

ние вблизи поверхности заряда. В случае горения модельных смесевых систем слияние частиц алюминия происходит на поверхности заряда. Увеличение процента добавки металла в топливе ведет к росту размера частиц. На поверхности горения заряда происходит накопление частиц алюминия и их агломерация.

2. В начальной стадии горения модельных смесевых топлив с добавкой алюминия, т. е. в реакционном слое, на поверхности частиц металла начинают протекать реакции окисления металла с положительным тепловым эффектом, причем в реакционном слое выделяется 4—6% от всего тепла, реализующегося за счет сгорания металла в факеле пламени. Частицы металла в баллиститном порохе начинают реагировать в дымогазовой смеси вблизи поверхности заряда.

3. Сгорание частиц алюминия в факеле пламени протекает через промежуточные продукты с образованием низших окислов.

4. Температура зоны горения частицы алюминия превосходит температуру факела пламени на 400—600°C.

*Поступила в редакцию
24/II 1970*

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил, В. С. Логачев, В. М. Мальцев, В. А. Селезнев. ФГВ, 1970, 6, 2.
2. П. Ф. Похил, В. С. Логачев, В. М. Мальцев. Тез. I Всес. симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1968.
3. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, В. М. Зайцев. Методы исследования процессов горения и детонации. М., «Наука», 1969.
4. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев и др. Передовой научно-технический и производственный опыт ГОСИНТИ, № 18—66—713/43. М., 1966.
5. L. A. Rovinelli, R. A. Rosenstein. AIAAJ, 1965, 3, 9, 279.
6. H. Price. AIAAJ, 1965, 3, 9.
7. П. Ф. Похил. Докт. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1953.
8. Н. П. Пенкин, Л. Н. Шабашов. Оптика и спектроскопия, 1963, 14, 1.
9. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев и др. Матер. VII Межвуз. конф. по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса, изд. ОГУ, 1967.
10. Н. Н. Огурцова, Н. М. Подмошенский. Оптика и спектроскопия, 1958, 4, 539.

УДК 536.46 + 662.222.2

ОБ АНОМАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ СМЕСЕЙ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ГОРЮЧИМИ

*В. И. Брагинский, Н. Н. Бахман
(Москва)*

Зависимость скорости горения u от давления p представляет большой интерес как для конденсированных, так и для газовых смесей. Вид зависимости $u(p)$ для конденсированных смесей может быть весьма различным. В работе [1] рассмотрено пять типов зависимости $u(p)$. Особый интерес с точки зрения теории горения вызывает случай, когда скорость горения с повышением давления возрастает до некоторого мак-

симума, а затем убывает (иногда вплоть до затухания). Такой тип зависимости $u(p)$ обнаружен, в частности, для желатинизированной смеси перхлората аммония (ПХА) с плексигласом при $\alpha=0,5$ [2].

В настоящей работе была изучена зависимость $u(p)$ для модельных смесей ПХА дисперсностью ~ 5 мк с янтарной, глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой, фумаровой и аминокантарной кислотами при различном соотношении между компонентами (размер частиц горючего составлял <90 мк). Была проведена также серия опытов со смесями крупнодисперсного ПХА (фракции 90—170 мк и 170—250 мк) с адипиновой и янтарной кислотами.

Порошкообразные компоненты смешивались на кальке резиновой пробкой. Полученная смесь прессовалась в латунные стаканчики с внутренним диаметром 8 мм до плотности, близкой к максимальной. Опыты проводились в бомбе постоянного давления в азоте при $p \leq 100$ атм. Средняя скорость горения определялась с помощью пьезодатчика давления и шлейфного осциллографа. Химические формулы кислот и их некоторые физические константы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кислота	$T_{пл},$ °C	$T_{кип},$ °C	$Q_{сг},$ кал/г	$u_{max},$ мм/сек	$\alpha_{u_{max}}$
HOOC—(CH ₂) ₂ —COOH (янтарная)	185	235	3020	6,6	3
HOOC—(CH ₂) ₃ —COOH (глутаровая)	95	303	3960	7,75	2
HOOC—(CH ₂) ₄ —COOH (адипиновая)	152	337	4560	10,2	2
HOOC—(CH ₂) ₇ —COOH (азелаиновая)	106,5	360	6070	14,0	1,5
HOOC—(CH ₂) ₈ —COOH (себаценовая)	133	352	6420	12,0	1,5
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HOOC—C=C—COOH} \end{array}$ (фумаровая)	287	290	2750	7,0	2
HOOC—CH ₂ CHNH ₂ —COOH (аминокантарная)	—	280	3040	10,8	1,5

Примечание: u_{max} и $\alpha_{u_{max}}$ приводятся при $p = 100$ атм.

Влияние природы горючего. Пусть u_{max} — максимальная скорость горения, а $\alpha_{u_{max}}$ — соотношение между горючим и окислителем, при котором достигается максимальная скорость горения.

Было найдено, что в ряду кислот янтарная \rightarrow глутаровая \rightarrow адипиновая \rightarrow азелаиновая теплота горения $Q_{сг}$ (на 1 г горючего) последовательно возрастает, значение u_{max} для смесей горючих с мелкодисперсным ПХА также возрастает¹, а $\alpha_{u_{max}}$ — убывает. Необходимо отметить, что процент горючего при этом меняется в узких пределах от 10,4% для янтарной до 12,2% для глутаровой.

Следует указать, что ранее П. Ф. Похилом и Л. Д. Ромодановой было отмечено увеличение скорости горения стехиометрических смесей

¹ Однако при переходе к себаценовой кислоте значение u_{max} уменьшается. Впрочем, не исключено, что это связано со второстепенными причинами, например, неодинаковым размером частиц горючих.

ПХА с двухосновными жирными кислотами по мере увеличения молекулярного веса кислоты.

Что касается смесей мелкодисперсного ПХА с рядом кислот янтарная → фумаровая → аминоянтарная, то, согласно результатам наших опытов, значение u_{max} последовательно возрастает, а $\alpha_{u_{max}}$ — уменьшается. При этом надо отметить, что теплоты сгорания ($Q_{сг}$) для этих горючих отличаются незначительно (см. табл. 1).

Влияние соотношения между горючим и окислителем. Обычно для конденсированной и газовых смесей максимальная скорость горения наблюдается для составов, близких к стехиометрическим ($\alpha_{u_{max}} = 1$), или составов с избытком горючего ($\alpha_{u_{max}} < 1$). Напротив, для смесей, изученных в данной работе, максимальная скорость горения наблюдалась для составов с избытком окислителя (см. табл. 1). При этом $\alpha_{u_{max}}$ увеличивалось по мере увеличения давления, т. е. чем выше давление, тем при меньшем проценте горючего достигается максимальная скорость горения:

Кислота	$\alpha_{u_{max}}$	При давлении (атм)
Янтарная	70	100
Адипиновая	2,0	30
Себацಿನовая	1,5	20
Себацಿನовая	1,5	1,5

Примечание: При давлении 20 и 40 атм $\alpha_{u_{max}}$ для всех кислот составляло 1, 2.

Смеси ПХА с двухосновными жирными кислотами уже при сравнительно небольшом избытке горючего теряют способность к горению. Этот предельный избыток горючего зависел от давления (опыты во всех случаях проводились при $p = 20 \div 100$ атм). В одних случаях эта зависимость была обычной: при некотором достаточно малом значении α смесь переставала гореть при низких давлениях, но еще горела при высоких давлениях (табл. 2). В других случаях наблюдалась аномальная зависимость: при достаточном избытке горючего смесь еще горела при низких давлениях, но гасла при высоких (см. табл. 2). Такого рода аномальная зависимость наблюдалась ранее для смесей ПХА+ПММА [2].

Зависимость от давления. Вид кривой $u(p)$ для изученных смесей сильно зависел от количества и природы горючего. При этом в интервале давлений 70—100 атм (или 40—70 атм) в определенной области α скорость горения почти не зависела от давления ($\nu \approx 0$) или даже уменьшалась с его ростом ($\nu < 0$) (рис. 1, 2).

Чем выше теплота горения горючего, тем при большем проценте горючего наблюдались указанные аномалии. Так, для смеси ПХА+янтарная кислота аномалии наблюдались уже при $\alpha = 2$, а для смеси ПХА+азелаиновая кислота — лишь при $\alpha = 0,7$. Причины появления аномальной зависимости скорости горения от давления, несомненно, могут быть различными.

Смеси, изученные в данной работе, дают хорошую возможность понять один из случаев аномальной зависимости $u(p)$. Из данных настоящей работы следует, что для изученных смесей по мере увеличения

Таблица 2

Кислота	α	Интервал давлений горения смесей, атм
Азелаиновая	0,6	20—100
	0,5	70—100
Себацಿನовая	0,5	20—100
	0,4	70—100
Глутаровая	1	20—100
	0,8	20—40
Адипиновая	1	20—100
	0,7	20—70
Фумаровая	1	20—70
	0,8	20—40

давления наблюдается смещение максимума скорости горения в сторону избытка окислителя. Исходя из соображений, высказанных в [1], нетрудно понять, что это обстоятельство может приводить к аномальной зависимости $u(p)$. Поясним эти соображения с помощью рис. 3.

Пусть кривая 1 относится к давлению p_1 , а кривые 2 и 2' к более высокому давлению p_2 . Очевидно, что сдвиг максимума на кривых $u(\alpha)$ вправо приводит к тому, что левее точки A'' зависимость $u(p)$ будет ос-

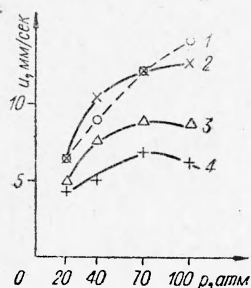


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления для смесей ПХА (~5 мк) + азелаиновая кислота.

1 — $\alpha=1,5$; 2 — $\alpha=1$; 3 — $\alpha=0,7$; 4 — $\alpha=0,6$.

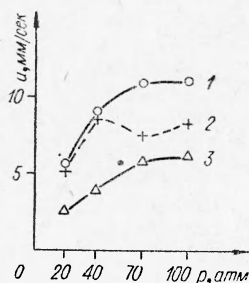


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления для смесей ПХА (~5 мк) + себациновая кислота.

1 — $\alpha=2$; 2 — $\alpha=0,7$; 3 — $\alpha=0,5$.

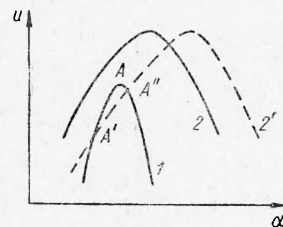


Рис. 3. Связь между зависимостями $u(p)$ и $u(\alpha)$. 1 — кривая $u(\alpha)$ при давлении p , 2, 2' — кривые $u(\alpha)$ при давлении $p_2 > p_1$.

лабляться. В случае, если сдвиг u_{\max} достаточно велик (кривая 2'), зависимость $u(p)$ в интервале от α_A до $\alpha_{A''}$ станет аномальной.

Рассмотрим теперь причины сдвига u_{\max} вправо по мере роста давления. В нашем случае такие горючие как янтарная, глутаровая, адипиновая, фумаровая кислоты малокалорийны и химически малоактивны. При высоких давлениях, когда ширина зоны, влияющей на скорость горения, мала, эти горючие в пределах зоны влияния газифицируются, но почти не успевают прореагировать. С точки зрения баланса тепла они ведут себя почти как инертные добавки. Неудивительно поэтому, что при высоких давлениях u_{\max} лежит при очень малом проценте горючего ($\alpha_{u_{\max}}=2-3$).

При низких давлениях, когда ширина зоны влияния относительно велика, в ее пределах успевает прореагировать более значительная доля горючего и баланс тепла улучшается. Соответственно $\alpha_{u_{\max}}$ лежит ближе к стехиометрии ($\alpha_{u_{\max}} \approx 1,2$). В случае малокалорийного, но химически более активного горючего оно успевает прореагировать в зоне влияния и баланс тепла улучшается. Горение такой смеси протекает устойчиво во всем диапазоне давлений, и значения $\alpha_{u_{\max}}$ не изменяются при увеличении давления.

В работе [3] указывалось на связь между скоростью горения и прочностью связи в молекуле горючего. В рассматриваемом случае аминокантарная кислота по сравнению с янтарной содержит вместо связи С—Н (98 ккал/моль) более слабую связь С—NH₂ (73 ккал/моль). Возможно, что наличие такой связи облегчает протекание окислительного пиролиза горючего; и продукты его распада более энергично реагируют с продуктами распада окислителя. Отсюда становится ясным, почему для смесей ПХА+аминокантарная кислота наблюдается лишь незначительный сдвиг u_{\max} при повышении давления и эти смеси горят устойчиво во всем изученном диапазоне давления.

Отмечалось, что для смесей ПХА с янтарной, глутаровой, адипиновой и фумаровой кислотами уже при сравнительно небольшом избытке горючего ($\alpha=0,7-1$) наблюдалось затухание горения в области высоких давлений. Этот факт также связан с малой химической активностью и низкой калорийностью указанных горючих.

При использовании более крупного окислителя в зоне влияния успеваает газифицироваться меньшая доля горючего, чем в случае мелкодисперсного окислителя. Соответственно в рассматриваемом случае улучшается баланс тепла, и смеси с крупнодисперсным окислителем могут гореть при таком проценте горючего, при котором мелкодисперсные смеси уже гаснут (в согласии с результатами [4]). Так, смесь ПХА+адипиновая кислота $\alpha=0,7$ при размере частиц окислителя $d_{ок} \approx 5$ мк горела неустойчиво при $p=70$ атм и гасла при $p=100$ атм, в то время как при $d_{ок} = 90-170$ мк и $d_{ок} = 150-170$ мк смесь вполне устойчиво горела при $p \leq 100$ атм.

Таким образом, в ряду кислот янтарная \rightarrow глутаровая \rightarrow адипиновая \rightarrow азелаиновая, где теплота горения последовательно возрастает, возрастает максимальная скорость горения u_{max} . Чем выше давление, тем при меньшем проценте горючего достигается u_{max} для каждой данной смеси.

При достаточно большом проценте горючего на кривых $u(p)$ для изученных смесей наблюдались плато ($v=0$) или участки, где скорость горения падала с ростом давления ($v<0$).

В работе предложено объяснение экспериментальных данных, исходя из представлений о зоне влияния.

Поступила в редакцию
23/VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
2. Г. В. Лукашья, Г. М. Малинненко и др. ФГВ, 1966, 2, 3, 59.
3. Г. В. Иванов, Г. И. Шаббаев и др. ФГВ, 1967, 3, 2, 315.
4. В. В. Евдокимов, Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. ФГВ, 1967, 3, 4, 505.

УДК 536.46 + 662.216.4

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ЗАЖИГАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ ДИСПЕРСНЫМ ПОТОКОМ

У. И. Гольдшлегер,
В. В. Барзыкин, В. И. Розенбанд
(Москва)

При зажигании конденсированных веществ дисперсным потоком теплообмен определяется следующими факторами: конвекцией, излучением, а также непосредственным контактом конденсированных частиц с поверхностью. В работе [1] показано, что последний вид передачи теп-