

Рис. 3. Зависимость эквивалентной концентрации пропана (а) и бенз(а)пирена (б) от восстановленной концентрации топлива.

Режим А: 1 — ось факела, 2 —  $x/d_0 = 50$ , 3 —  $x/d_0 = 75$ , 4 —  $x/d_0 = 100$ ; режим Б: 5 — ось факела; 6 — по данным [10].

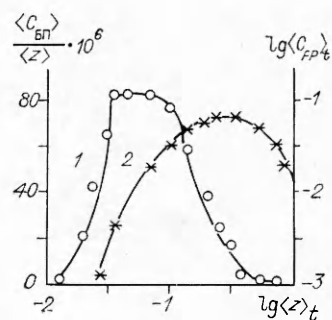


Рис. 4. Распределение величины  $\langle C_{БП} \rangle / \langle z \rangle$  и концентрации продуктов пиролиза вдоль оси факела (режим Б).

1 —  $\langle C_{БП} \rangle / \langle z \rangle$ ; 2 —  $\langle C_{ФП} \rangle$ .

фузионном факеле пропана, выявлены зоны его интенсивного образования и исчезновения, показано, что уровень концентрации этого ПАУ зависит как от местного состава топливно-воздушной смеси, так и от кинетики протекающих химических реакций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Longwell J. P. // 19th Symp. (Intern.) on Comb., 1982, 1339.
2. Ахмедов Р. Б., Цирульников Л. М. Технология сжигания горючих газов и жидких топлив.— Л.: Недра, 1984.
3. Канцерогенные вещества: Справочник. Материалы Междунар. агентства по изучению рака.— М.: Медицина, 1987.
4. Шабат Л. М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде.— М.: Медицина, 1973.
5. Беджер Г. М. Химические основы канцерогенной активности.— М.: Медицина, 1966.
6. Лавров Н. В., Стаскевич Н. Л., Комина Г. М. Докл. АН СССР, 1972, 206, 6, 1363.
7. Lorenzo A. Di., D'Alessio A., Cincotti V. et al. // 18th Symp. (Intern.) on Comb., 1981, 485.
8. Prado G., Garo A., Ko A., Sarofim A. // 20th Symp. on Comb., 1984, 989.
9. Кузнецов В. Р., Сабельников В. А. Турбулентность и горение.— М.: Наука, 1986.
10. Бурико Ю. А., Кузнецов В. Р. ФГВ, 1986, 22, 4, 19.
11. Лукачев С. В., Матвеев С. Г., Анисимов М. Ю. Исследование особенностей образования бенз(а)пирена в турбулентном диффузионном факеле пропана.— Деп. в ВИНИТИ 23.03.88, № 2214 — В88.

г. Куйбышев

Поступила в редакцию 16/II 1989

УДК 621.039.553 : 621.43.01.057

А. В. Бастеев, В. В. Соловей

### РАДИАЦИОННАЯ АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПХА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Перхлорат аммония (ПХА) — один из основных компонентов, входящих в состав разнообразных конденсированных смесевых систем (КСС). Выполненный ряд измерений свойств ПХА, прошедшего радиационную обработку, позволяет ставить задачу о целенаправленном воздействии радиацией для улучшения его эксплуатационных характеристик как основного окислительного компонента, так и добавки-активатора [1, 2]. Исследование изменения свойств ПХА, подвергнувшегося активирующему воздействию (предварительной радиационной обработке), представляет

© 1990 Бастеев А. В., Соловей В. В.

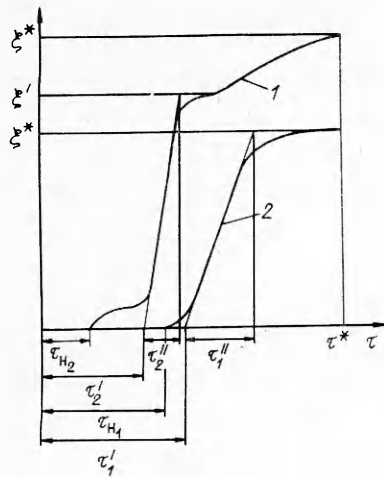


Рис. 1. Характерный вид экспериментальной зависимости функции массосообмена  $\xi$  от времени для  $T_\infty > 633$  К (1) и  $T_\infty < 633$  К (2).

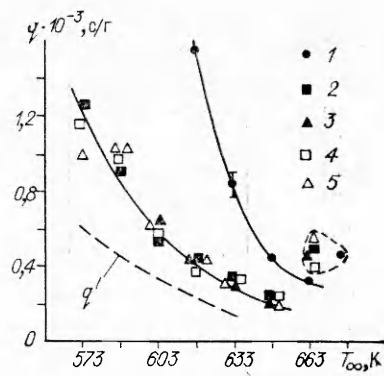


Рис. 2. Зависимость  $q(T_\infty)$ .  
D, МГр: 1 — 0, 2 — 0,03, 3 — 0,1, 4 — 0,13, 5 — 0,21.

интерес не только с точки зрения улучшения его эксплуатационных свойств, но и как инструмент исследования элементарных стадий горения КСС, в состав которых входит ПХА, выявления лимитирующей стадии и выработки рекомендаций для ее интенсификации. Учитывая то обстоятельство, что радиационная активация термического разложения характерна для большинства твердых тел (например, для алюмогидрида лития  $\text{LiAlH}_4$  [3]), можно предположить, что предлагаемый методический подход может быть полезен для решения ряда задач интенсификации процесса горения КСС, в том числе гидрореагирующих.

В настоящей работе взаимодействие ПХА с водяным паром исследовалось весовым методом, при использовании которого фиксируется результирующий эффект термолитиза и сублимации [4, 5]. Образцы ПХА марки ХЧ измельчали в агатовой ступке и разделяли по фракциям. Исследовалась фракция  $0,2 \leq \delta \leq 0,4$  мм. Образец ПХА массой  $m^* \approx 0,2$  г помещали в кварцевый стаканчик высотой  $h = 10$  мм, диаметром  $d = 8$  мм и толщиной стенки  $d' = 0,2$  мм и  $m_0 = 0,018$  г.

Измерения проводили следующим образом. Стаканчик с образцом ПХА комнатной температуры вводился в вертикальный паровод парогенерирующей установки, подвешивался на платиновой нити к торсионным весам типа ВТ и весь период измерений находился в потоке водяного пара с параметрами: давление  $p = 0,1$  МПа, массовый расход пара  $\dot{m}_\infty = 0,478 \cdot 10^{-4}$  кг/с, температура изменялась в диапазоне  $573 \leq T_\infty \leq 713$  К с точностью регулировки  $\pm 15$  К. Масса образца определялась каждые 15 с в течение 300 с. Начальная масса была определена до начала измерений. Радиационная обработка проводилась по технологии, аналогичной описанной в [6]. Облученные  $\gamma$ -квантами  $\text{Co}^{60}$  образцы с экспозиционными дозами  $D > 0,05$  МГр приобретали желтоватый оттенок, наблюдалось первичное и вторичное газовыделение.

На рис. 1 представлены характерные зависимости функции убыли массы  $\xi = \frac{[m(\tau=0) - m_0] - [m(\tau) - m_0]}{[m(\tau=0) - m_0]}$  от времени. Для оценки соответствующих периодов индукции введем параметры  $q = \tau'/m(\tau=0)$  и  $q' = \tau_n/m(\tau=0)$ . Полученные экспериментально значения  $q$  и  $q'$  представлены на рис. 2 как функции температуры потока  $T_\infty$ . Анализ зависимости  $q = f(T_\infty)$  проведем с использованием соотношения [7]

$$c_{\text{пр}} [m(\tau) + m_0] \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tau} = \alpha_{\text{к}} F (T_\infty - \tilde{T}) + \sigma_0 a_{\text{об}} (T_\infty^4 - \tilde{T}^4) F,$$

предполагая, что критерий Био  $\text{Bi} < 1$ . Здесь  $c_{\text{пр}}$  — приведенная теплоемкость;  $m(\tau)$  — масса образца;  $T$  — температура образца;  $\alpha_{\text{к}}$  — коэффи-

$D$ , МГр	$g$ , с/г	$b$	$g_1$	$b_1 \cdot 10^{-3}$ , ккал
0	$1,82 \cdot 10^8$	-13,24	$3,64 \cdot 10^6$	25,2
0,03	$2,34 \cdot 10^5$	-7,17	18,8	491
0,1	$2,34 \cdot 10^5$	-7,17	3,53	3,29
0,13	$2,34 \cdot 10^5$	-7,17	3,53	3,29
0,21	$2,34 \cdot 10^5$	-7,17	3,53	3,29

циент теплоотдачи тела, помещенного в поток;  $F$  — поверхность образца;  $\sigma_0 a_{\text{обп}}$  — коэффициент, характеризующий поверхность и степень черноты тела. Учитывая относительно невысокий уровень температур и малость массы стаканчика  $\{m_0 \ll m (\tau = 0)\}$ , после преобразований получим

$$\ln \left\{ \left( 1 - \frac{\tilde{T}}{T_\infty} \right) / \left( 1 - \frac{T_K}{T_\infty} \right) \right\} = -A \int_0^q \frac{dq}{[1 - \xi(\tau)]}, \quad (1)$$

где  $A = \text{const}$ ;  $T_K$  — начальная температура.

На начальной стадии разложения можно предположить, что  $\xi(\tau) = \text{const} \cdot q$ , тогда из (1) получим

$$q = g(1 + t_\infty/273)^b, \quad (2)$$

$[t_\infty]$  — °С,  $[g]$  — с/г. Выражение (2) с хорошей точностью описывает экспериментальные результаты, значения входящих в него констант приведены в таблице.

Исследуемые образцы ПХА воспламенялись в паре при  $T^* = -783 \pm 15$  К. Предварительная радиационная активация снизила эту величину до  $753 \pm 15$  К. Облученные и необлученные образцы воспламенялись в конце периода интенсивной убыли массы (см. рис. 1). На рис. 2 представлена область значений  $q$ , соответствующая воспламенению (ограничена штриховой линией). Используемая методика не позволила провести аналогичные рассуждения для периода времени  $\tau''$ , но из данных измерений можно заключить, что  $\tau''$  сокращается после облучения приблизительно в 2 раза.

На рис. 3 представлена зависимость функции убыли массы  $\xi$  от  $T_\infty$ . Для облученных образцов процесс массообмена начинается при температуре на 90 К меньшей, чем для необлученных, и за  $\tau \leq 300$  с результирующая убыль массы облученного ПХА оказывается приблизительно в 6 раз больше, чем для необлученных. Сравнивая полученные результаты с данными работ [4, 8], можно заключить, что в паре процесс разложения идет более интенсивно. В области монотонного изменения функция  $\xi = \xi(t_\infty)$  может быть представлена в виде

$$\xi(t_\infty) = g_1 \exp \left\{ -\frac{b_1}{R(t_\infty + 273)} \right\}, \quad (3)$$

где  $g_1 = \text{const}$ ;  $b_1 = \text{const}$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная. Для различных значений доз входящие в (3) константы приведены в таблице.

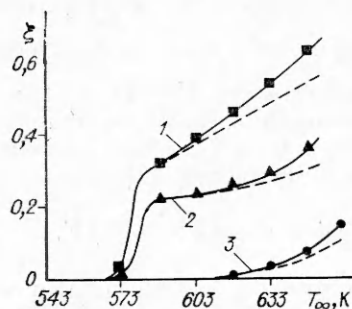


Рис. 3. Зависимость функции массообмена  $\xi$  от температуры потока пара ( $\tau \leq 300$  с).

$D$ , МГр: 1 — 0,03, 2 — 0,1, 0,13, 0,21, 3 — 0. Сплошные линии —  $\xi^*$ , штриховые —  $\xi'$  (см. рис. 1).

Из рис. 3 следует, что основной вклад в функцию  $\xi$  вносит процесс убыли массы на стадии, протекающей с наибольшей скоростью (штриховые кривые, сплошные линии соответствуют результирующему процессу). Очевидно, что для практического использования эффекта активации большее значение имеет стадия, вносящая основной вклад в массообмен.

Совокупность литературных данных [1, 9—12] и приведенные выше экспериментальные результаты позволяют выработать рекомендации для областей наиболее эффективного использования эффекта радиационной активации ПХА.

Проведем оценку времени  $\Delta\tau$ , в течение которого элемент объема КСС пребывает в диапазоне температур, где проявляется эффект радиационной активации массообмена ПХА ( $573 \leq T \leq 773$  К). Предположим, что поверхность горения КСС совмещена с началом координат так, что в области  $-\infty < x \leq 0$  находится КСС, а при  $x > 0$  — продукты горения. Функцию распределения температур в области  $-\infty < x \leq 0$  определим из уравнения

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tau} = a \Delta \tilde{T} + \frac{q_v}{c\rho}, \quad (4)$$

где  $a = \lambda/c\rho$ ;  $\lambda$  — коэффициенты теплопроводности;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $c$  — теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $q_v$  — функция распределения источников. Для оценки порядка величины  $\Delta\tau$  будем пренебрегать экзотермическими эффектами в ж-фазе и предположим, что  $\partial a/\partial x = 0$ . Интегрирование (4) проводится с граничными условиями  $\tilde{T}|_{x=0} = T_n$  и  $\tilde{T}|_{x \rightarrow -\infty} = T_k$ , где  $T_n$  — температура горячей поверхности. С учетом выражения для скорости горения  $u$  [12] получим

$$T = T_k + (T_n - T_k) \exp \left\{ \frac{x}{a} \left[ \frac{k_0}{T} \frac{\lambda R T_n^2}{\rho Q E} \exp(-E/RT_n) \right]^{1/2} \right\}.$$

Принимая  $\lambda \approx 0,18$  Вт/(м·К),  $c \approx 1,5 \cdot 10^3$  Дж/(кг·К),  $\rho \approx 1,6 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $u \approx 5 \cdot 10^{-3}$  м/с,  $T_n \leq T \leq T^*$ ,  $T_n = 513$  К, получим

$$\Delta\tau = \frac{\Delta x}{u} = - \frac{\lambda}{c\rho u^2} \ln(T_n/T^*) \approx 10^{-3} \text{ с}.$$

Отсюда находим

$$q'' = \Delta\tau \cdot 6\rho/\pi\delta^3.$$

Для  $\delta = 0,3 \cdot 10^{-3}$  м и  $\rho = 1,95 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>  $q'' \approx 0,04 \cdot 10^3$  с/г. Из сравнения полученного значения с приведенными выше результатами измерений видно, что выполняется условие  $q'' \ll q$ . Таким образом, радиационная активация важнейшей элементарной стадии — термического разложения ПХА, введенного в состав КСС, не дает ожидаемого эффекта из-за усиления диспергирования [12] и вследствие достаточно протяженного периода индукции. Для реализации эффекта необходимо, чтобы КСС, в состав которой входит предварительно облученный ПХА, находилась в области  $573 \leq T \leq 773$  К промежуток времени, величину которого можно характеризовать значением  $q \approx (0,2 \div 1,5) \cdot 10^3$  с/г. Кроме этого нежелательно вызванное интенсификацией разложения ПХА диспергирование.

Вытекающие из сделанного анализа предпочтительные условия реализации эффекта радиационной активации позволяют из всех видов КСС выбрать тот вид, где эффект активации будет наиболее ярко выражен. По-видимому, это — суспензионная система [13, 14]. В работе [14] показано, что горение суспензионной КСС состоит из двух основных стадий: испарения жидкой основы с образованием конгломерата из частиц наполнителя (в данном случае — углеводородного топлива JP-10 и бора) и горения собственно конгломерата (рис. 4). В качестве активатора горе-

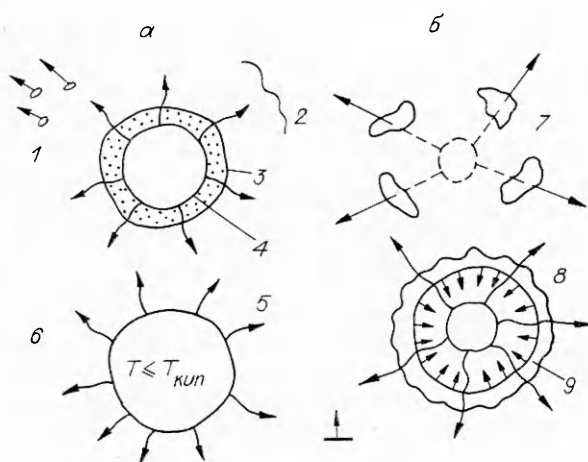


Рис. 4. Стадии I (а) и II (б) горения капли суспензионной КСС.

1 — частичная фрагментация при высокой интенсивности фильтрации; 2 — область горения жидкой основы; 3 — образование пористой оболочки; 4 — образование ядра из исходной суспензии; 5 — испарение основного продукта; 6 — фильтрация основного продукта через пористую оболочку; 7 — фрагментация конгломерата из частиц дисперсного наполнителя в присутствии твердого активатора; 8 — испарение основного продукта из ядра; 9 — область горения.

ния на стадии II могут быть рекомендованы различные твердые гетерофазные активаторы, например  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , перекись бензоила ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ), карбамид ( $\text{CH}_4\text{ON}_2$ ) и т. д. [14—16], которые после испарения жидкого компонента входят в состав конгломерата.

Данные [14] показывают, что в случае предварительной радиационной обработки вводимого в состав суспензионной КСС твердого гетерофазного активатора на стадии I во время прогрева капли до температуры кипения жидкого компонента и его испарения реализуются условия, при которых параметр  $q$  приближается к оптимальному значению. При выборе твердого гетерофазного активатора желательно, чтобы температура кипения основного жидкого компонента суспензионной КСС была близка к диапазону наиболее интенсивного термического разложения активатора, в частности для ПХА —  $573 \leq T \leq 773 \text{ K}$ .

Таким образом, результаты представленных экспериментов и их анализ позволяют сделать заключение о том, что присутствие паров воды в зоне горения КСС, например в дизельном двигателе [17], интенсифицирует процесс массообмена облученного и необлученного ПХА, который входит в состав суспензионной КСС в качестве активатора. Полученные рекомендации могут быть использованы при лабораторных исследованиях и отработке рабочего процесса сжигания альтернативного топлива, например дизтопливо + угольная пыль + ПХА, рассматриваемого в качестве перспективного для дизельных двигателей большой мощности (судовых, тепловозных и стационарных).

В заключение авторы выражают благодарность А. И. Михалюку за помощь в проведении экспериментов и У. А. Корсак за полезное обсуждение результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Unnikrishnan K., Pandureng L. P., Krishnamurthy V. N. Propellants and Explosives, 1981, 6, 121.
2. Pat. 3976521 USA/D. D. Boyd, L. B. Childs.— Publ. 24.08.76.
3. Herley P. J., Schaeffer D. A. J. Phys. Chem., 1978, 82, 2, 155.
4. Herley P. J., Levy P. W. J. Phys. Chem., 1968, 49, 4, 1493.
5. Коробан В. А., Гук В. П., Светлов Б. С. // Тез. докл. совещ. по кинетике и механизму химических реакций.— Новосибирск, 1977.— Ч. 1.
6. Орлов С. Л., Громов В. В., Саунин Е. И. и др. ХВЭ, 1988, 22, 3, 278.
7. Сполдинг Д. Б. Горение и массообмен.— М.: Машиностроение, 1985.
8. Свиридов В. В. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ.— Минск: Вышэйш. шк., 1964.
9. Acker T., Henley E., McAlevy B. F. et al. AIAA J., 1964, 2, 242.
10. Мак-Алеви, Су Ян Ли. // Гетерогенное горение.— М.: Мир, 1967.
11. Pittman Ch. U. J. Spacecraft and Rockets, 1969, 6, 1, 87.
12. Струнин В. А., Манелис Г. Б., Пономарев А. И. и др. ФГВ, 1968, 4, 3, 584.

13. Takahashi F., Dryer F. L., Williams F. A. Intern. Symp. Comb., Munich, Aug. 3—8, 1986.— Munich, 1986.  
 14. Antaki P., Williams F. A. Comb. Flame, 1987, 67, 1, 1.  
 15. Choudhury P. I., Gerstein M. Acta Astronaut., 1987, 15, 5, 253.  
 16. Sandhu S. S., Hess E. A. World Congr. III Chem. Eng. Tokyo, Sept. 2—25, 1986.  
 17. Воржев Ю. И. Двигателестроение, 1986, 12, 30.

г. Харьков

Поступила в редакцию 23/1 1989,  
 после доработки — 21/VI 1989

УДК 536.533

Т. А. Боднарь

### ТЕПЛОВАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЛОСКИХ, ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ И СФЕРИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ К-ФАЗЫ

В работе [1] исследована классическая задача тепловой устойчивости бесконечной пластины реакционноспособной конденсированной фазы (к-фазы) методом проекций [2]. Ниже данный метод распространен на пластины конечных размеров, цилиндрические и сферические образцы к-фазы.

Для образца реакционноспособного вещества произвольной формы уравнение теплопроводности имеет вид [3]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta T + Qz c^{-1} \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где  $T$  — абсолютная температура, К;  $t$  — время, с;  $\kappa$  — температуропроводность, м<sup>2</sup>/с;  $Q$  — тепловой эффект реакций к-фазы, отнесенный к единице массы, Дж/кг;  $z$  — предэкспонент, с<sup>-1</sup>;  $E$  — энергия активации, Дж/моль;  $c$  — удельная теплоемкость, Дж/(кг · К);  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $\Delta$  — оператор Лапласа, записанный в соответствующей системе координат  $x_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ).

Начальное и граничное условия уравнения (1) отражают однородность распределения температуры по объему образца  $v$  в начальный момент времени

$$T(v, t = 0) = T_0 \quad (2)$$

и постоянство температуры на поверхности образца  $s$  с истечением времени

$$T(s, t) = T_0, \quad 0 \leq t < \infty. \quad (3)$$

Используя в качестве характеристической начальную температуру  $T_0$  и переходя к безразмерным переменным, определяемым соотношениями [4]  $\Theta = E(T - T_0)/RT_0^2$ ,  $\tau = t/t_a$ ,  $\eta_i = x_i/x_a$ ,  $i = 1, 2, 3$ , где  $t_a = cRT_0^2(EQz)^{-1} \exp(E/RT_0)$ ,  $x_a = (\kappa t_a)^{0.5}$ , можно записать (1) — (3) в виде

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \Delta \Theta + \exp(\Theta/(1 + \beta\Theta)), \quad (4)$$

$$\Theta(\bar{v}, 0) = 0, \quad \Theta(\bar{s}, \tau) = 0, \quad \tau \geq 0. \quad (5)$$

Здесь  $\beta = RT_0/E$ ;  $\bar{v}$ ,  $\bar{s}$  — объем и поверхность образца как функции от безразмерных координат  $\eta_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ).

Следуя методу [2], представим второе слагаемое в правой части (4) в виде ряда по степеням  $\Theta$

$$\exp(\Theta/(1 + \beta\Theta)) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \Theta^n, \quad (6)$$

$$a_n = \frac{1}{n!} \frac{\partial}{\partial \Theta^n} \exp(\Theta/(1 + \beta\Theta)) \Big|_{\Theta=0}$$