

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ БЕСПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ОТ ДИСПЕРСНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЯ

С. С. Новиков,
П. Ф. Похил, О. П. Рысакова-Ромашкан
(Москва)

Скорость горения гетерогенных конденсированных систем зависит от дисперсности компонентов. Эту зависимость связывают обычно с процессами смешения и химическими реакциями, протекающими в газовой фазе зоны горения [1—3]. В то же время не меньшую роль при горении конденсированных смесей играют реакции, идущие в конденсированной фазе [4—6], которые также могут зависеть от дисперсности компонентов смеси.

Поэтому представляет интерес исследование закономерностей беспламенного горения смесей в вакууме, когда окислительные реакции в газовой фазе практически не развиваются и горение осуществляется за счет экзотермических реакций, протекающих в реакционном слое конденсированной фазы. Большой интерес представляет зависимость скорости беспламенного горения от дисперсности компонентов смеси.

В настоящей работе предпринята попытка исследовать влияние дисперсности окислителя на процессы, протекающие при горении конденсированных смесей в конденсированной фазе. В качестве объекта исследований была взята смесь перхлората аммония с полимерным горючим в соотношении 78 к 22% без добавок и с добавкой 2% окиси кобальта, катализирующей термическое разложение перхлората аммония [7], которая вводилась за счет уменьшения содержания окислителя. Средний размер частиц использованного перхлората аммония 3—5, ~20, 200—300 мк, а удельная площадь соответственно равна ~5000—6000; ~1700; ~150 см²/г.

В работе измерялись скорость горения смесей при повышенных давлениях (1—150 атм) в атмосфере азота и скорость их беспламенного горения в вакууме при остаточном давлении 10⁻² мм рт. ст. Были измерены также температура T_i , при которой происходит самовоспламенение образцов при нагревании в вакууме, минимальная температура T_{min} , до которой нужно подогреть смеси, чтобы беспламенное горение происходило устойчиво, и температура поверхности газификации конденсированной фазы при беспламенном горении T_s (табл. 1). Измерение их осуществлялось с помощью малоинерционных термомпар с диа-

Таблица 1
Характеристики беспламенного горения смесей с различной дисперсностью окислителя без добавки катализатора

Средний размер частиц окислителя, мк	T_i , °C	T_{min} , °C	T_0 , °C	T_s , °C	u , мм/сек
3—5	290—310	210	210 230	440—460 510—530	0,7 1,2
~20	310—330	230	230	460—480	0,8
215—320	360—380		Устойчиво не горит		

метром с погрешностью 60 мк , а скорости беспламенного горения измерялись с помощью двух термопар, расположенных на определенном расстоянии друг от друга [4, 5]. Время нагрева смесей до самовоспламенения составляло $30\text{--}40 \text{ сек}$, время прогрева образцов до поджигания — $30\text{--}40 \text{ мин}$.

Из приведенных данных следует, что с увеличением размера частиц перхлората аммония температура самовоспламенения смеси и ми-

Таблица 2
Характеристики беспламенного горения смесей с добавкой 2% окиси кобальта

Средний размер частиц окислителя, мк	$T_i, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{min}}, ^\circ\text{C}$	$T_0, ^\circ\text{C}$	$T_S, ^\circ\text{C}$	$u, \text{мм/сек}$
3—5	230—250	160	160	400—420	0,7
			210	—	1,6
			230	560—580	2,2
~20	230—250	180	180	420—440	0,7
			210	—	1,1
			230	530—550	1,5
215—320	310—390	210	210	—	0,7
			230	470—490	0,75

нимальная температура, до которой нужно подогреть смеси, чтобы обеспечить режим устойчивого беспламенного горения при поджигании, возрастают. При одинаковой температуре подогрева скорость беспламенного горения меньше, а температура горячей поверхности ниже для смесей, содержащих более крупный перхлорат аммония. Получить устойчивое беспламенное горение смеси, содержащей перхлорат аммония размером $215\text{--}230 \text{ мк}$ не удалось. Устойчивое горение имело место, если смесь подогревалась до температуры $\sim 280^\circ\text{C}$; в этом случае над поверхностью образца появлялось пламя с температурой $700\text{--}800^\circ\text{C}$. При более низкой температуре подогрева образцы быстро гасли после отведения поджигающей спирали.

Из экспериментальных данных следует, что в присутствии добавки (табл. 2) самовоспламенение смесей и устойчивое беспламенное горение происходят при более низкой температуре, чем для смесей с такой же дисперсностью перхлората аммония без добавки. При температуре предварительного подогрева $\sim 230^\circ\text{C}$ скорость беспламенного горения смесей с окисью кобальта в $\sim 1,9$ раза больше, а температура поверхности реакционного слоя на $\sim 50^\circ\text{C}$ выше, чем у смесей с такой же дисперсностью перхлората аммония, но без добавок. Для смесей, содержащих 2% окиси кобальта, скорости беспламенного горения смесей с различной дисперсностью окислителя

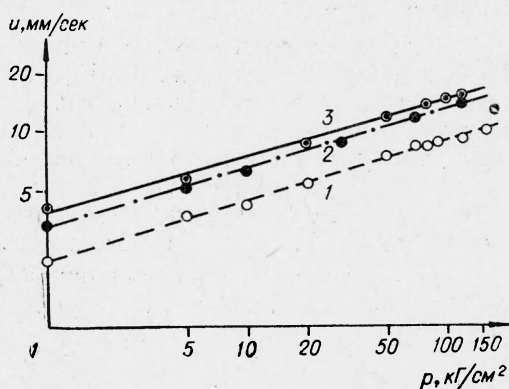


Рис. 1. Скорость горения смесей с различным размером частиц окислителя при повышенных давлениях.

Размер частиц окислителя, мк ; 1 — 3—5; 2 — ~ 20 ; 3 — 215—320.

при одинаковой температуре предварительного подогрева $T_0 = 230^\circ \text{C}$ находятся в соотношении 1 : 2 : 2,95.

На рис. 1 и 2 показана зависимость скорости горения смесей от давления. При повышенных давлениях скорости горения смесей возрастают, с уменьшением размера частиц перхлората аммония и неза-

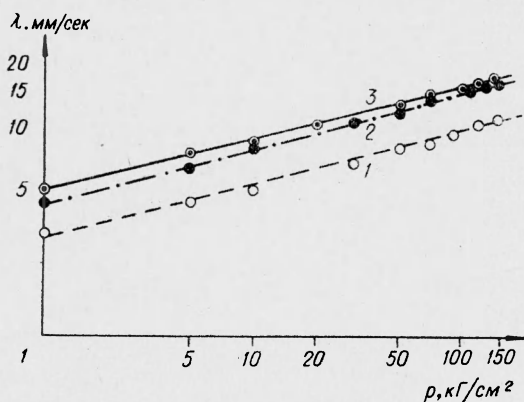


Рис. 2. Скорость горения при повышенных давлениях смесей с добавкой окиси кобальта. Размер частиц окислителя, мк: 1—3—5; 2—~20; 3—215—320.

висимо от наличия добавки располагаются в соотношении 1 : 1,4 : 1,6. В присутствии окиси кобальта скорости горения смесей повышаются на ~35% при давлениях 1—5 атм и на ~15% при давлениях 100—150 атм. Зависимость скорости горения от давления хорошо подчиняется степенному закону с показателем степени для смесей без добавок $\nu = 0,3$, а для смесей с окисью кобальта $\nu = 0,25$.

В работе Я. Б. Зельдовича [9] для скорости распространения фронта экзотермической реакции в к-фазе была получена следующая формула:

$$u = \frac{1}{\rho C_p (T_s - T_0)} \sqrt{2N A \exp^{-E/RT_s} \frac{RT_s^2}{E}}, \quad (1)$$

где u — линейная скорость перемещения фронта реакции; ρ — плотность к-фазы; C_p — теплоемкость; T_s — температура поверхности горения; T_0 — начальная температура среды; N — коэффициент теплопроводности; A — предэкспоненциальный множитель константы скорости химической реакции; E — энергия активации. Эта формула получена для гомогенной конденсированной среды в предположении о независимости скорости химической реакции от концентрации реагирующего вещества (нулевой порядок реакции) и малой ширине фронта химической реакции $\frac{E}{RT_s} \gg 1$. Возможность эффекта диспергирования

конденсированного вещества в процессе горения также не учитывалась. В более поздних работах [9, 10] рассмотрены случаи реакций первого порядка, автокаталитической, а также проведен учет диспергирования в случае реакции нулевого порядка. Сопоставление с экспериментом при этом требует более подробных данных о механизме реакции (процент диспергирования, кинетические константы).

Можно предполагать, что тепловой эффект реакции в к-фазе $Q = \rho C_p (T_s - T_0)$ при беспламенном горении прямо пропорционален поверхности соприкосновения окислителя и горючего $Q \sim S$. Для смесей с различной дисперсностью окислителя (индексы 1, 2, 3), используя формулу Зельдовича, получим

$$\ln \frac{u_1}{u_2} = \ln \frac{Q_2 T_{S_1}}{Q_1 T_{S_2}} - \frac{1}{2} \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{S_1}} - \frac{1}{T_{S_2}} \right). \quad (2)$$

Величину $\frac{Q_2 T_{S_1}}{Q_1 T_{S_2}}$ можно полагать близкой к единице. Тогда

$$\frac{\ln \frac{u_1}{u_2}}{\ln \frac{u_2}{u_3}} = \frac{T_{S_3}}{T_{S_1}} \cdot \frac{Q_2 - Q_1}{Q_3 - Q_2} \quad (3)$$

Если, кроме того, $T_{S_3} / T_{S_1} \approx 1$, то

$$\ln \frac{u_2}{u_1} \Big/ \ln \frac{u_2}{u_3} \approx 1 - \frac{S_1}{S_2} \Big/ \frac{S_3}{S_2} - 1.$$

В табл. 2 приведены значения скоростей беспламенного горения смесей при $T_0 \approx 230^\circ \text{C}$, $u = 2,2; 1,5; 0,75$ мм/сек при значениях площадей поверхности окислителя $S_1 \approx 5500 \text{ см}^2/\text{г}$, $S_2 \approx 1700 \text{ см}^2/\text{г}$, $S_3 \approx 150 \text{ см}^2/\text{г}$. При этих значениях параметров получим для левой части соотношения (4) значения 0,55, а для правой — 2,45. Причина столь резкого несоответствия, по-видимому, связана с такими предположениями, сделанными при получении формулы (1), как пренебрежение диспергированием, узость зоны химической реакции, однородность среды.

Таким образом, установлено, что скорость беспламенного горения конденсированных смесей увеличивается с уменьшением размера частиц. Показано, что добавка окиси кобальта катализирует процессы, протекающие в реакционном слое конденсированной фазы.

Поступила в редакцию
4/XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
2. М. Саммерфилд, Г. С. Сатерленд. Сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». М., ИЛ, 1963.
3. Р. Ф. Чейсен, В. Х. Андерсен. Сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». М., ИЛ, 1963.
4. П. Ф. Похил. Докт. дисс. М., ИХФ, 1953.
5. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромоданова, О. П. Рысакова-Ромашкан. ЖФХ, 1962, XXXVI, 6.
6. В. К. Боболев, А. П. Глазкова и др. ПМТФ, 1964, 3.
7. A. Hermony, A. Salmon. 8-th Symposium (International) on Combustion Baltimore, 1962.
8. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 11—12, 498.
9. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1965, 3, 43.
10. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 151.