

## УВЕЛИЧЕНИЕ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ДОБАВОК, ОБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВЛЕННЫЙ СЛОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯДА

Н. Н. Бахман, С. А. Цыганов, В. Б. Захаров

(Москва)

Были проведены опыты, которые показали, что скорость горения смесей на основе перхлората аммония (ПХА) удается существенно изменить с помощью небольших количеств добавок, образующих на поверхности расплавленный слой.

В качестве горючих брались полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА), в качестве добавок — KCl и LiF. Отметим, что теплота горения при введении этих добавок только снижается.

Непосредственные наблюдения и кино съемка показывают, что при введении этих добавок на поверхности горящего заряда появляется слой расплава<sup>1</sup>, вспениваемый пузырьками газа (при отсутствии добавок поверхность является «сухой»).

В работе применялся технический ПХА, перекристаллизованный из

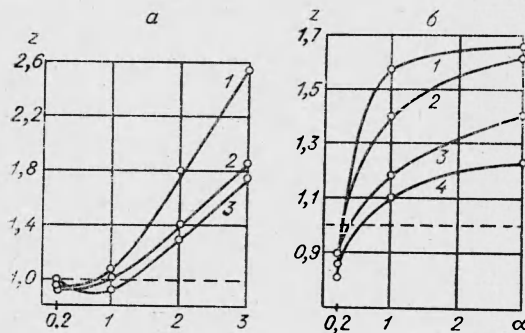


Рис. 1. Влияние добавки 1% KCl на скорость горения смеси ПХА (~6 мк) + ПС при различных  $\alpha$  и давлениях.

а) размер частиц ПС ~ 5,5 мк: 1 — 40 атм, 2 — 60 атм, 3 — 100 атм;  
б) размер частиц ПС ~ 100—140 мк: 1 — 20 атм, 2 — 40 атм, 3 — 60 атм, 4 — 100 атм.

водного раствора. Были взяты три ситовые фракции вещества (63—100, 100—140 и 300—400 мк), а также мелкодисперсный порошок (с эффективным размером частиц<sup>2</sup>  $d_{эфф} \sim 6$  мк), полученный в вибромельнице.

Порошок ПС (технический) был просеян с помощью сит на фракции <100; 100—140 и 300—400 мк ( $d_{эфф}$  для фракции <100 мк составлял для одной партии ПС 30—40 мк, а для второй — около 5,5 мк). Порошок ПММА (технический) не просеивался ( $d_{эфф} \approx 3$  мк). Добавки были измельчены в вибромельнице до размера в несколько микрон. Методика измерения скорости горения описана в [2].

Характеристикой влияния добавки может служить параметр  $z = \frac{u}{u_0}$ , где  $u$  и  $u_0$  — скорость горения системы с добавкой и без нее соответственно.

**Действие добавок при различном соотношении между горючим и окислителем ( $\alpha$ ).** Опыты показали, что при достаточном избытке окислителя исследуемые добавки увеличивают скорость горения ( $z > 1$ ), а при достаточном избытке горючего — снижают ее ( $z < 1$ ) (рис. 1). Значение  $\alpha/z = 1$ , при котором добавка только увеличивает скорость горения, зависит от природы горючего и добавки, а также дисперсности компо-

<sup>1</sup> При взаимодействии ПХА с галогенидами щелочных металлов образуются соответствующие перхлораты. Последние образуют эвтектику с  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (так, например, эвтектика  $\text{LiClO}_4 - \text{NH}_4\text{ClO}_4$  плавится при  $182^\circ$ , в то время как для  $\text{LiClO}_4$   $T_{пл} = 247^\circ \text{C}$ , а  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  вообще не плавится [1].

<sup>2</sup> Размер подсчитан по величине удельной поверхности.

нентов и давления. В частности, для стехиометрической смеси ПХА ( $\sim 6$  мк) + ПС + 2% КСl получено при 40 атм:

Размер частиц ПС, мк	$\alpha_2=1$
6	$\sim 1$
100-140	$\sim 0,4$
320-400	$\sim 0,2$

**Действие добавок при различной дисперсности горючего и окислителя.** На рис. 2, а показаны результаты для стехиометрической смеси ПХА ( $\sim 6$  мк) + ПС + 2% КСl. В данном случае для смеси с мелкодисперсным полистиролом добавка 2% КСl почти не влияет на скорость горения, однако при увеличении размера частиц ПС  $z$  растет.

Напротив, при избытке окислителя ( $\alpha=3$ ) величина  $z$  максимальна для смеси с мелкодисперсным ПС и уменьшается по мере роста  $d_{гор}$  (см. рис. 2, б). Совершенно аналогичный вид имеют кривые  $z(d_{гор})$  при добавке 2% LiF к смеси того же состава.

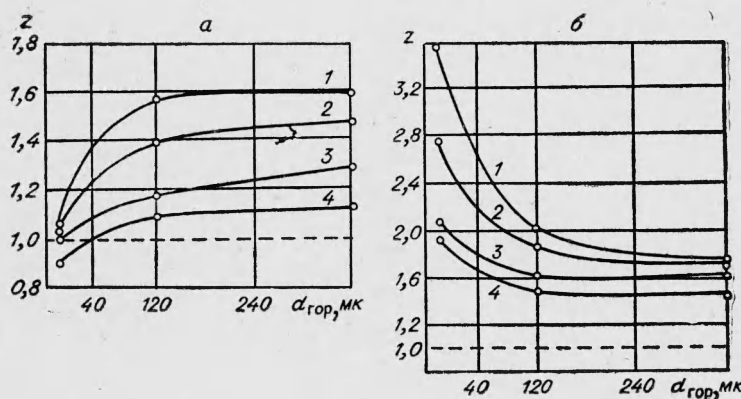


Рис. 2. Влияние добавки 2% КСl на скорость горения смеси ПХА ( $\sim 6$  мк) + ПС при различных размерах частиц ПС и давлениях. а)  $\alpha=1$ ; 1 - 20 атм, 2 - 40 атм, 3 - 60 атм, 4 - 100 атм; б)  $\alpha=3$ ; 1 - 20 атм, 2 - 40 атм, 3 - 60 атм, 4 - 100 атм.

Для смеси ПХА + ПС ( $< 100$  мк) при  $\alpha=0,5$  и стехиометрической смеси ПХА + ПММА было исследовано влияние размера частиц окислителя на величину  $z$  при добавке 1 и 2% LiF. Для обеих смесей величина  $z$  увеличивалась с ростом  $d_{ок}$  аналогично зависимости, показанной на рис. 2, а.

**Влияние количества добавки.** Зависимость  $z$  от количества добавки в большинстве случаев является тривиальной: по мере увеличения добавки параметр  $z$  сначала возрастает, проходит через максимум и затем падает (см. таблицу).

**Влияние давления.** В большинстве случаев кривые  $z(p)$  имеют максимум при некотором давлении (см. рис. 3).

Для смесей с ПС показано, что величина максимума  $z_{max}$  зависит от дисперсности компонентов. При этом для смесей, не содержащих избытка окислителя,  $z_{max}$

Смесь ПХА (63-100 мк) + ПММА ( $\sim 3$  мк)\*

КСl, %	$z$	
	20 атм	40 атм
0,5	1,09	1,10
1,0	1,09	1,20
2,0	1,18	1,33
3,0	1,31	1,43
5,0	1,04	1,13

\* $\alpha=1$ .

для крупнодисперсных смесей больше, чем для мелкодисперсных. Так, например, для стехиометрической смеси ПХА ( $\sim 6$  мк) + ПС + 2% LiF получено:

Размер частиц ПС, мк	$z_{\max}$
$\sim 5,5$	0,98
100—140	1,83
320—400	2,57

Напротив, при достаточно большом избытке окислителя  $z_{\max}$  больше для мелкодисперсных систем. Так, для только что упомянутой смеси, но при  $\alpha = 3$  получено:

Размер частиц ПС, мк	$z_{\max}$
$\sim 5,5$	4,30
100—140	4,14
320—400	3,94

Что касается положения максимума, то можно заметить уменьшение  $P_{z_{\max}}$  по мере увеличения количества добавки. Например, для стехиометрической смеси ПХА (63—100 мк) + ПММА + КСl получено:

КСl, %	$P_{z_{\max}}$
0,5	$\geq 00$
1,0	60
2,0	50
3,0	40
5,0	40

**Влияние добавок на форму кривой  $u(p)$ .** При отсутствии добавок скорость горения изученных смесей монотонно растет с давлением.

При введении добавки кривая  $u(p)$  в некотором интервале давлений либо становится более пологой ( $v$  уменьшается), либо выходит на плато ( $v=0$ ), либо даже имеет максимум, так что скорость горения может падать по мере роста давления ( $v < 0$ ) (см. рис. 4). Для смесей ПММА снижение  $v$  выражено сильнее, чем выше избыток окислителя и чем больше процент добавки.

Естественно, что формы кривых  $u(p)$  и  $z(p)$  связаны между собой. В частности, отмечалось, что с увеличением количества добавки максимум  $z$  смещался в область низких давлений. Естественно, что и давление, при котором начинает ослабляться зависимость  $u(p)$ , также уменьшается по мере увеличения количества добавки. Так, например, для упомянутой выше стехиометрической смеси ПХА (63—100 мк) + ПММА ( $\sim 3$  мк) давление  $p^*$ , при котором кривая  $u(p)$  выходит на плато, было следующим:

КСl, %	$p^*$ , ат.м
1,0	80
2,0	50
3,0	50
5,0	40

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соображения о том, что жидкий слой оказывает влияние на скорость горения, высказывались рядом авторов. В работе [3] отмечается, что стехиометрические смеси перхлората аммония с легкоплавким горючим горят быстрее, чем смеси с неплавкими горючими. Это обстоятельство объяснялось тем, что в первом случае продукты разложения окислителя должны проходить через слой расплавленного горючего. По мне-

нию [3], это само по себе должно способствовать увеличению скорости горения.

Напротив, в работе [4], где рассмотрено горение слегка уплотненной смеси  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  с параформальдегидом, показано, что наличие жидкого слоя (при добавках  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  и др.) затрудняет распространение пламени. Предполагалось, что жидкий слой подавляет пламя  $\text{NH}_3 + \text{HClO}_4$  вокруг кристаллов  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ .

В нашей работе рассматривается совершенно иной механизм влияния расплавленного слоя на скорость горения на основании следующих представлений.

1. На поверхности заряда имеется слой жидкого окислителя. Пузырьки газа, образующегося при разложении окислителя, прорываясь через слой жидкости, вспенивают и разбрызгивают его. Пленки и капли жидкого окислителя попадают на частицы горючего. Дополнительный перенос окислителя увеличивает скорость горения. Скорость переноса жидкого окислителя зависит от толщины жидкого слоя, размера частиц горючего, а также от давления.

2. Часть жидкого окислителя выбрасывается потоком газа за пределы зоны, влияющей на скорость горения. Если исходная смесь содержит достаточно большой избыток окислителя, то такой процесс оказывает благоприятное влияние на состав смеси, реагирующей в зоне влияния, и скорость горения растет. Напротив, если исходная смесь содержит избыток горючего, потеря части окислителя приводит к снижению скорости горения.

Эффект выноса окислителя должен сильнее сказываться для мелкодисперсных смесей при низких давлениях, так как в этом случае соотношение компонентов в реагирующей смеси ближе к соотношению компонентов в исходной смеси (содержащей избыток горючего или избыток окислителя) [5].

Соображения о выносе окислителя из зоны влияния позволяют весьма полно объяснить экспериментальные кривые  $z(\alpha)$  и  $z(d_{\text{гор}})$  в области избытка окислителя (см. рис. 1, а, б и рис. 2, б). Из тех же соображений следует, что в области избытка горючего  $z$  должно увеличиваться с ростом  $d$ , что также согласуется с опытом. Вынос окислителя из зоны влияния в области избытка горючего должен был бы естественно снижать скорость горения. Однако это, по крайней мере, отчасти компенсируется увеличением скорости переноса окислителя к частицам горючего.

Сложнее истолковать зависимости  $z(p)$  и  $u(p)$ . Примем во внимание соображение, что по мере увеличения давления ослабляется разбрызгивание слоя (это подтверждается непосредственными наблюдениями и киносъемкой). Соответственно должны ослабляться конвективный перенос окислителя к частицам горючего и вынос окислителя за пределы зоны влияния. Это соответствует правым ветвям кривых  $z(p)$  на рис. 3. С другой стороны, заранее очевидно, что чрезмерно высокая интенсивность выброса окислителя (при достаточно низком давлении) также должна приводить к снижению скорости горения из-за обеднения реагирующей смеси. С этой точки зрения на кривой  $z(p)$  должен существовать максимум.

Представляется понятным также, что при увеличении добавки (а значит, и при увеличении толщины слоя) максимум величины  $z$  сдвигается в сторону низких давлений. Действительно, чтобы обеспечить чрезмерно высокую интенсивность уноса более толстого слоя жидкости, нужно увеличить удельный объем газа, т. е. понизить давление.

Однако ряд вопросов остается еще недостаточно ясным. В частно-

сти, необходимо четко объяснить причины последующего увеличения скорости горения с ростом давления после постоянства или падения ее в некотором интервале давлений (рис. 4).

Таким образом, скорость горения модельных смесей на основе перхлората аммония можно существенно изменять с помощью добавок (KCl, LiF и др.), образующих на поверхности расплавленный слой.

При избытке окислителя добавки увеличивают скорость горения (до 3—4 раз) и притом тем сильнее, чем более мелкодисперсной является смесь. При достаточном избытке горючего скорость горения снижается (сильнее для мелкодисперсных смесей).

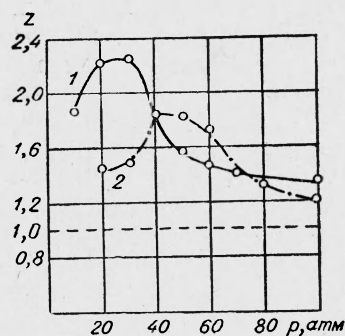


Рис. 3. Форма кривой  $z(p)$  для смесей ПХА (100—140 мк) + горючее ( $\alpha=3$ ) + 1% KCl. 1 — ПС (30—400 мк), 2 — ПММА (~ 3 мк).

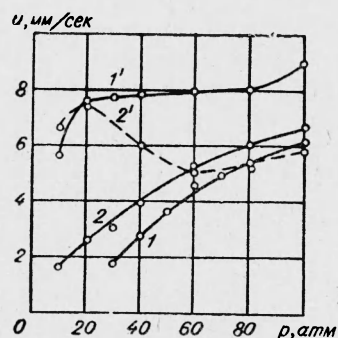


Рис. 4. Влияние добавки 2% LiF на форму кривой  $u(p)$  для смеси ПХА (~ 6 мк) + ПС,  $\alpha=3$ . 1 — размер частиц горючего ~ 5,5 мк; 1' — та же смесь + 2% LiF; 2 — размер частиц горючего 100—140 мк; 2' — та же смесь + 2% LiF.

Действие добавок KCl и LiF зависит также от количества добавки и давления. Если добавка увеличивает скорость горения, имеются оптимальные ее количество и давление, при которых увеличение скорости максимально.

Добавки KCl и LiF могут сильно изменять зависимость скорости горения ( $u$ ) от давления ( $p$ ). При этом на кривой  $u(p)$  могут быть участки, где скорость горения не зависит от давления (плато) или падает с ростом давления.

Значительную часть экспериментальных данных удастся объяснить, исходя из представлений об увеличении скорости переноса окислителя (в виде капель и пленок) к поверхности частиц горючего и о выносе некоторой доли окислителя за пределы зоны, влияющей на скорость горения.

Поступила в редакцию  
16/1 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Markowitz, R. F. Harris. J. Phys. Chem., 1959, 63, 9, 1519.
2. С. А. Цыганов, Н. Н. Бахман, В. В. Евдокимов. ФГВ, 1965, 1, 4.
3. А. П. Глазкова. ЖФХ, 1963, 37, 5.
4. E. A. Arden, J. Powling, W. A. W. Smith. Combustion and Flame, 1962, 6, 1, 21.
5. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. «Горение гетерогенных конденсированных систем». М., «Наука», 1967.