

СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ
С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ СМЕШЕНИЯ КОМПОНЕНТ

[А. Ф. Беллев], Ю. В. Фролов, В. Ф. Дубовицкий

(Москва)

Степень смешения окислителя и горючего гетерогенной смесевой системы зависит от размера их частиц и тщательности самого смешения. Чем меньше среднее расстояние между частицами окислителя и горючего, тем выше степень смешения, тем ближе система к гомогенной.

Влияние степени смешения на скорость горения (u) и ее зависимость от давления $u(p)$ рассматривались неоднократно [1—3]. Изложенные ниже обстоятельства вынуждают вновь вернуться к этому вопросу.

Было установлено [4], что некоторые смесевые системы относительно высокой степени смешения имеют ход $u(p)$, схематически показанный сплошной линией на графике рис. 1¹. Как при низких давлениях (участок А), так и при высоких (участок В) наблюдается линейная зависимость $u(p)$. Для участка А последняя была объяснена [4] тем, что из-за малых скоростей реакции при низких давлениях продукты распада окислителя и горючего успевают почти полностью смешаться до

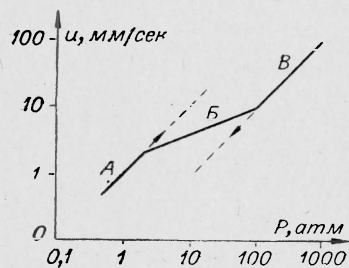


Рис. 1. Ход $u(p)$ некоторых смесевых систем относительно высокой степени смешения.

зоны высокотемпературной реакции. В результате реагирует почти гомогенная газовая смесь, образуя почти плоский фронт горения. Процесс горения идет в кинетическом режиме и $u(p)$ выражается той же зависимостью, что и для однородных испаряющихся ВВ. Появление участка В (впервые экспериментально зафиксированного Глазковой и Терешкиным [5]) было объяснено в [4] тем, что фронт горения при высоких давлениях является совокупностью «носиков» факелов, распространяющихся вдоль контактов окислителя и горючего.

При изучении простейшего вида контактного горения Бахманом с сотрудниками [6, 7] было установлено, что зависимость скорости распространения горения вдоль контакта от давления является сильной, близкой к линейной.

Для участка В переходного от А к В $v < 1$. На рис. 1 представлен простейший случай $v = \text{const} \approx 0,4$. В общем случае v может меняться вплоть до $v < 0$.

¹ Для обычно используемого соотношения $u = b p v$ в логарифмической шкале должна получиться прямая, наклон которой дает v . Если $v = 1$ ($u = b p$), то угол наклона равен 45° .

Если изложенное объяснение характера зависимости $u(p)$ для смесевой системы в широком интервале давлений обосновано хотя бы в виде предварительной схемы, то при существенном изменении степени смешения границы участков должны сдвинуться.

Предположим, что степень смешения увеличена (уменьшен размер тщательно перемешанных частиц окислителя и соответственно горючего). Тогда смешение продуктов распада компонентов облегчится и будет успевать завершаться при более высоких давлениях. Соответственно сильная зависимость $u(p)$ (участок A) будет наблюдаться при более высоких давлениях. С другой стороны, если состав будет состоять из более крупных зерен, то область A может вообще исчезнуть (при $p > 1$ атм), а область факельного горения сдвинется в сторону низких давлений.

Основные опыты были проведены с уплотненным прессованием стехиометрическими смесями перхлората аммония и сахарозы (весовое отношение $\frac{m_{\text{ок}}}{m_{\text{гор}}} = \frac{25}{75}$); степень смешения смесей менялась в весьма широком диапазоне. В опытах использовалось несколько степеней смешения.

I. Смешение «грубое». Смешивались частицы перхлората аммония ~ 300 мк и частицы сахарозы ~ 150 мк. При запрессовке частицы могли раздавливаясь без перемещения.

I'. Наряду с обычной смесью были проведены опыты со слоистыми системами. Для их изготовления была использована прямоугольная пресс-форма, позволявшая прессовать заряды с чередующимися слоями перхлората аммония (толщина слоя ~ 600 мк) и сахарозы (~ 250 мк). В целом для заряда весовое соотношение компонентов было стехиометрическим. При рассмотрении горения вдоль слоев возникало контактное горение [6], но с взаимодействием «носиков» факелов.

Опубликованы данные [8] по сравнению горения слоистых и обычных (неупорядоченных) систем при относительно малой плотности.

II. Смешение «улучшенное». В агатовой ступке тщательно перемешивались перхлорат аммония, измельченный на вибромельнице, и сахарная пудра; средний размер частиц смеси ~ 10 – 12 мк.

III. Смешение совместным «высаживанием». Перхлорат аммония и сахароза, взятые в стехиометрическом соотношении, совместно растворялись в нагретом метаноле. Раствор выливался в большое количество охлажденного петролейного эфира, в котором метанол растворялся, а перхлорат аммония и сахароза совместно высаживались в виде частиц порядка ~ 8 – 10 мк, которые частично были смешанными; распределение компонент при этом могло быть неоднородным.

IV. Смешение в вибромельнице. В вибромельницу загружалась стехиометрическая смесь перхлората аммония и сахарозы; измельчение и смешение компонентов шло одновременно. Время обработки при этом было увеличено до 1–4 часов, т. е. по сравнению с обычным измельчением приблизительно на порядок. В одном варианте компоненты смешивались непосредственно («всухую»); в другом — под слоем бензина. Последний вариант безопаснее в отношении возможности возникновения взрыва при смешении. Средний размер частиц компонентов ~ 2 мк.

Как уже отмечалось, все смеси уплотнялись методом глухого прессования до относительной плотности $\rho/\rho_{\text{max}} = 0,96$ — $0,98$ в виде цилиндров (для «неупорядоченных» смесей) диаметром $d = 8$ мм и высотой $h = 8$ – 15 мм. Боковая поверхность образцов «бронировалась» слоем эпоксидной смолы или фосфат-цемента. При больших скоростях горения смесь прессовалась в латунные трубки и в них же сжигалась. Опыты

проводились в бомбах постоянного давления в сжатом азоте. Скорость горения определялась по времени горения образца известной длины; время горения фиксировалось чувствительным пьезодатчиком.

Результаты опытов со стехиометрическими смесями перхлората аммония и сахарозы даны на рис. 2 (шкала логарифмическая). Отме-

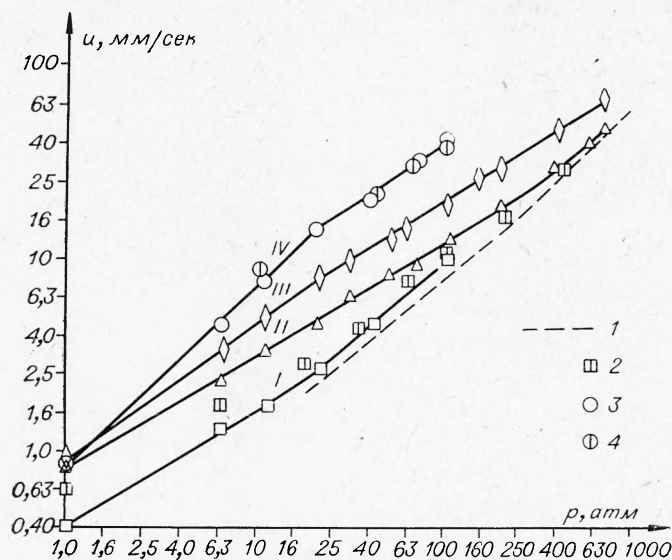


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления смеси перхлората аммония и сахарозы.

1 — данные Глазковой; 2 — данные для слоевых зарядов (I'); 3 — смещение под слоем бензина; 4 — смещение «всухую».

тим, что нанесенные экспериментальные точки представляют собой среднее из 2—3 измерений. Непосредственно из рис. 2 видно, что при одинаковом соотношении одних и тех же компонент разные степени смешения дают существенно различные скорости горения (особенно с учетом того, что шкала логарифмическая). Так, например, при давлении 40 атм $u_I = 4,6$ мм/сек; $u_{II} = 7,2$ мм/сек; $u_{III} = 12$ мм/сек; $u_{IV} = 23$ мм/сек. Отметим, что u (начиная от 40 атм и вплоть до 100—150 атм) близко к скорости горения чистого перхлората аммония. Это обстоятельство отмечали неоднократно, но оно справедливо в указанном интервале давления лишь для «грубой» смеси. Приведем отношение скоростей горения при разных степенях смешения (также при давлении 40 атм) $u_{II}/u_I \approx 1,6$; $u_{III}/u_I \approx 2,6$; $u_{IV}/u_I \approx 5,0$.

Рассмотрим ход отдельных линий. Все линии состоят из отдельных прямых отрезков, для которых справедливо соотношение $u = bp^v$. Однако в разных диапазонах давления и для разных степеней смешения b и v различны.

Линия I (грубое смешение, экспериментальные точки — квадраты). От 1 до 10 атм (ата) $v \approx 0,6$; от 15 до 100 атм $v = 0,9$. На рис. 2, 1 показаны данные Глазковой, которые в интервале 15—100 атм весьма близки к описываемым. При давлениях выше 200—250 атм, по данным Глазковой, $v \approx 1,0$. На рис. 2, 2 нанесены данные для слоевых зарядов. Скорости горения и характер $u(p)$ близки к таковым для неупорядоченных систем с размером частиц, близким к размеру слоев. Но, как правило, скорости горения слоевых зарядов, при одинаковых давлениях несколько выше, чем у неупорядоченных систем.

Линия II (смещение «улучшенное» — прямоугольники). От атмосферного давления до 250 атм $\nu=0,6$. При $p>300$ атм $u(p)$ становится близкой к линейной и сближается с системой I.

Линия III (смещение высаживанием — ромбики): до 10 атм имеет $\nu\sim 0,8$; от 15 до 700 атм $\nu=0,6$.

Линия IV (смещение в вибрмельнице): до 20 атм весьма сильная зависимость $u(p)$ ($\nu\approx 0,95$); от 20 до 100 атм $\nu=0,7$.

Из анализа рис. 2 следует весьма важный вывод: изменение дисперсности смесевой двухкомпонентной системы действительно резко сдвигает линейные участки $u(p)$ низкого и высокого давления в ту или иную сторону по шкале давлений. Так, значительно увеличив степень смещения (IV) и облегчив перемешивание продуктов распада, «протянули» линейный закон низкого давления (см. рис. 1, A) вплоть до 20 атм.

При давлении в 20 атм система грубого смещения (I) также имеет сильную зависимость $u(p)$, но уже за счет распространения в область низкого давления «факельного горения», обычно имеющего место при высоких p . С понижением давления горение вступает в переходную стадию B, а участок плоского фронта A вообще отсутствует (по крайней мере, при $p>1$ атм).

Весьма характерным является совпадение хода изменения с давлением скорости горения системы (I) со слоистой системой (I'), у которой горение идет непосредственно по контакту слоев горючего и окислителя, т. е. в более чистом виде осуществляется «факельное горение» в «носиках». Это, по-видимому, не случайно, а лишь подчеркивает сходство условий распространения процесса в обоих случаях.

У смеси с улучшенным смещением (II) сильно растянута промежуточная область B. Анализ аналогичных по дисперсности составов на перхлорате аммония показывает [4], что эта область может начинаться при $p=1-2$ атм и заканчиваться, как это видно из графика рис. 2, при давлениях в 250—300 атм. Значение ν в этом интервале давлений в настоящих опытах равно 0,6.

Увеличение степени смещения компонент путем совместного их высаживания (III) привело к сдвигу начала линейного закона высоких давлений до давления 700—800 атм. При низких же p , по-видимому, перемешивание продуктов разложения перед высокотемпературной зоной реакции завершиться полностью не успевает. Однако усиление роста скорости горения с давлением при 1—10 атм все же ощутимо: показатель степени в формуле $u=bp^\nu$ равен 0,8.

Еще раз подчеркнем, что, хотя частицы системы III сравнительно мало отличаются по размеру от полученных обычным измельчением (II) на вибрмельнице, сахара и перхлорат аммония частично могут быть смешанными уже внутри кристаллов при их образовании.

Рассмотренные закономерности экспериментально получены на составе, где окислитель и горючее сравнительно легко газифицируются путем прямого разложения или сублимации. Переход одного из компонент (или обоих) перед газификацией в жидкую фазу, по-видимому, может оказать заметное влияние на характер и положение вышеуказанных областей в силу изменения состояния поверхностного слоя конденсированной фазы заряда. В связи с этим были проведены опыты со стехиометрической системой, где в качестве горючего был взят уротропин (разлагается при 263°С), а окислителя — перхлорат аммония (разлагается) или перхлорат калия (перед разложением плавится) (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что области A, B и B существуют и на ПХА и ПХК; на перхлорате калия они обозначены более четко, чем на перхлорате

аммония. Плоский фронт горения на ПХК сохраняется до 20 атм; переходная область имеет $\nu=0,5$. При горении аналогичной по степени смешения системы на перхлорате аммония (I) предельное давление, при котором перемешивание газообразных продуктов разложения исходных компонент происходит еще достаточно полно, равно тем же 10—15 атм, но выше меняется пропорционально $p^{0,8}$.

Линейный закон «факельного горения» для уротропина с ПХК (рис. 3, 4) выявляется также весьма рано — при 20—25 атм; подобный режим для (II), даже при более

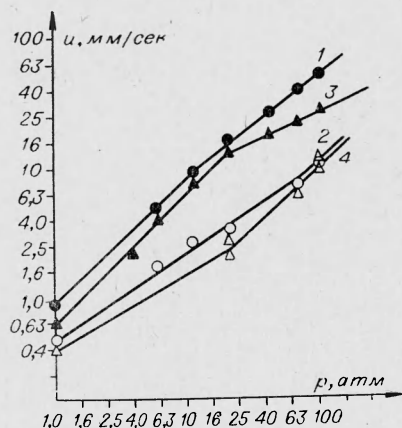


Рис. 3. Измеренные скорости горения и давления (масштаб логарифмический).

1 — перхлорат аммония — уротропин, смешение в вибромельнице; 2 — ПХА — уротропин, смешение «грубое» (размер частиц ПХА ~ 300 мк, уротропина ~ 200 мк); 3 — перхлорат калия — уротропин, смешение в вибромельнице; 4 — ПХК — уротропин, смешение «грубое» (размер частиц ~ 200 мк).

крупных частицах окислителя, начинается лишь с давлений в 80—100 атм. По-видимому, одной из причин этих различий является именно то, что перхлорат калия перед разложением плавится и при этом обеспечивает более тесный контакт с зёрнами уротропина. Но не исключено, что существенным может оказаться изменение и других характеристик систем.

Суммируя изложенное выше, еще раз подчеркнем, что при горении простейшей двухкомпонентной смеси горючее — окислитель с легко разлагающимися компонентами возможно существование трех характерных областей:

А — область плоского фронта горения и линейной зависимости $u(p)$ при малом давлении;

Б — область постепенного перехода от плоского фронта к «факельному горению» по границе горючее — окислитель;

В — область факельного горения, обеспечивающая своеобразный кинетический режим горения в «носиках» с при-

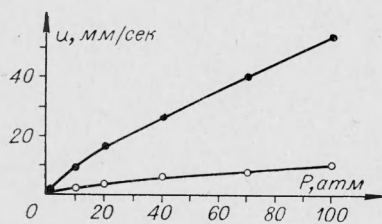


Рис. 4. Кривые 1 и 2 (рис. 3) в обычной системе координат.

сущей ему сильной зависимостью от давления.

Наличие и протяженность этих режимов горения в значительной мере определяются степенью смешения компонент. Чем выше степень смешения, чем выше дисперсность горючего и окислителя, тем сильнее эти области по давлению сдвинуты вправо. И наоборот, чем «грубее» смешение, тем резче они смещены в сторону меньших давлений (при этом области А и Б могут вообще исчезнуть).

Введение в такую двухкомпонентную систему всякого рода добавок и катализаторов, а также изменение физико-химических свойств компонент может радикальным образом усложнить рассмотренную схему.

В заключение отметим еще один полезный и интересный факт. Только используя различные методы смешения, авторы могли резко

