

но при малых (менее 10 мм) диаметрах резервуара. Разброс экспериментальных данных обусловлен рядом причин, среди которых главной является утечка теплоты от жидкости к стенкам резервуара. Интенсивность утечки, определяемая толщиной и материалом стенки (различная у разных авторов), существенно влияет на скорость выгорания жидкости. Тем не менее характер изменения скорости горения с ростом диаметра просматривается достаточно отчетливо (см. рис. 2). Примечательно, что расчетная закономерность $u_2(d)$ имеет не только такой же характер, но и в количественном отношении вполне удовлетворительно согласуется с опытными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Мильков, Г. С. Сухов, Л. П. Ярин. ФГВ, 1985, 24, 1, 3.
2. S. Sher. Comb. Flame, 1982, 47, 109.
3. В. И. Блинов, Г. Н. Худяков. Диффузионное горение жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
4. Н. Н. Бахман, Л. И. Алдабаев, Н. Д. Сатинский.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
5. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
6. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1971.

Поступила в редакцию 22/II 1986,
после доработки — 20/V 1986

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ

Г. В. Мелик-Гайказов, В. Н. Маршаков

(Москва)

В работах [1, 2] измерена электропроводность конденсированной фазы при горении модельных нитроглицериновых топлив. В [2] приведена также «термошумовая» методика измерения температуры поверхности T_s горящего топлива. В свете этих работ представляет несомненный интерес измерение удельной проводимости σ при горении перхлората аммония (ПХА) как примера соединения с ионным механизмом проводимости [3]. Знание зависимости $\sigma(T_s)$ необходимо для исследования процессов нестационарного горения, в частности процесса погасания при сбросе давления. Как известно, в твердой фазе ионные соли обладают низкой проводимостью (при 20°C $\sigma_0 \approx 10^{-6} \div 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) с сильной зависимостью ее от температуры:

$$\sigma_0(T) = A/T \cdot \exp(-E_0/RT).$$

Здесь E_0 — энергия активации удельной электропроводности; A — константа (для кристаллического ПХА в области температур 100 ÷ 350°C $E_0 = 30 \div 40$ ккал/моль [4, 5]). В жидкой фазе $\sigma_0 \approx 0,3 \div 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и слабо зависит от температуры [6—8]. Поэтому в условиях волны горения, где температура в к-фазе нарастает экспоненциально, можно считать, что при горении ПХА электропроводящей является тонкая пленка вещества с толщиной, приблизительно равной толщине реакционного слоя $\delta_{p.c.}$ Проводимость газовой фазы в этих условиях на один-два порядка ниже, чем к-фазы [1, 2].

Эксперименты по регистрации электропроводности горящего ПХА проводили на таблетках прямоугольного сечения 10 × 10, 12 × 12 мм и 12 × l (l = 2.7 ÷ 8 мм), которые прессовали из порошка ПХА с размером 160—315 мкм до плотности 1,93 г/см³. На две противоположные грани в вакууме напыляли слой металла (Zn или Pb) толщиной ~1 мкм, который служил электродом (рис. 1). С помощью медных шин, при-

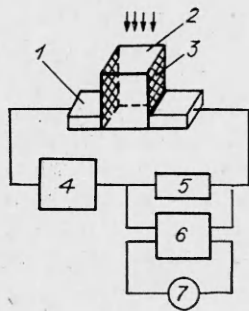


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.
1 — медные шины; 2 — таблетка ПХА; 3 — напыленная грань; 4 — генератор; 5 — сопротивление; 6 — усилитель; 7 — осциллограф.

жатых к напыленной поверхности образца в нижней его части, образец включался в цепь переменного тока частотой ~ 4 кГц. После поджигания образца с верхнего торца возникающая в к-фазе зона проводимости замыкала электроды и через поверхность к-фазы проходил переменный ток, величина которого зависела от сопротивления проводящего слоя. Сигнал после усиления и выпрямления пода-

вался на шлейфовый осциллограф Н-117. Применение сгорающих электродов исключало запись сигнала от газовой фазы. Градуировка усилителя проводилась с помощью безындукционных сопротивлений в условиях соответствующей бомбы высокого давления. В основном методика была аналогична предложенной в [1].

Эксперименты проводили на установке бомба — ресивер. Давление в бомбе создавалось зарядом трубчатого пороха, время горения которого составляло 30—40 мс. Продукты горения через сопло вытекали в ресивер. После выгорания заряда происходил спад давления, параметры которого можно было менять изменением объема ресивера. Время истечения составляло в разных опытах от 0,5 до 1,5 с. Боковая поверхность исследуемого образца бронировалась несколькими слоями ПММА, далее вся сборка заливалась эпоксидной смолой. Применение ПММА в качестве бронирующего покрытия вызвано тем, что при его сгорании не образуется электропроводящий сажистый каркас, что проверено экспериментально (закалкой образцов).

Примеры записей сигнала приведены на рис. 2. На рис. 3 показана зависимость приведенного сопротивления горящих таблеток ПХА разных размеров от давления. Видно, что тонкие таблетки дают несколько более высокое значение приведенного сопротивления при горении, чем таблетки сечением 10×10 и 12×12 мм. Это объясняется, по-видимому, тем, что тонкие таблетки горят в пульсирующем режиме, для которого характерен неровный фронт. Подробные описания характера поверхности горения ПХА можно найти в [9—11]. Вертикальными штрихами указан масштаб пульсаций. Погрешность измерения сопротивления составляет $\sim 5\%$.

Проанализируем полученные зависимости $R_1(p)$. Из рис. 3 видно, что в интервале $p = 50 \div 150$ атм для таблеток размером 12×12 мм $R_1(p) = 5$ кОм, что близко к значениям, полученным в бомбе постоянного давления ($R_1 = 5 \div 9$ кОм) в этой области давлений. Далее сопротивление плавно падает до $R_1 = 2 \div 3$ кОм и незначительно изменяется при $p > 250 \div 300$ атм. Ниже 50 атм наблюдаются колебания проводимости и для таблеток сечением 12×12 мм. Вблизи предельного давления (20 атм) сопротивление возрастает до 25—50 кОм. Резкое увеличение R_1 в этой области давлений и пульсирующий характер записей объяс-



Рис. 2. Примеры записей электропроводности.

а) размеры таблетки ПХА $12 \times 3,3$ мм, $p = 30$ атм;
б) 12×12 мм, $p = 50 \div 400$ атм; в) $12 \times 2,7$ мм,
 $p = 150 \div 200$ атм.

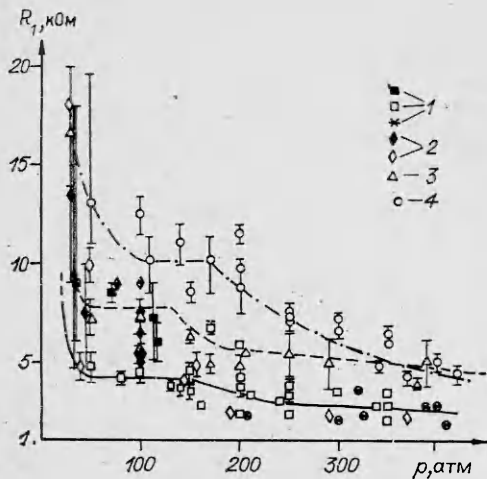


Рис. 3. Зависимость приведенного сопротивления таблеток ПХА (сопротивления квадратной таблетки) от давления. Размеры таблеток, мм: 1 — 12×12, 2 — 10×10, 3 — 12×5, 4 — 12×2,7 (черные точки относятся к экспериментам в бомбе постоянного давления).

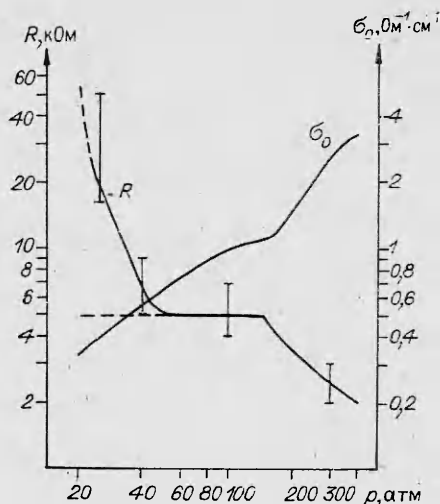


Рис. 4. Зависимости $\sigma_0(p)$ и $R(p)$ для таблетки 12×12 мм.

няются искривлением фронта горения вследствие перехода на пульсирующий режим горения. Измерение времени сгорания таблеток (по времени записи) в области $p = 200 \div 300$ атм позволило оценить среднюю скорость их горения в этом интервале ($u_r = 8 \div 10$ мм/с), которая совпала со значениями для бронированных таблеток [12] и полученными в манометрии [13], т. е. падения скорости горения в интервале $p = 160 \div 320$ атм не наблюдалось.

Удельная проводимость таблетки квадратного сечения, горящей с торца, может быть вычислена по формуле

$$\sigma_0 = 1/R_1 \delta_{p,c},$$

где $\delta_{p,c} = \kappa/10u_r$, а коэффициент температуропроводности $\kappa = 18$ см²/с. Средняя толщина жидкого реакционного слоя принимается обратно пропорциональной скорости горения, что вполне правдоподобно, особенно в свете результатов [14]. На рис. 4 показана зависимость $\sigma_0(p)$ горящего ПХА. Выше 150 атм использовалась зависимость $u(p)$, полученная в манометрии [12] (см. рис. 5). Для построения зависимости $\sigma_0(p)$ при $p < 50$ атм использовалось значение $R_1 = 5$ кОм. В диапазоне $p = 5 \div 400$ атм использовалась кривая, полученная для таблетки 12×12 мм.

Проанализируем полученную зависимость $\sigma_0(p)$ для ПХА. На рис. 6 область удельных проводимостей для жидких ионных солей [7] заштрихована. Там же приведены данные по проводимости твердой фазы ПХА из [4, 5]. Столь существенная разница в ходе кривых $\sigma_0(T)$ для твердого ПХА при низких температурах свидетельствует о различной чистоте и влажности продукта. В области высоких температур различие существенно уменьшается. Как известно, приведенный интервал проводимостей жидких солей отвечает состоянию полной диссоциации по ионному механизму [6]. Зависимость проводимости полностью диссоциированной жидкой соли от температуры подчиняется уравнению

$$\sigma_0 = A_1 \exp(-E_0/RT).$$

Аналогичное соотношение для эквивалентной проводимости [6] имеет вид

$$\lambda = \lambda_0 \exp(-E_\lambda/RT),$$

где $\lambda = \mu \rho^{-1}$; μ — молекулярная масса; ρ — плотность. В случае горящего ПХА $\rho = 1,7$ г/см³, $\mu = 117,5$, $\sigma_{\min} = 0,25$ Ом⁻¹ · см⁻¹ при $p = 20$ атм, $\lambda = 17$ см²/(Ом · г-экв).

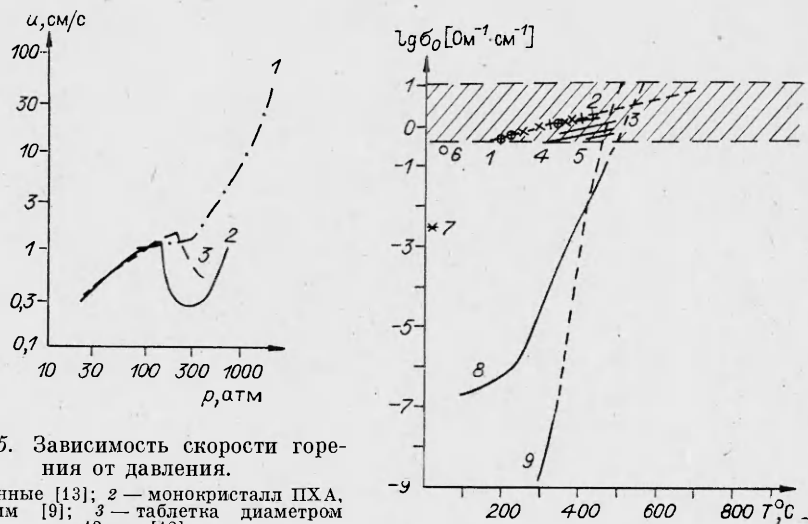


Рис. 5. Зависимость скорости горения от давления.

1 — данные [13]; 2 — монокристалл ПХА, 2×8 мм [9]; 3 — таблетка диаметром 12 мм [12].

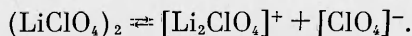
Рис. 6. Данные по проводимости твердой фазы ПХА (8—[5], 9—[4], штриховые линии — экстраполяция по соответствующему уравнению).

1 — обобщенные данные по проводимости жидких: перхлората лития, нитрата лития и их эвтектики [15]; 2—5 — данные [8] для NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 соответственно; 7, 6 — данные по проводимости хлорной кислоты и ее моногидрата соответственно.

Как известно [6], для большинства простых ионных солей λ слабо зависит от размера аниона и в основном определяется размером катиона. Соответствующее иону аммония вблизи температуры $T_{\text{пл}}$ значение $\lambda = 60 \div 80 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$ ($r_{\text{NH}_4^+} \approx r_{\text{Rb}^+}$). В чем же причина малости λ для горящего ПХА? Малыми значениями λ обладают соли, существующие в расплаве в виде димеров (некоторые фториды, нитраты и т. д.) [6]. Пониженной проводимостью обладают соли, имеющие в расплаве аномально большую вязкость вследствие слоистости их кристаллической решетки, которая не сразу разрушается при переходе их в жидкое состояние (ZnCl_2). По-видимому, этим объясняются низкая проводимость и сильная зависимость ее от температуры для LiClO_4 . Но в этом случае значение λ (для LiClO_4 вблизи $T_{\text{пл}}$ $\lambda = 5 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$, $\eta = 30 \text{ сПз}$ [14]) также становится очень малым, что значительно меньше, чем для горящего ПХА.

На рис. 6 приведены зависимости $\sigma_0(T)$ для LiClO_4 , LiNO_3 и эвтектик 45% LiClO_4 и 55% LiNO_3 , имеющих $T_{\text{пл}} = 174^\circ\text{C}$ [15]. Там же даны зависимости $\sigma_0(T)$ для жидких нитратов: NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 с $\lambda_{\text{пл}} = 45,4$; 35,8; 25,8 и 37,5 $\text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$ соответственно [8]. Интересно, что значение E_λ в ряду этих солей примерно постоянно ($E_\lambda = 3,8 \text{ ккал/моль}$). Изменяется лишь предэкспонент (снижается) в соответствии с ростом температуры плавления в ряду $\text{Li}-\text{Cs}$. Значения λ вблизи $T_{\text{пл}}$ для этих солей также примерно постоянны. Обработка зависимости $\sigma_0(T)$ для жидкого LiClO_4 и его эвтектики с LiNO_3 в аррениусовых координатах дает $E_\lambda = 4 \div 4,5 \text{ ккал/моль}$; для LiClO_4 и LiNO_3 $\lambda_{\text{пл}} = 42$ и 36,2 $\text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$.

Как известно, $E_\lambda = E_\sigma + RT^2\alpha$, где $\alpha = 1/\rho \cdot d\rho/dT$; α — коэффициент объемного теплового расширения. Оценки с использованием данных из [8] приводят к значениям $RT^2\alpha = 0,17$ при 300°C и $RT^2\alpha = 0,3 \text{ ккал/моль}$ при 500°C , т. е. в данном случае $E_\lambda \approx E_\sigma$. Величина E_λ , как известно [6], прямо пропорциональна размеру катиона и меняется от 2 ккал/моль для иона Li ($r_{\text{Li}^+} = 0,78 \text{ \AA}$) до 4 ккал/моль для иона Cs ($r_{\text{Cs}^+} = 1,67 \text{ \AA}$). Такое большое значение E_λ для LiClO_4 при «нормальных» значениях вязкости расплава может указывать о наличии в расплаве LiClO_4 катиона сложного состава:



Но ион аммония не способен образовывать таких агрегатов в силу своего строения. Поэтому объяснить малое значение $\lambda_{\text{ПХА}}$ и сильное возрастание σ_0 при горении в зависимости от давления на основе гипотезы о жидком NH_4ClO_4 не удастся. По-видимому, наличие жидкого слоя на его поверхности при горении обусловлено продуктами его разложения.

Известно, что первой стадией термораспада ПХА является диссоциация его на аммиак и хлорную кислоту [16], которая, обладая значительно меньшей летучестью, чем аммиак, может накапливаться на поверхности ПХА [4, 16]. Если принять, что реакционная зона ПХА при горении представляет из себя эвтектику NH_4ClO_4 с HClO_4 с примесью продуктов разложения, например воды, то в этом случае можно представить существование катионов типа $\text{NH}_4^+ \cdot \text{HClO}_4$, $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HClO}_4$ и т. д. [18]. Эффективный радиус таких катионов можно оценить в $2,5 \div 3 \text{ \AA}$ [19], т. е. он будет близок к эффективному радиусу аниона ClO_4^- ($r = 2,36 \text{ \AA}$) [19]. Таким образом, можно предположить что в реакционной зоне ПХА при горении вклад катиона(ов) и аниона в проводимость будет примерно одинаков — отсюда значение E_a , соответствующее иону с радиусом $2,5 \text{ \AA}$, будет составлять $5-6$ ккал/моль. Необходимо отметить, что случаи с $E_a > 6 \div 7$ ккал/моль для жидких солей практически не встречаются [8]. Следовательно, зависимость $\sigma_0(T)$ реакционного слоя горящего ПХА в рамках принятой модели может быть описана аррениусовским уравнением с энергией активации $E_a \approx 5 \div 6$ ккал/моль.

Приведенные выше соображения о величине энергии активации проводимости накладывают очень жесткие ограничения на возможные изменения температуры поверхности при горении. Последняя должна возрастать с давлением, причем сами значения T_s должны быть, возможно, более низкими. Согласно [17], в интервале $p = 40 \div 100$ атм температура поверхности меняется от 560 до 650°C . Если обработать данные по проводимости, полученные в настоящей работе (используя значения T_s из [17]) в аррениусовских координатах, то получится $E_a = 10$ ккал/моль. Такое значение в свете теории жидких солей представляется неправдоподобно большим. С другой стороны (см. рис. 6), величины $T_s < 450^\circ\text{C}$ также нереальны. Если ориентироваться на значение $T_s < 440^\circ\text{C}$ при $p = 50$ атм [20, 21] и принять, что рост температуры поверхности аналогичен зависимости, полученной в [17], т. е. $\Delta T_s \sim 100^\circ\text{C}$, то в интервале $p = 50 \div 150$ атм изменение T_s от 440°C до 570°C даст $E_a = 5$ ккал/моль, что близко к требуемому значению. Таким образом, полученные значения температур лежат ниже предполагаемой температуры плавления ($T_{\text{пл}} = 865 \pm 20 \text{ K}$), полученной в [22].

Из приведенных выше соображений следует, что единственная зависимость температуры поверхности ПХА при горении в диапазоне $p = 50 \div 150$ атм, не противоречащая принятой модели электропроводности, является возрастающая зависимость аррениусовского типа $\sigma_0 = A_1 \exp(-E_a/RT)$ с $E_a \approx 5$ ккал/моль. Согласно этой зависимости, $T_s = 440, 540$ и 570°C при $p = 50, 100$ и 150 атм.

Ниже 50 атм сплошной фронт горения нарушается, поэтому говорить о единой температуре поверхности не имеет смысла. Дальнейшее возрастание проводимости горящего ПХА при $p > 150$ атм не может быть объяснено возрастанием T_s , так как скорость горения, безусловно зависящая от T_s , в этом интервале давлений практически не меняется. Фотоснимки погашенных образцов, сделанные под электронным микроскопом [9—11], указывают на качественное изменение структуры поверхности ПХА в этой области давлений, на «разрыхление» его. В этом случае рост проводимости при $p > 150$ атм можно объяснить увеличением вклада газовой фазы в проводимость «губчатой» поверхности ПХА.

Необходимо отметить, что предельная толщина электропроводящего слоя, начиная с которого будет сказываться влияние толщины слоя на его вязкость и, следовательно, на электропроводность, согласно [23]

$\sim 0,2 \div 0,5$ мкм для воды при 20°C , а для ионных растворов $\sim 0,01$ мкм [24]. Так как вязкость жидких солей при переходе в жидкое состояние близка к вязкости воды и водных растворов при 20°C , можно сделать вывод, что для исследуемого интервала давлений эффектами вязкости можно пренебречь ($\delta_{p,c} \approx 1 \div 2$ мкм).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Иващенко, А. С. Комаров, В. П. Павленко. ФГВ, 1975, 11, 2, 213.
2. Ю. С. Иващенко, В. М. Зенченко. ФГВ, 1979, 15, 1, 19.
3. V. R. Verneker. J. Chem. Phys., 1980, 72, 12, 6678.
4. J. N. Mausock. Proc. Roy. Soc. A, 1968, 307, 303.
5. В. С. Логачев, А. С. Дмитриев, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1972, 205, 2, 400.
6. Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков. Электрохимия расплавленных солей. М.: Металлургиздат, 1960.
7. Справочник химика/Под ред. Никольского. Т. 1. 1954.
8. Справочник по расплавленным солям. Л.: Химия, 1972.
9. T. L. Bogg, K. J. Krautle. Comb. Sci. Techn., 1969, 1, 1, 75.
10. J. P. Hightower, E. W. Price. 11-th Symp. of Combust. Pittsburg, 1967.
11. T. L. Bogges, E. W. Price, D. E. Zurn. 13-th Symp. of Combust. Pittsburg, 1970.
12. А. П. Глазкова. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.
13. O. R. Irvin, P. K. Salzman, W. H. Anderson. 9-th Symp. of Combust. Internal. Acad. Press., N. Y., 1963.
14. N. W. Becksted, J. D. Hightower. AIAA J., 1967, 5, 10.
15. П. А. Бровкина, И. В. Кротов, С. И. Селиванова. Электрохимия, 1969, 5, 12.
16. В. А. Коробан, В. И. Гук.— В кн.: Химическая физика конденсированных ВВ. М.: МХТИ, 1979.
17. V. A. Seleznev, P. F. Pohil, V. M. Maltsev e. a. Comb. Flame, 1969, 13, 2.
18. В. Я. Россоловский, Д. Г. Лемешева, Ю. И. Малов. Журн. неорг. химии, 1968, 13, 8, 2216.
19. Краткий справочник физ.-хим. величин/Под ред. Мищенко. 1967.
20. В. К. Боболев и др. Докл. АН СССР, 1963, 151, 3, 604.
21. Ю. В. Фролов, А. А. Зенин, В. П. Яковлев. ФГВ, 1969, 5, 4, 541.
22. H. F. Kordes. AIAA J., 1969, 7, 6.
23. Б. В. Дерягин, Б. В. Железный и др.— В кн.: Поверхности, силы в топких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974.
24. J. L. Anderson, J. A. Owin. J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1972, Part 1, 68, 4, 744.

Поступила в редакцию 31/III 1986

КОНВЕКТИВНОЕ ГОРЕНИЕ АЭРОВЗВЕСИ УНИТАРНОГО ТОПЛИВА В ОГРАНИЧЕННОЙ ОБЛАСТИ

П. Б. Вайнштейн, Ю. А. Моргунов, Р. И. Нигматулин

(Москва)

В настоящее время развиваются исследования неоднородных процессов горения газов и газовзвесей в замкнутых и открытых объемах [1, 2]. В [3] представлены результаты численного решения двумерной нестационарной задачи о горении аэровзвеси в квадратной замкнутой области при концентрации топлива существенно ниже критической [4, 5], необходимой для осуществления перехода горения в детонацию (ПГД). В данной работе также исследуется задача о горении аэровзвеси в квадратной области при концентрации топлива, превышающей критическую. Рассматриваются два качественно отличных режима, когда расстояние ПГД существенно больше или сравнимо с размером области.

Постановка задачи. Основные уравнения. Рассмотрим плоское двумерное нестационарное движение монодисперсной аэровзвеси унитарного топлива при наличии гетерогенных химических реакций. Примем, что выполняются основные предположения механики многофазных сред: расстояния, на которых параметры движения меняются, существенно больше размеров частиц [6]. Уравнения неразрывности газовой и твер-