения для большинства ВВ и порохов падает с давлением [1, 2]. Этот факт обычно связывается с тем, что температура горения порохов и ВВ до определенного предела растет с давлением [1, 3]. При этом исходят из общепринятого выражения для температурного коэффициента:

$$\alpha = \frac{d \ln m}{dT_0} = \frac{E}{2RT_0^2}. \quad (1)$$

Вывод выражения (1) для α , помимо обычно оговариваемых допущений, принятых в теории Я. Б. Зельдовича — Д. А. Франк-Каменецкого, связан с предположением о том, что химическая реакция заканчивается лишь при полном израсходовании исходного компонента. В то же время рост температуры горения с давлением свидетельствует, что при заданном давлении p химическое превращение, следствием которого является выделение тепла в системе, полностью не завершено. Причиной этого является обратимость химических реакций, протекающих в зоне горения.

Как известно, обратимые химические реакции заканчиваются при концентрациях исходных реагирующих веществ, отличных от нуля, причем, значения конечных (равновесных) концентраций, а вместе с ними

и температуры, зависят от условий протекания реакции (давления p) и начального состояния системы (температуры T_0). Поэтому, если химические реакции в зоне горения протекают обратимо, выражение (1) для температурного коэффициента нуждается в уточнении.

По-видимому, впервые влияние обратимости химических реакций на скорость горения отметили Я. Б. Зельдович и Н. Н. Семенов [4], которые, рассматривая горение влажной смеси окиси углерода с кислородом, показали, что учет обратной реакции (диссоциация двуокиси углерода) приводит к отклонению от закона $\nu = n/2$ для показателя скорости горения по давлению.

Целью настоящей работы является выяснение влияния обратимости химических реакций на зависимость скорости горения от температуры. Для этого в рамках теории Я. Б. Зельдовича — Д. А. Франк-Каменецкого проводится качественный анализ возможного влияния обратимости химической реакции на температурный коэффициент скорости горения. Обсуждается также влияние обратимости на показатель скорости горения по давлению ν .

В соответствии с теорией Я. Б. Зельдовича — Д. А. Франк-Каменецкого скорость горения определяется выражением:

$$m^2 = \frac{2Q\lambda}{c^2(T_r - T_0)^2} \int_{T_0}^{T_r} W dT. \quad (2)$$

Стоящая под интегралом скорость реакции W является функцией температуры T , концентраций реагирующих веществ b_i и давления p :

$$W = W(T, b_i, p).$$

Для необратимых реакций W обычно принято записывать в виде:

$$W = k_0 \cdot p^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \prod_{i=1}^l b_i^{n_i}. \quad (3)$$

При рассмотрении обратимых реакций будем пользоваться представлением о совместном протекании обеих реакций (прямой и обратной), так что результирующая скорость реакции, входящая в выражение (2) для скорости горения, есть разность скоростей в прямом и обратном направлениях:

$$W = W_1 - W_2. \quad (4)$$

Скорость обратной реакции W_2 , так же как и W_1 , является функцией концентраций, температуры и давления. Предположим, что каждая из этих зависимостей имеет вид, аналогичный (3):

$$W_1 = k_{01} \cdot p^{n_1} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \prod_{i=1}^{l_1} b_i^{n_i},$$

$$W_2 = k_{02} \cdot p^{n_2} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \prod_{j=1}^{l_2} b_j^{n_j}, \quad (5)$$

где b_i — мольные доли исходных веществ; b_j — мольные доли продуктов реакции; E_1, E_2 — энергии активации прямой и обратной реакций.

В случае $Le=1$ совместное рассмотрение уравнений диффузии и теплопроводности в зоне реакции позволяет выразить концентрации b_i, b_j через температуру [5]:

$$b_{i0} - b_i = c \mu_i / Q_i (T - T_0). \quad (6)$$

Здесь Q_i —тепловой эффект на моль i -го компонента; μ_i —молекулярный вес i -го компонента; C —удельная теплоемкость смеси; b_{i0}, T_0 —начальные значения концентраций исходных компонент и температуры. Аналогичное соотношение можно записать для b_j . Температура горения определяется из условий равновесия:

$$W_1(p, b_i(T_r), T_r) = W_2(p, b_j(T_r), T_r), \quad (7)$$

Как видно из (5) и (7) при $n_1 \neq n_2$ температура горения зависит от давления.

Дифференцируя (2) с учетом (4) и (5) и пренебрегая степенными зависимостями по сравнению с экспоненциальными, получим следующие выражения для температурного коэффициента α и показателя скорости горения по давлению ν :

$$\alpha = (I'_1 - I'_2) / 2(I_1 - I_2), \quad (8)$$

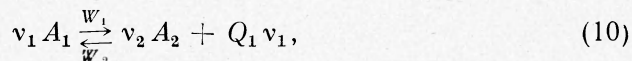
$$\nu = (1/2) [n_1 - (n_2 - n_1) I_2 / (I_1 - I_2)]. \quad (9)$$

Здесь через I_1, I_2, I'_1, I'_2 обозначены интегралы:

$$I_1 = \int_{T_0}^{T_r} W_1 dT; \quad I_2 = \int_{T_0}^{T_r} W_2 dT; \quad I'_1 = \int_{T_0}^{T_r} \frac{dW_1}{dT} dT; \quad I'_2 = \int_{T_0}^{T_r} \frac{dW_2}{dT} dT.$$

При записи соотношений (8), (9) полагалось, в соответствии с общими представлениями о стационарном распространении волны горения, что $W(T_0) = 0$ и $W(T_r) = 0$.

Исследование влияния обратимости на скорость горения проведем для случая, когда ведущей является реакция, схематическое уравнение которой имеет вид:



где Q_1 —тепловой эффект реакции на моль исходного вещества (A_1); ν_1, ν_2 —стехиометрические коэффициенты; A_1, A_2 —символы реагирующих веществ.

Начальное состояние системы определяется заданием исходных концентраций компонент b_{10}, b_{20} и начальной температуры T_0 :

$$b_{20} = 0; \quad b_{10} = 1.$$

Парциальные давления реагирующих веществ и температура в конечном (равновесном) состоянии связаны через закон действующих масс, который для реакции (10) можно записать следующим образом:

$$(p_{1r})^{\nu_1} / (p_{2r})^{\nu_2} = k'_0 \cdot \exp(-Q_1 \nu_1 / RT_r). \quad (11)$$

Индекс «г» указывает, что соответствующая величина относится к конечному (равновесному) состоянию.

Заменяя парциальные давления мольными долями, получим:

$$b_{1r} / (1 - b_{1r})^{1+\delta} = p^\delta \cdot k_0 \cdot \exp(-Q_1 / RT_r). \quad (12)$$

Здесь

$$\delta = (\nu_2 - \nu_1) / \nu_1; \quad k_0 = (k'_0)^{1/\nu_1}; \quad 1 - b_{1r} = b_{2r}.$$

Исключая с помощью (6) величину b_{1r} из (12), получим уравнение, определяющее температуру горения T_r :

$$\frac{1 - (T_r - T_0) c / Q}{[(T_r - T_0) c / Q]^{1+\delta}} = p^\delta \cdot k_0 \cdot \exp(-Q_1 / RT_r), \quad (13)$$

где Q —тепловой эффект реакции на грамм вещества ($Q = Q_1 / \mu_1$). Помимо величины T_r для вычисления интегралов I_1, I_2, I'_1, I'_2 , входя-

ших в выражение для α и ν , необходимо знать скорости прямой и обратной реакции. Зависимость скорости W_1 от параметров определяется механизмом реакции. Будем считать, что реакция в прямом направлении имеет первый порядок по реагирующему веществу и n порядок по давлению:

$$W_1 = k_{01} \cdot p^{n_1} \cdot b_1 \cdot \exp(-E_1/RT). \quad (14)$$

Что касается скорости обратной реакции W_2 , то произвол в ее задании ограничивается тем, что функциональная связь между величинами в равновесном состоянии, определяемая из уравнения (7), должна быть такой же, как и в законе действующих масс (12). Другими словами, уравнения (7) и (12) должны быть эквивалентны. Эквивалентность будет иметь место, если положить, что

$$W_2 = W_1 [(1 - b_1)^{1+\delta} k_0/b_1]^s. \quad (15)$$

Показатель s в формуле (15) обычно считают близким к единице [6]. Положим $s=1$, тогда выражение для скорости обратной реакции примет вид:

$$W_2 = k_{02} \cdot p^{n_2} (1 - b_1)^{1+\delta} \exp(-E_2/RT), \quad (16)$$

$$n_2 = n_1 + \delta; \quad E_2 = E_1 + Q_1; \quad k_{02} = k_{01} \cdot k_0.$$

Воспользовавшись равенствами (6) и (12), представим W_1 и W_2 в виде функций безразмерной температуры $\theta = (T_r - T) E_1/RT_r^2$:

$$W_1 = k_{01} \cdot p^m \cdot \exp(-E_1/RT_r) [(1 - \tau_r) + \gamma \theta] \exp[-\theta/(1 - \beta \theta)],$$

$$W_2 = k_{01} \cdot p^m \cdot \exp(-E_1/RT_r) (1 - \tau_r) (1 - \gamma \theta)^{1+\delta} \cdot \exp[-(E_2/E_1)\theta/(1 - \beta \theta)];$$

$$\beta = RT_r/E_1; \quad \gamma = RT_r^2/E_1(T_r - T_0); \quad \tau_r = (T_r - T_0)c/Q. \quad (17)$$

Параметры β и γ являются существенно малыми в теории горения, а экспоненциальный член $\exp(-\theta/(1 - \beta \theta))$ реально отличен от нуля лишь при $\theta \ll 1$ ($\theta > 0$), поэтому при интегрировании функции $W_1(\theta)$ и $W_2(\theta)$ будем полагать, что:

$$1 - \beta \theta \approx 1; \quad 1 - \gamma \theta \approx 1. \quad (18)$$

В приближении (19) вычисление интегралов I_1, I_2 дает:

$$I_1 = k_{01} \cdot p^{n_1} \exp(-E_1/RT_r) (RT_r^2/E_1) [(1 - \tau_r) + \gamma], \quad (19)$$

$$I_2 = k_{01} \cdot p^{n_1} \exp(-E_1/RT_r) (RT_r^2/E_1) [(1 - \tau_r) E_1/L_2].$$

Для интегралов I_1, I_2 в том же приближении имеем:

$$I_1' = k_{01} \cdot p^{n_1} \exp(-E_1/RT_r) (c/Q) (RT_r^2/E_1), \quad (20)$$

$$I_2' = -k_{01} \cdot p^{n_1} \exp(-E_1/RT_r) (c/Q) (RT_r^2/E_1) [(1 - \tau_r)/\tau_r] (E_1/E_2) (1 + \delta).$$

Температурный коэффициент α найдем, подставив (19) и (20) в (8)

$$\alpha = \frac{1}{2} \cdot \frac{c}{Q} \cdot \frac{1}{\tau_r} \cdot \frac{\varepsilon(1 + \delta) + \tau_r(1 - \varepsilon \delta)}{(1 - \tau_r) + (1 + \varepsilon) \beta_0 (1 + \tau_0/\tau_r)^2 \tau_r}, \quad (21)$$

$$\beta_0 = RQ/cE_1; \quad \varepsilon = E_1/Q_1; \quad \tau_0 = T_0c/Q.$$

Величина τ_r является мерой завершенности реакции; с приближением τ_r к единице полнота реагирования также приближается к единице. Соответственно этому при $\tau_r \rightarrow 1$ (21) переходит в обычное выражение для α :

$$\alpha(\tau_r = 1) = E_1/2R(T_0 + Q/c)^2, \quad (22)$$

что совпадает с (1), поскольку в данном случае $T_r = T_0 + Q/c$. Однако в случае $\tau_r < 1$ выражение (21) отличается от (1). Последнее, вводя безразмерную величину τ_r , можно представить в виде:

$$\alpha = c/2Q\beta_0(\tau_0 + \tau_r)^2, \quad (1a)$$

На рис. 1 показано относительное изменение α в зависимости от τ_r , рассчитанное по формуле (21) для различных значений параметров $\beta_0, \varepsilon, \tau_0$ ($\delta=0$). Для сравнения дана кривая $b(\alpha(\tau_r))$, отвечающая формуле (1). Из рисунка видно, что учет обратимости существенно сказывается на температурный коэффициент α : в частности, это может привести к качественно отличной от (1) зависимости α от температуры горения (т. е. от давления). Среди особенностей, обусловленных влиянием обратимости реакции, отметим возможность существования участков, где α растет с температурой, а также то обстоятельство, что α оказывается всегда меньше значения определенного по формуле (1). Для выяснения физического смысла полученного результата выражение для скорости горения запишем, полагая при этом, что определяющую роль играет экспоненциальная зависимость скорости горения от температуры, в виде:

$$m \sim \exp(-E_1/2RT_r).$$

Тогда для температурного коэффициента α по определению имеем

$$\alpha = (E_1/2RT_r^2) \cdot (dT_r/dT_0). \quad (23)$$

Температура горения определяется равенством:

$$T_r = T_0 + \tau_r Q/c, \quad (24)$$

где τ_r — глубина превращения. В случае, если рассматриваемая реакция является необратимой, величина τ_r не меняется при изменении T_0 , что приводит к соотношениям:

$$dT_r/dT_0 = 1; \quad \alpha = E_1/2RT_r^2.$$

Для обратимых реакций из (13) имеем:

$$\frac{dT_r}{dT_0} = \frac{1 + \delta(1 - \tau_r)}{1 + \delta(1 - \tau_r) + (c\mu_1/R)\tau_r(1 - \tau_r)/(\tau_r + \tau_0)^2}. \quad (25)$$

Отсюда видно, что dT_r/dT_0 всегда меньше единицы ($0 < \tau < 1$), т. е. повышение начальной температуры системы, способной к экзотермическому превращению, на величину ΔT_0 приводит к повышению конечной температуры T_r на величину ΔT_r , меньшую, чем ΔT_0 . Глубина превращения при этом уменьшается, поскольку в соответствии с (24)

$$(Q/c)d\tau_r/dT_0 = dT_r/dT_0 - 1 < 0.$$

Такое поведение системы находится в соответствии с принципом Ле-Шателье [7]. Прямым следствием этого принципа является заниженное значение α по сравнению с вычисленным по формуле (1), т. е. без учета обратимости реакции. Относительно разности $\Delta T_0 = \Delta T_r$ можно заметить, что она стремится к нулю ($dT_r/dT_0 \rightarrow 1$) в случае, когда $\tau_r \rightarrow 1$

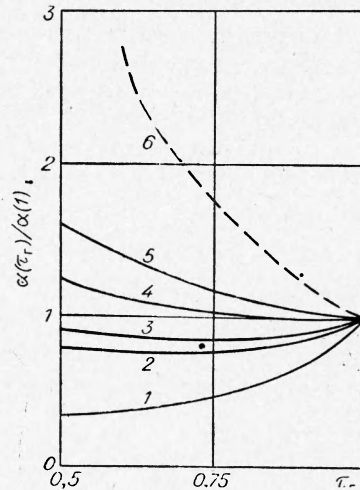


Рис. 1. Зависимость относительной величины температурного коэффициента $\alpha(\tau_r)/\alpha(1)$ от степени завершенности реакции τ_r ($\tau_r = c(T_r - T_0)/Q$).

1 — $\beta=0,1, \varepsilon=0,5, \tau_0=0$; 2 — $\beta=0,1, \varepsilon=2, \tau_0=0$; 3 — $\beta=0,1, \varepsilon=2, \tau_0=0,2$; 4 — $\beta=0,2, \varepsilon=2, \tau_0=0$; 5 — $\beta=0,3, \varepsilon=2, \tau_0=0$; 6 — $\tau_0=0$.

(т.е. в том случае, когда превращение близко к полному завершению и система не способна компенсировать внешние воздействия).

Поскольку величина α в соответствии с (23) есть произведение двух функций температуры T_r , одна из которых ($E_1 2R T_r^2$) падает, а другая ($d T_r / d T_0$) растет с увеличением T_r , то зависимость $\alpha(T_r)$ может иметь экстремальный характер. Действительно, как показывает анализ выражения (21), величина α имеет минимум, если выполняется неравенство:

$$\beta_0[1 + (2 + \delta)\epsilon] < 1.$$

Заметим, что ввиду логарифмической (в соответствии с (13)) зависимости T_r от давления область минимума в координатах $\alpha - p$ может оказаться сильно растянутой, и на эксперименте ее легко принять за участок $\alpha = \text{const}$.

Выражение для показателя скорости горения по давлению с учетом обратимости найдем, подставив (19) в (9)

$$v_1 = \frac{n_1}{2} - \frac{\delta}{2} \epsilon \frac{1 - \tau_r}{(1 - \tau_r) + (1 + \epsilon) \beta_0 (1 + \tau_0 / \tau_r)^2 \tau_r}. \quad (26)$$

Знак поправки на обратимость, как видно из (26), определяется знаком δ : положительным δ соответствует уменьшение, отрицательным — увеличение. Вместе с тем δ определяет и направление воздействия давления на температуру горения. Действительно, дифференцируя почленно (13), имеем:

$$\frac{d \ln (T_r - T_0)}{d \ln p} = - \frac{\delta}{(c/R) \tau_r / (\tau_r + \tau_0)^2 + (1 + \delta) + \tau_r / (1 - \tau_r)}. \quad (27)$$

Отсюда видно, что при $\delta < 0$ температура горения растет, а при $\delta > 0$ падает с ростом давления, так что направление изменения v совпадает с направлением изменения температуры горения с давлением.

В зависимости от того, какова степень незавершенности реакции, показатель v может принимать значения:

$$\text{от } v = n_1/2 \text{ при } (1 - \tau_r) \ll (1 + \epsilon) \beta_0 (1 + \tau_0 / \tau_r)^2 \tau_r$$

$$\text{до } v = n_1/2 - (\delta/2) \epsilon \text{ при } (1 - \tau_r) \gg (1 + \epsilon) \beta_0 (1 + \tau_0 / \tau_r)^2 \tau_r.$$

Первое соотношение соответствует случаю, когда превращение проходит практически до конца, второе — случаю, когда равновесие сильно сдвинуто в сторону исходных продуктов (например, сильная диссоциация продуктов реакции). Последнее выражение для v совпадает с результатом, полученным Я. Б. Зельдовичем и Н. Н. Семеновым в работе [4], применительно к горению окиси углерода в кислороде (схема реакции и выражение для скорости несколько отлично от рассматриваемых здесь).

Интересно отметить, что при $\delta > 0$ величина v может оказаться отрицательной — для этого достаточно, чтобы выполнялось неравенство:

$$\delta \epsilon > n_1.$$

Однако, в соответствии с (27), $\delta > 0$ означало бы падение температуры горения с давлением. Авторам не известны случаи, когда бы такая зависимость $T_r(p)$ была обнаружена экспериментально или в результате проведения термодинамических расчетов, хотя, в принципе, такая ситуация не является невозможной. В связи с этим представлял бы интерес термодинамический расчет зависимости температуры горения от давления для пикрата калия, у которого, как отмечалось в [8], аномальная зависимость скорости горения от давления ($v < 0$) сопровождается отчетливо выраженным изменением в составе продуктов сгорания.

В области параметров между двумя указанными выше предельными значениями величина ν меняется с давлением. В случае $\delta < 0$ ν падает по мере роста давления. Поскольку температура горения логарифмически зависит от давления, а зависимость $\nu(\tau_r)$, как видно из рис. 2, наоборот, насыщается в области малых τ_r , то следует ожидать, что зависимость $\nu(p)$ окажется слабой, так что на выбранном конечном интервале давлений величина ν может считаться постоянной. Заметим, что показатель ν при этом может оказаться нецелочисленным. Последнее обстоятельство без учета обратимости может трактоваться, как результат «дробной кинетики» реакции.

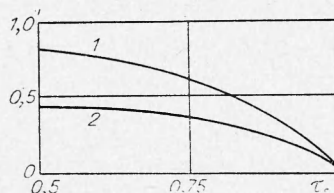


Рис. 2. Зависимость величины ν_1 от степени завершенности реакции τ_r ($\nu = n_1/2 - \nu_1\delta/2$).
1 — $\varepsilon=1$, $\beta=0,1$, $\tau_0=0$; 2 — $\varepsilon=0,5$, $\beta=0,1$, $\tau_0=0$.

Рассмотренный в настоящей работе эффект влияния обратимости на зависимость скорости горения от температуры и давления в той или иной степени всегда имеет место при горении, поскольку все химические реакции, вообще говоря, обратимы. Однако полученные выражения (21), (26) для α и ν позволяют сделать вывод, что при вычислении этих величин влиянием обратимости можно пренебречь в случае, если выполняется неравенство:

$$(1 - \tau_r)/\tau_r \ll \beta_0.$$

Последнее утверждение не распространяется на производные этих величин. Например, $d\alpha/dT_r$, как видно из рис. 1, может существенно отличаться от той же величины, вычисленной без учета обратимости при τ_r , сколь угодно близком к единице.

В заключение отметим, что численное решение задачи, основанное на решении соответствующих дифференциальных уравнений (для реакции вида (10)), показало удовлетворительное совпадение приближенных выражений, полученных с помощью (2) и результатов численных расчетов.

Авторы благодарны А. Г. Мержанову за обсуждение работы и Н. А. Белкиной за проведение численных расчетов.

Поступила в редакцию
21/XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение ВВ. М., 1966.
2. К. К. Андреев, М. С. Плясунов. Сб. «Теория ВВ». М., 1967, стр. 263.
3. А. Ф. Беляев, Г. В. Лукашениа. Докл. АН СССР, 1963, 148, 1327.
4. Я. Б. Зельдович, Н. Н. Семенов. ЖЭТФ, 1940, 10, 1116.
5. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., 1967.
6. С. Бенсон. Основы химической кинетики. М., 1964.
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М., 1964.
8. Б. Н. Кондриков, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Сб. «Теория ВВ». М., 1967, стр. 338.