

тах полагалось:  $\alpha_1=0$ ,  $\nu=0,67$ ).  $\text{Re}\{C\}$  для  $\alpha=0$  отрицательна для всех частот, с ростом  $\alpha$  величина  $\text{Re}\{C\}$  вначале растет, причем для достаточно малых частот становится положительной, а затем убывает, становясь отрицательной для всех частот. Кривым 1—3 соответствуют значения частот, равные 0,1; 1,0; 1,5. Из (3.8) видно, что поправка к средней массовой скорости горения за счет гетерогенности  $\text{Re}\{E\}$  для принятой модели всегда отрицательна и не зависит от  $\alpha$ .

Поступила в редакцию  
24/IX 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1963, 1.
2. R. Akiba, M. Tanno. Proceedings of the First International Symposium on Rockets and Astronautics. Tokyo, 1959.
3. R. Sehgal, L. Strand. AIAA J., 1964, 2, 4.
4. Б. В. Новожилов. ФГВ, 1967, 3, 1.
5. J. S. Tien, W. A. Sirignano, M. Summerfield. AIAA J., 1970, 8, 1.
6. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев, В. Е. Тульских. Докл. АН СССР, 1972, 203, 6.
7. Ю. А. Гостинцев, П. Ф. Похил, Л. А. Суханов. Докл. АН СССР, 1970, 195, 1.
8. Ю. А. Гостинцев, Л. А. Суханов, П. Ф. Похил. ПМТФ, 1971, 6.
9. В. Н. Виллюнов, А. П. Руднев. ФГВ, 1971, 7, 4.
10. В. Н. Виллюнов, А. П. Руднев. ПМТФ, 1972, 6.
11. C. K. Law, F. A. Williams. AIAA 10-th Aerospace Sciences Meeting, San-Diego, California, 1972.
12. W. A. Wood. Ninth Symposium (International) on Combustion, N. Y.—L., 1963, p. 335.
13. С. С. Новиков, П. Ф. Похил и др. ПМТФ, 1968, 3.
14. F. A. Williams, G. Lengelle. Astronautica Acta, 1969 14, 97.
16. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1965, 4.
17. J. C. Friedly, E. E. Petersen. AIAA J., 1966, 4, 11.

УДК 541.126 + 662.22

#### ГОРЕНИЕ ХЛОРИСТОГО ГИДРАЗОНИЯ

А. Ф. Жевлаков, В. А. Струнин, Г. Б. Манелис  
(Москва)

В основе механизма горения аммониевых и гидразониевых солей, среди которых наиболее важным в практическом отношении является перхлорат аммония, лежат два фактора [1]: высокая скорость разложения вещества в конденсированной фазе [2] и способность к испарению. Однако выяснение механизма горения, например, в случае перхлората аммония затруднено вследствие многообразия химических реакций, протекающих при горении. Сравнительно более простой моделью для изучения горения указанных веществ могут быть соединения гидразина с неорганическими кислотами, не являющимися окислителями. Способность к горению таких веществ была показана в работах [3—4].

Хорошо известны физико-химические свойства хлористого гидразония и продуктов его разложения. Механизм и кинетика термического распада этого соединения исследованы в работе [5]. В этой связи представляется интерес изучить закономерности горения хлористого гидразония и сопоставить полученные результаты с теорией.

## Методика эксперимента

Хлористый гидразоний получали при взаимодействии разбавленных водных растворов гидразина и соляной кислоты, которая по каплям добавлялась в охлажденный раствор гидразина до получения нейтральной реакции. Далее раствор частично упаривался, затем выпавшая соль перекристаллизовывалась из дистиллированной воды и сушилась в эксикаторе над хлористым кальцием.

Для определения скорости горения хлористый гидразоний запрессовывался при  $p \sim 3 \cdot 10^8$  Н/м<sup>2</sup> в трубочки из плексигласа. Сжигание проводилось в бомбе постоянного давления в атмосфере азота при комнатной и повышенной начальной температурах. Для нагрева образца использовался термоблок, применявшийся в работе [6]. При  $T_0 = 373^\circ$  К расплав хлористого гидразония сжигался в стаканчике из пирекса. Образцы воспламенялись накаливаемой электрическим током нихромовой спиралью.

Опыты показали, что горение хлористого гидразония происходит без свечения и сопровождается небольшим повышением давления. Поэтому скорость горения определялась путем измерения времени сгорания образца определенной длины с помощью датчика давления. Для более надежной фиксации времени горения (при начальной температуре 293 и 348° К) в верхний торец образца запрессовывалась таблетка из стехиометрической смеси полиэтилена с перхлоратом аммония и 50% хлористого гидразония, а в нижний торец — из смеси полиэтилена с перхлоратом аммония. Скорость горения определялась из 3—7 параллельных измерений.

Распределение температуры в зоне горения определялось с помощью П-образных микротермопар ВР-5 и ВР-20 толщиной 5—7 мк по методике [7]. Предварительное наблюдение под микроскопом термического разложения расплава хлористого гидразония в присутствии термопары показало, что скорость газообразования на поверхности проволоки не выше, чем на поверхности стеклянного стаканчика, т. е. термопара, по-видимому, не катализирует термораспад  $N_2H_5Cl$ .

Для определения содержания в газообразных продуктах горения аммиака и гидразина навеска  $N_2H_5Cl$  сжигалась в калориметрической бомбе при  $p = 8 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> в атмосфере аргона. Продукты горения пропускали через 0,1 н раствор соляной кислоты, взятый в избытке. Полученный раствор титровали щелочью и йодом.

## Результаты опытов

Горение хлористого гидразония в трубках диаметром  $7 \cdot 10^{-3}$  м при комнатной температуре начинается с давления  $\sim 5 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>, а при 348° К — с  $4 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>. Образцы диаметром  $1 \cdot 10^{-2}$  м в обоих случаях сгорали при давлении  $3 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>. Расплав  $N_2H_5Cl$  в стаканчиках диаметром  $7,8 \cdot 10^{-3}$  м горел, начиная с давления  $4 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>, а при диаметре  $11 \cdot 10^{-3}$  м горение происходило и при  $3,0 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>.

Зависимость скорости горения от давления при различных начальных температурах приведены в таблице и на рис. 1.

Давление влияет на скорость горения довольно слабо. С увеличением начальной температуры образца скорость горения возрастает. Ввиду разброса в скоростях горения экспериментально определенная величина температурного коэффициента  $\beta$  в зависимости от давления меняется в довольно широких пределах. В интервале температур 293—348° К среднее его значение равняется  $(4,0 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$  1/град, а при 348—373° К  $\beta = (6,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$  1/град. При расчете  $\beta (T_0 < T_{пл})$  учитывалось понижение температуры за счет затрат тепла на плавление

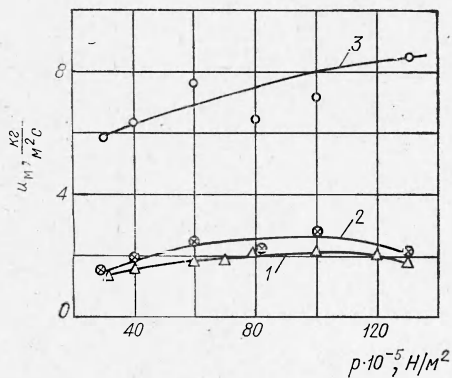


Рис. 1. Экспериментальная зависимость скорости горения хлористого гидразония от давления при различных начальных температурах.

1 —  $T_0 = 293^\circ \text{K}$ , трубки из плексигласа,  $d = 7 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $p = (6 \div 13) \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$  и  $d = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ,  $p = (3 \div 4) \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ ; 2 —  $T_0 = 348^\circ \text{K}$ , трубки из плексигласа,  $d = 7 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $p = (4 \div 13) \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$  и  $d = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ,  $p = 3 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ ; 3 —  $T_0 = 373^\circ \text{K}$ , стаканчики из пирекса,  $d = 7,8 \times 10^{-3} \text{ м}$ ,  $p = (4 \div 13) \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$  и  $d = 11 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $p = 3 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ .

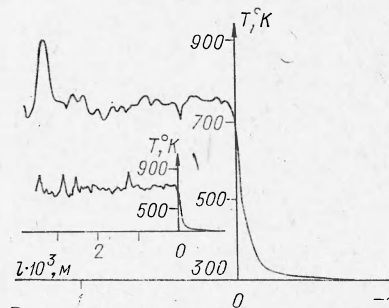


Рис. 2. Профиль температуры при горении хлористого гидразония при  $p = 6 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ .

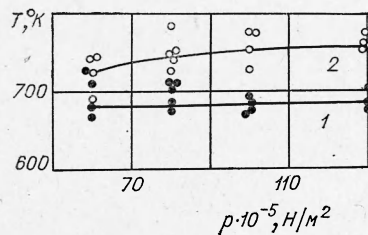


Рис. 3. Температура поверхности (1) и максимальная температура горения (2) хлористого гидразония в зависимости от давления.

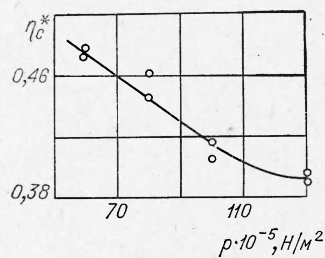


Рис. 4. Доля улетевшего  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при горении хлористого гидразония в зависимости от давления (экспериментальные данные).

$p, \text{Н/м}^2$	$T_0, \text{К}$	$u \cdot 10^2, \text{м/с}$		$T_{\text{пл}}, \text{°К}$		$T_{\text{г}}, \text{°К}$		Доля улетевшего вещества				$\nu$		$\beta, \text{1/град}$	
		расчет	эксперимент	расч.	эксп.	расч.	эксп.	$\eta_c$ расч.	$\eta_c$ расч.	$\eta_c^*$ расч.	$\eta_c^*$ эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
$1 \cdot 10^7$	293	0,26	$0,14 \pm 0,03$	800	$680 \pm 10$	810	$756 \pm 22$	0,057	0,365	$0,410 \pm 0,005$	—	0,93	~	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$(4,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$
	373	0,46	$0,49 \pm 0,10$	807	—	817	—	0,074	0,488	—	—	0,95	~0,2	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$(5,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$

$\Delta T = Q_{\text{пл}}/c$  ( $Q_{\text{пл}} = 22,2 \cdot 10^4$  Дж/кг [8], теплоемкость принимали равной  $1,46 \cdot 10^3$  Дж/кг град).

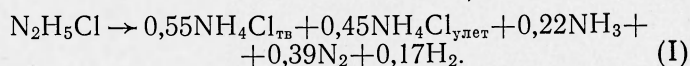
Далее были измерены температурные профили при горении хлористого гидразония. Опыты проводились при комнатной температуре в интервале давлений  $(6 \div 13) \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>. Характерный профиль температуры приведен на рис. 2.

Температура на поверхности, которая, по-видимому, определяется характерным изломом кривой, равна  $680\text{—}690^\circ\text{К}$ ; в пределах ошибки опыта она не зависит от давления (рис. 3). При горении почти все тепло выделяется в конденсированной фазе. После достижения температуры поверхности она повышается всего на  $40\text{—}70^\circ\text{К}$ . Далее следует участок, где температура колеблется. При этом с удалением от поверхности амплитуда колебаний несколько возрастает и на расстоянии  $(2 \div 3) \cdot 10^{-3}$  м достигает  $\sim 100^\circ\text{К}$ . Максимальная усредненная температура горения увеличивается от  $\sim 730^\circ\text{К}$  ( $p = 6 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>) до  $765^\circ\text{К}$  при  $p = 13 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>.

После сжигания хлористого гидразония в оболочке остается пористый, иногда оплавленный продукт белого цвета — хлористый аммоний, а внутренняя поверхность бомбы покрывается налетом мелкодисперсного порошка ( $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  м). Вес остатка  $\text{NH}_4\text{Cl}$  увеличивается с ростом давления и составляет 52% при  $p = 6 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> и 61% при  $13 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> от веса исходного образца.

Зависимость доли улетевшего хлористого аммония от давления, рассчитанной из баланса, показана на рис. 4. Йодометрическим титрованием установлено, что продукты горения не содержат гидразина. В газообразных продуктах горения найден аммиак, количество которого равно 0,22 моля на 1 моль  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ .

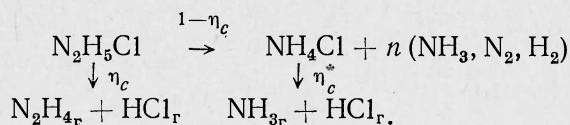
Таким образом, суммарная реакция, протекающая при горении при  $p = 8 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> и комнатной температуре образца, может быть выражена приближенно уравнением (содержание водорода и азота находится из баланса вещества):



#### Обсуждение результатов

Процесс горения хлористого гидразония начинается с экзотермического разложения вещества в жидкой фазе ( $T_{\text{пл}} = 364^\circ\text{К}$ ). Согласно [5], разложение протекает путем диссоциации  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  на  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{HCl}$ , которые затем через промежуточные комплексные соединения приводят к образованию конечных продуктов: аммиака, азота и хлористого аммония. При повышении давления над разлагающимся веществом концентрация аммиака в газовой фазе растет, что, в свою очередь, вследствие равновесных соотношений увеличивает концентрацию гидразина в жидкой фазе и ускоряет процесс в целом.

В условиях горения наряду с разложением происходит интенсивное испарение (сублимация) как исходного вещества ( $N_2H_5Cl$ ), так и конечного продукта ( $NH_4Cl$ )



Предполагая, что испарение протекает равновесно, материальный баланс на «поверхности» горения, где исчезает конденсированная фаза исходного вещества, можно записать в виде

$$p = p_c + p_c^* + p_{\pi}. \quad (1)$$

Поскольку

$$p_c : p_c^* : p_{\pi} = 2\eta_c : 2\eta_c^* (1 - \eta_c) : n(1 - \eta_c), \quad (2)$$

то

$$p = \left(1 + \frac{n}{2} \cdot \frac{1 - \eta_c}{\eta_c}\right) p_c + p_c^*, \quad (3)$$

$$\eta_c^* = \frac{\eta_c}{1 - \eta_c} \cdot \frac{p_c^*}{p_c}, \quad (4)$$

где  $p$  — внешнее давление;  $p_c$  — насыщенное давление пара  $N_2H_5Cl$ ;  $p_c^*$  — насыщенное давление пара  $NH_4Cl$ ;  $p_{\pi}$  — давление продуктов разложения ( $NH_3$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ );  $n$  — число молей этих продуктов;  $\eta_c$  — доля испарившегося  $N_2H_5Cl$ ;  $\eta_c^*$  — доля испарившегося  $NH_4Cl$ ; коэффициентом 2 в (1) и (2) учитывается диссоциация веществ при испарении.

Тепловой баланс на поверхности горения имеет вид:

$$T_{\pi} = T_0 - \frac{Q_{пл}}{c} + \frac{Q}{c} (1 - \eta_c) - \frac{Q_c}{c} \eta_c - \alpha \frac{Q_c^*}{c} \eta_c^* (1 - \eta_c), \quad (5)$$

где  $T_{\pi}$  — температура поверхности горения;  $T_0$  — начальная температура;  $Q_{пл}$  — теплота плавления хлористого гидразония;  $Q$  — тепловой эффект реакции разложения;  $Q_c$  — теплота испарения гидразония;  $Q_c^*$  — теплота испарения хлористого аммония;  $\alpha = \mu_{NH_4Cl} / \mu_{N_2H_5Cl}$  — отношение молекулярных весов. Сочетание уравнений (1)–(5) позволяет найти зависимость  $T_{\pi}$  от  $p$ .

Для расчета скорости горения воспользуемся формулой из [9]:

$$u^2 = \frac{2\lambda Q R T_{\pi}^2 k_0 e^{-E/RT_{\pi}}}{c^2 \rho E (T_{\pi} - T_0')^2},$$

где  $u$  — скорость горения,  $k_0$ ,  $E$  — кинетические параметры разложения  $N_2H_5Cl$ ;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $c$  — теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $T_0' = T_0 - \frac{Q_{пл}}{c}$  ниже  $T_{\pi}$  и  $T_0' = T_0$  выше  $T_{\pi}$ .

При расчете характеристик горения  $N_2H_5Cl$  использовались следующие значения параметров:  $k = 10^{13,2} \exp(-167400/RT)$  с<sup>-1</sup> [5];  $p_c = 10^{11,1} \exp(-79950/RT)$  Н/м<sup>2</sup> (по данным Ю. И. Рубцова);  $p_c^* = 10^{12,05} \exp(-82460/RT)$  Н/м<sup>2</sup> [10];  $E = 167400$  Дж/моль;  $\Delta H/2 = 23,4 \cdot 10^5$  Дж/кг;  $\lambda = 0,419$  Дж/(м·с·град);  $c = 1,46 \cdot 10^3$  Дж/кг·град;  $\rho = 1,5 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>;  $Q_c^* = 30,9 \cdot 10^5$  Дж/кг;  $Q_{пл} = 2,22 \cdot 10^5$  Дж/кг [6];  $\alpha = 0,78$ ;  $\lambda = 0,49$  Дж/(м·с·град);  $c = 1,46 \cdot 10^3$  Дж/кг·град;  $\rho = 1,5 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Полученные расчетные значения скорости горения и других характеристик и их сравнение с экспериментальными данными показаны в

таблице. Значения  $T_r$  соответствуют полному превращению  $N_2H_5Cl$ , т. е.  $\eta_c=0$ . Расчетные скорости горения по всей величине близки к экспериментальным. Температуры при горении также соответствуют опытным данным, если иметь в виду теплопотери, неизбежные в условиях сгорания образцов. Расчетное количество улетевшего в результате сублимации продукта горения  $NH_4Cl$  составляет  $\sim 40\%$ , что согласуется с количеством дыма, определенного по убыли веса после сгорания образца. Количество испарившегося исходного вещества ( $N_2H_5Cl$ ) на порядок меньше ( $\sim 5\%$ ).

Таким образом, сравнение результатов показывает, что лимитирующей стадией при горении хлористого гидразония является экзотермическое разложение вещества в жидкой фазе, протекающее при температуре, которая определяется в основном сублимацией продукта реакции — хлористого аммония. Лишь небольшая часть исходного вещества догорает в газовой фазе.

Однако экспериментальная зависимость скорости горения от давления не соответствует теории. Эта зависимость слабая: величина  $v$  при низких давлениях  $\sim 0,2$ , а при повышенных становится близкой к нулю и даже отрицательной (см. рис. 2, 1, 2). Расчетная величина  $v \approx E/\Delta H_c \approx 1$ . Учет других факторов, которые могли бы повлиять на зависимость  $u(p)$ , таких как изменение концентрации растворенного в жидкой фазе гидразина с повышением давления, пенообразование, приводит к усилению этой зависимости.

Причиной наблюдаемой зависимости  $u(p)$  является, по-видимому, протекание процесса горения хлористого гидразония в исследованной области давлений и начальных температур в неустойчивом режиме, который вообще характерен для подобных систем — труднолетучих веществ, разлагающихся в конденсированной фазе [11]. На это указывают довольно сильный разброс скоростей горения, падение скорости с повышением давления и наблюдаемые на температурных кривых колебания, имеющие периодический характер (см. рис. 2). Подобные же явления отмечались, например, у перхлората аммония [12], у многих органических перхлоратов [13]. Критерий тепловой неустойчивости горения этих веществ может быть представлен в виде [11]:

$$\delta = \frac{\left[ \frac{(T_{II} - T_0) E}{2RT_{II}^2} - 1 \right]^2}{1 + \frac{(T_{II} - T_0) E}{2RT_{II}^2} + \left( T_0 + \frac{Q}{c} - T_{II} \right) \frac{\Delta H_c}{2RT_{II}^2}}$$

Устойчивые режимы горения находятся при  $\delta < 1$ . Расчетные значения  $\delta$  для  $N_2H_5Cl$  при  $p = (3 \div 10) \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> равны  $\sim 2,5$  ( $T_0 = 293^\circ$  К), что соответствует неустойчивой области горения, и  $\sim 0,8$  ( $T_0 = 373^\circ$  К), что также близко к границе неустойчивости. Степень неустойчивости возрастает при повышении давления и понижении начальной температуры, что согласуется с экспериментальными результатами по зависимости скорости горения от давления (см. рис. 1).

Авторы благодарят Ю. И. Рубцова за обсуждение работы.

Поступила в редакцию  
23/X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Манелис, В. А. Струнин. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, стр. 53.
2. Ю. И. Рубцов. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, стр. 771.
3. В. В. Горбунов А. А. Шидловский. ФГВ, 1970, 6, 4.
4. А. А. Шидловский. ЖФХ, 1965, 39, 9, 2163.

5. Ю. И. Рубцов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1972, 46, 3, 627.
6. Э. И. Максимов, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 3, 422.
7. А. А. Зенин. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1962.
8. Термические константы веществ. Справочник. Вып. III. М., ВИНТИ, 1968.
9. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
10. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1, 1961.
11. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис. ФГВ, 1971, 7, 4, 498.
12. А. П. Глазкова. ПМТФ, 1963, 5, 121.
13. В. Д. Алешин, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Докл. АН СССР, 1969, 185, 4, 856.

УДК 662.58

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕТЕРОГЕННОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

*Г. Н. Исаков, А. М. Гришин*  
(Томск)

Теоретический анализ воспламенения посредством гетерогенной реакции приводился в работах [1, 2]. В [2] рассматривалась задача о воспламенении реагирующей системы, состоящей из полубесконечного пространства, заполненного окислителем с начальной температурой  $T_{1н}$ , и полубесконечного пространства, заполненного горючим с начальной температурой  $T_{2н}$ . В этой работе найдено приближенное аналитическое решение поставленной задачи, введены характеристики гетерогенного воспламенения и понятие термокинетического предела воспламенения гетерогенных систем  $a_*$ .

В данной работе проводится исследование гетерогенного воспламенения и дается экспериментальная проверка теоретических результатов, полученных в работе [2].

### Экспериментальная установка и методика проведения экспериментов

Установка (рис. 1) изготовлена из нержавеющей стали и состоит из камеры сжатия 2 с подвижным пластмассовым поршнем 1, верхний торец которого защищен от действия окислителя нержавеющей сталью, трубопровода 4 с электрической печью накаливания, камеры воспламенения 6 и хонейкомба с цилиндрическими ячейками 5, способного гасить волны сжатия, возникающие при поджатии кислорода поршнем или при разрыве мембраны 3. Исследуемые плоские образцы 7 с двумя термопарами помещаются с помощью специального устройства на торцевой стенке камеры воспламенения.

В качестве твердого реагента в опытах используется полиметилметакрилат (ПММА), который начинает разлагаться при температурах  $\sim 500^\circ \text{K}$ . Так, по данным [3], при температуре  $\sim 420^\circ \text{K}$  на воздухе при атмосферном давлении нагрев в течение 30 мин не изменял веса образца, т. е. мономер не испарялся.

В отличие от ранее проводимых опытов в ударных трубах [4], предусматривающих испарение твердого реагента в высокотемпературной ударной волне, сконструированная установка позволяет получать невысокие температуры окислителя  $\sim 550^\circ \text{K}$  при больших давлениях