

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Серебренников, В. В. Матренинский. Охрана лесов от пожаров. Л., Гослестехиздат, 1973.
2. Н. Н. Красавина.— В сб.: Современные вопросы охраны лесов от пожаров и борьбы с ними. М., «Лесная промышленность», 1965.
3. Э. В. Конев.— В сб.: Вопросы лесной пирологии. Красноярск. ИЛИД СО АН СССР, 1970.
4. А. И. Сухинин, Э. В. Конев.— В сб.: Вопросы лесной пирологии. Красноярск, ИЛИД СО АН СССР, 1972.
5. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1949, 19, 10.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ С ТЕПЛОПРОВОДЯЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

А. В. Болдырева, Р. П. Митрофанова, В. В. Болдырев

1. Введение в топливо теплопроводящих элементов (ТПЭ)— один из способов повышения скорости горения физическим путем. При изготовлении в топливную шашку помещается одна или несколько металлических пластин, ориентированных вдоль ее оси. В процессе горения благодаря значительно большей теплопроводности металла по сравнению с теплопроводностью топлива размеры зоны прогрева топлива увеличиваются и появляются дополнительные условия для переноса тепла из зоны горения к поверхности горящего топлива, что приводит к значительному увеличению скорости горения. При этом зона прогрева топлива вблизи теплопроводящего элемента гораздо больше, чем толщина прогретого слоя в обычных топливах [1, 2].

Условия теплообмена между зоной горения и топливом, возникающие в образцах с теплопроводящими элементами, и развитие реакционной зоны вдоль ТПЭ могут быть причиной отличия в эффективности действия добавок на скорость горения.

Если в топливо вводится катализатор, то эффективность его действия зависит от соотношения между временем пребывания катализатора в активной зоне и временем каталитической реакции. Принимая во внимание, что вблизи пластины толщина прогретого слоя существенно увеличивается по сравнению с толщиной прогретого слоя в топливе без теплопроводящих элементов, следует ожидать и увеличения времени пребывания частицы катализатора в активной зоне. Поскольку это время у топлива со скоростями горения от 1 до 10 мм/с мало и равно $10^{-1} \div 10^{-3}$ с, то при значительном его увеличении за счет теплопроводящих элементов эффективность катализатора должна повыситься. Реакция успеет пройти не только на внешней поверхности катализатора, но и в его порах.

Если добавка есть вещество, способное превращаться в катализатор в процессе горения топлива, то различие между характером влияния добавки на горение топлив, содержащих ТПЭ, и без них должно стать еще большим. Это связано с тем, что время, необходимое для превращения добавки в катализатор, должно быть меньше или, во всяком случае, сравнимо со временем пребывания добавки в зоне горения.

Увеличение времени пребывания в зоне нагрева может привести к тому, что вещество, обычно не являющееся катализатором горения, в условиях горения топлива с теплопроводящими элементами начнет проявлять каталитические свойства.

Т а б л и ц а 1

Влияние толщины теплопроводящих элементов на скорость горения (мм/с) смеси ПХА+полистирол при различных давлениях

Толщина ТПЭ	u	Z	u	Z	u	Z
	20 атм		40 атм		60 атм	
Без фольги	5,2	—	7,4	—	9,13	—
3 слоя фольги						
5 мкм	7,5	1,5	11,5	1,55	15,4	1,71
20 мкм	8	1,6	12,7	1,72	16,0	1,77
60 мкм	11	2,2	14,4	1,95	18,0	2,0

В данной работе сделана попытка выяснить:

а) имеется ли различие во влиянии добавок на процесс горения в обычном топливе и в топливе, содержащем теплопроводящие элементы в виде металлических пластин;

б) если такое различие существует, то каким образом оно может быть связано с физико-химическими свойствами добавок.

2. Для проведения исследования были использованы образцы топлива прямоугольной формы (высота 40 мм, сечение 4×4 мм), изготовленные из стехиометрической смеси перхлората аммония (фракция 100—200 мкм) с полистиролом (фракция <100 мкм) методом глухого прессования. Исследуемые добавки, дисперсность которых была <50 мкм, вводились в топливо в количестве 1—3 вес. %. Образцы бронировались раствором линолеума в ацетоне. В качестве теплопроводящих элементов была использована алюминиевая фольга толщиной 5; 10; 20 и 60 мкм в виде полосок длиной 40 и шириной 4 мм, которые запрессовывались по длине образца на равном расстоянии одна от другой.

Скорость горения определялась в бомбе постоянного давления в атмосфере азота при давлениях 10—80 атм с помощью фотоэлемента. Относительная погрешность методики измерения скорости горения не превышала +1,4%. Каждая экспериментальная точка на приводимых ниже графиках дублировалась не менее 7—8 раз. Экспериментальный разброс при воспроизведении опытов составлял ~5%.

Чтобы убедиться, что использованная методика исследования влияния добавок соответствует принятой модели и полученные результаты можно сравнить с результатами, полученными другими авторами на других составах с ТПЭ, были проведены две серии экспериментов.

В первой серии исследовалось влияние толщины фольги теплопроводящего элемента на скорость горения топлива. Результаты опытов представлены в табл. 1, из которой следует, что с увеличением толщины фольги от 5 до 60 мкм эффективность действия теплопроводящего элемента увеличивается. Сопоставляя эти результаты и данные работы [3], можно заключить, что исследования проводились в области, где преобладающими являются процессы, связанные с передачей тепла от пламени к топливу, а тепловые потери через фольгу не играют существенной роли.

Во второй серии была исследована зависимость скорости горения топлива от числа ТПЭ при давлении 40 атм. Из результатов этой серии опытов, приведенных в табл. 2, следует, что образцы топлива, содержащие от 1 до 3 теплопроводящих элементов, горят с почти одинаковой скоростью. Полученные результаты показывают, что несмотря на отличие в составе использованной

Т а б л и ц а 2

Зависимость скорости горения (мм/с) от числа теплопроводящих элементов

Толщина ТПЭ, мкм	u при количестве ТПЭ		
	1	2	3
5	11,4	11,2	11,5
20	12,3	12,9	12,7
60	14,7	14,1	14,4

Скорость горения (мм/с) и эффективность действия катализаторов

Состав	10 атм				20 атм			
	u	$Z_{доб}$	$Z_{ТПЭ}$	$Z_{общ}$	u	$Z_{доб}$	$Z_{ТПЭ}$	$Z_{общ}$
	Без добавки	—	—	—	—	5,2	—	—
3 слоя фольги 5 мкм	—	—	—	—	7,6	—	1,6	—
3 слоя фольги 20 мкм	—	—	—	—	8,2	—	1,8	—
1% ХМ	—	—	—	—	7,5	1,4	—	—
1% ХМ, 3 слоя фольги 5 мкм	—	—	—	—	12,4	1,6	1,65	2,38
1% ХМ, 3 слоя фольги 20 мкм	—	—	—	—	13,7	1,7	1,83	2,6
3% Al	—	—	—	—	5,41	1,04	—	—
Без добавки	4,6	—	—	—	6,6	—	—	—
2 слоя фольги 10 мкм	7,0	—	1,52	—	9,9	—	1,5	—
2 слоя фольги 20 мкм	7,6	—	1,65	—	10,5	—	1,59	—
1% Fe ₂ O ₃	4,4	0,96	—	—	6,6	0,99	—	—
1% Fe ₂ O ₃ , 2 слоя фольги 10 мкм	8,5	1,21	1,93	1,85	12,7	1,28	1,92	21,91
1% Fe ₂ O ₃ , 2 слоя фольги 20 мкм	8,8	1,16	2,01	1,93	13,4	1,28	2,03	2,02

топливной композиции и некоторого изменения технологии введения фольги по сравнению с использованными в [1—3], принятая методика оказалась применимой для проведения данной работы.

3. В качестве добавок были взяты вещества, представляющие собой катализаторы горения: окись железа и хромит меди.

В табл. 3 представлены результаты опытов, где в качестве катализатора горения использовался хромит меди (ХМ). Из таблицы следует, что при введении добавки в количестве 1 вес. % хромита меди скорость горения увеличивается. Такого же уровня увеличения скорости можно добиться, вводя в топливо три алюминиевые пластинки толщиной в 5 и 20 мкм. В таблице приведены также скорости горения образцов топлива, в которые был введен алюминиевый порошок в количестве, эквивалентном количеству алюминия, вводимого в топливо в виде фольги в опытах. Отсутствие влияния добавки порошкообразного алюминия может рассматриваться как доказательство того, что наблюдаемый эффект связан не с изменением калорийности топлива, а есть результат действия фольги как теплопроводящего элемента.

Если вводить в топливо катализатор и теплопроводящие элементы одновременно, скорость горения резко возрастает. Судя по уровню изменения скорости, действие добавки и ТПЭ аддитивно (рис. 1). В отличие от хромита меди, каталитическое действие окиси железа проявляется в наибольшей степени при повышенных давлениях [4], что может служить признаком влияния, оказываемого этим катализатором на газовые реакции в процессе горения.

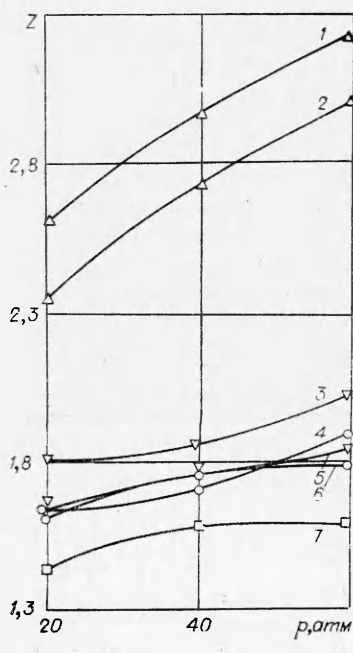


Рис. 1. Эффективность действия хромита меди и теплопроводящих элементов на скорость горения при различных давлениях (2 слоя фольги).
 1 — $Z_{общ}$ для 20 мкм фольги; 2 — $Z_{общ}$ для 5 мкм фольги;
 3 — $Z_{ТПЭ}$ для 20 мкм фольги; 4 — $Z_{ТПЭ}$ для 5 мкм фольги;
 5 — $Z_{доб}$ для 20 мкм фольги; 6 — $Z_{доб}$ для 10 мкм фольги;
 7 — $Z_{доб}$

Таблица 3

и теплопроводящих элементов при различных давлениях

u	$Z_{доб}$	$Z_{ТПЭ}$	$Z_{общ}$	u	$Z_{доб}$	$Z_{ТПЭ}$	$Z_{общ}$	u	$Z_{доб}$	$Z_{ТПЭ}$	$Z_{общ}$
40 атм				60 атм				80 атм			
7,4	—	—	—	9,1	—	—	—	—	—	—	—
11,5	—	1,7	—	15,3	—	1,9	—	—	—	—	—
12,8	—	1,9	—	16,0	—	2,0	—	—	—	—	—
11,9	1,6	—	—	14,5	1,6	—	—	—	—	—	—
20,4	1,8	1,71	2,76	27,6	1,8	1,90	3,03	—	—	—	—
22,1	1,7	1,86	3,0	29,6	1,8	2,04	3,2	—	—	—	—
7,7	1,04	—	—	9,4	1,03	—	—	—	—	—	—
9,9	—	—	—	12,2	—	—	—	14,2	—	—	—
17,2	—	17,4	—	23,3	—	1,91	—	27,2	—	1,91	—
18,1	—	1,83	—	26,3	—	2,16	—	30,6	—	2,15	—
10,0	1,01	—	—	12,8	1,05	—	—	16,4	1,15	—	—
21,1	1,23	2,11	2,14	28,5	1,22	2,23	2,34	31,6	1,16	1,93	2,22
22,3	1,23	2,23	2,26	28,9	1,14	2,26	2,38	33,9	1,11	2,07	2,39

Введение в топливо фольги, так же как и введение 1 вес. % окиси железа, приводит к дальнейшему увеличению скорости горения. В отличие от опытов с хромитом меди аддитивность в случае окиси железа не имеет места. Это видно из рис. 2, на котором представлены относительные изменения скорости горения при введении в топливо теплопроводящих элементов и добавки.

Общее изменение скорости горения ($Z_{общ}$) в этом случае характеризует отношение скорости горения топлива, содержащего добавку и теплопроводящие элементы, к скорости горения топлива без добавки и фольги $Z_{общ} = u_{ТПЭ+доб}/u$. Эффективность действия добавок на скорость горения в присутствии ТПЭ и без них может быть описана отношением $Z_{доб} = u_{доб}/u$ (отношение скорости горения топлива, содержащего добавку, к скорости горения топлива без добавки) или $Z_{доб} = u_{ТПЭ+доб}/u_{ТПЭ}$ (отношение скорости горения топлива с фольгой и добавкой к скорости горения топлива с фольгой, но без добавки); эффективность теплопроводящих элементов — отношением $Z_{ТПЭ} = u_{ТПЭ}/u$ (скорость горения образца с ТПЭ отнесена к скорости горения топлива без добавки) или $Z_{ТПЭ} = u_{ТПЭ+доб}/u_{доб}$ (скорость горения образца с ТПЭ и добавкой отнесена к скорости горения топлива с добавкой).

Как видно из рис. 2, введение окиси железа оказывается особенно эффективным при повышенных давлениях, а введение теплопроводящих элементов в топливо, содер-

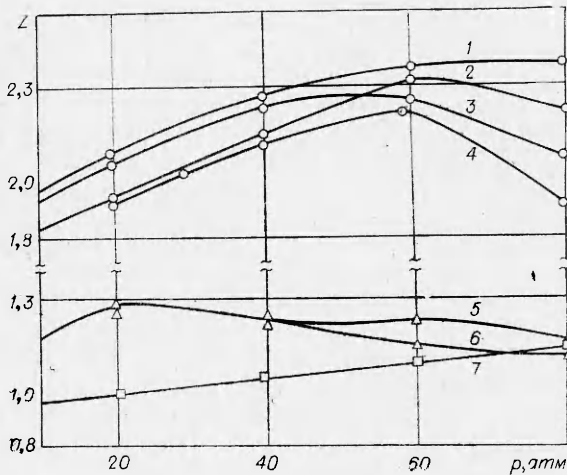


Рис. 2. Эффективность действия окиси железа и теплопроводящих элементов на скорость горения при различных давлениях (3 слоя фольги).

1 — $Z_{общ}$ для 20 мкм фольги; 2 — $Z_{общ}$ для 10 мкм фольги;
3 — $Z_{ТПЭ}$ для 20 мкм фольги; 4 — $Z_{ТПЭ}$ для 10 мкм фольги;
5 — $Z_{доб}$ для 20 мкм фольги; 6 — $Z_{доб}$ для 10 мкм фольги;
7 — $Z_{доб}$.

жащее добавку, приводит к повышению эффективности действия добавки, особенно в области низких давлений. Этот эффект проявляется на окиси железа, которая, будучи хорошим катализатором горения, оказывает слабое влияние на скорость термического разложения перхлората аммония (особенно при низких температурах). В случае добавки хромита меди, хорошего катализатора горения и термического разложения, значительного усиления эффективности действия добавки при введении в топливо ТПЭ не наблюдается. Усиление действия добавки окиси железа связано с увеличением времени пребывания добавки в активной зоне, что приводит к более эффективному использованию внутренней поверхности катализатора.

*ИФХИМС СО АН СССР,
Новосибирск*

*Поступила в редакцию
7/Х 1975*

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Caveny, R. L. Glick. *J. Spacecraft and Rockets*, 1967, 1, 79.
2. М. М. Арш, Н. Н. Бахмани и др. *Изв. вузов СССР, Химия и хим. технология*, 1974, 17, 1, 35.
3. K. J a m a z a k i, Н. Т o k u i. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1967, 40, 5, 1249.
4. Питтмен мл. *РТК*, 1969, 7, 2, 167.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ С ТЕПЛОПРОВОДЯЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

*А. В. Болдырева, Р. П. Митрофанова, В. В. Болдырев,
Р. К. Тухтаев*

1. В данной работе рассмотрено совместное действие теплопроводящих элементов и добавок, которые могли бы превращаться в катализатор горения в результате термического разложения или окислительного пиролиза в предположении, что эти процессы могут реализоваться в зоне горения. В качестве таких добавок были взяты различные соединения железа, в результате термического разложения которых образуется Fe_2O_3 . Подбор соединений железа проводился таким образом, чтобы они отличались по термической устойчивости. Как нелетучие добавки, превращающиеся в условиях окислительного пиролиза в Fe_2O_3 , были взяты оксалат железа (ОЖ), сульфат железа (СЖ) и ферроин (Ф). Первое соединение начинает разлагаться при температуре $\sim 200^\circ C$, а два последних — при $\sim 400-500^\circ C$. В качестве легко летучей добавки был взят ферроцен (ФЦ). Это соединение начинает испаряться при температуре $80-100^\circ C$, но разлагается при значительно более высоких ($\sim 480^\circ C$) температурах. Другая добавка — димер ферроцена (ДФ) разлагается примерно при той же температуре, что и ферроцен, но отличается от него значительно меньшей летучестью.

2. Приготовление смесевых составов с теплопроводящими элементами и методика эксперимента описаны в [1]. Экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что введение в состав 1—3% оксалата железа не оказывает влияния на скорость горения. Введение ТПЭ в образцы с добавкой приводит к значительному повышению суммарной скорости горения $Z_{общ}$ и к увеличению эффективности действия добавки