

**ВЕРХНИЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ПРЕДЕЛ ГОРЕНИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ**

В. В. Евдокимов, Н. Н. Бахман, **А. Ф. Беляев**
(Москва)

Систематические данные о концентрационных пределах горения смесей твердых горючих и окислителей в литературе отсутствуют.

Напротив, для газовых смесей концентрационные пределы горения изучены весьма подробно. Для большинства воздушных и кислородных смесей при $p=1$ ата и комнатной температуре верхний предел горения лежит в интервале $\alpha=0,2-0,5$. Исключение составляют смеси с H_2 , CO , C_2H_4 , CS_2 , H_2S ; с некоторыми кислородсодержащими соединениями (диметилловый и диэтиловый эфир, ацетальдегид), а также соединениями, способными в определенных условиях к самостоятельному горению (ацетилен, окись этилена). Для этих смесей значение α на верхнем пределе ($\alpha_{в.п}$) гораздо меньше (т. е. смеси могут быть гораздо сильнее перегружены горючим). Значение $\alpha_{в.п}$ убывает по мере увеличения длины цепи (в рядах парафинов, олефинов, спиртов) (табл. 1). Исключения составляют этилен и метиловый спирт (для которых $\alpha_{в.п}$ меньше, чем для следующего члена ряда). Значение $\alpha_{в.п}$ несколько убывает при переходе от воздушных смесей к кислородным (т. е. кислородные смеси могут быть сильнее забалластированы горючим) [1, 2] (табл. 2). Значение $\alpha_{в.п}$ убывает при увеличении начальной температуры смеси (табл. 3)¹. Зависимость $\alpha_{в.п}$ от давления неоднознач-

Таблица 1

Таблица 2

Таблица 3

Газ (смесь с воздухом)	$\alpha_{в.п}$ [1]	Газ (смесь с воздухом) [1]	$\alpha_{в.п}$	Газ [1]	$\alpha_{в.п}$ (смесь с воздухом)	$\alpha_{в.п}$ (смесь с кислородом)	$t, ^\circ C$	$\alpha_{в.п}$		
								H_2	CO	CH_4
C_2H_4	0,174	CH_4	0,590	CO	0,146	0,130	17	0,167	0,180	0,705
H_2	0,146	C_2H_6	0,419	CH_4	0,590	0,345	100	0,151	0,168	0,656
H_2S	0,125	C_3H_8	0,406	C_3H_6	0,372	0,199	200	0,133	0,155	0,610
Ацетальдегид	0,063	C_4H_{10}	0,352	NH_3	0,756	0,355	300	0,112	—	—
CS_2	0,052	C_5H_{12}	0,310	Диэтиловый эфир	0,061	0,038	400	0,095	0,122	0,523
Окись этилена	0,021	$C_{10}H_{22}$	0,239							

на: в одних случаях $\alpha_{в.п}$ падает с ростом p [3, 4]; в других — возрастает [3]; в третьих — сначала растет, а затем падает [3].

В данной работе на примере модельных смесей перхлората аммония (ПХА) с полистиролом (ПС) и полиметилметакрилатом (ПММА) исследовано положение верхнего предела горения при различных давлениях и различной дисперсности окислителя. Одновременно найдены граничные значения скорости горения.

¹ В табл. 3 приводятся данные Уайта для воздушных смесей (цитируется по [3]).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Порошкообразный окислитель и горючее смешивались на кальке резиновой пробкой в течение часа. Из полученной смеси прессовались цилиндрические заряды диаметром 8 и 15 мм и высотой 8—10 или 15—18 мм соответственно. Относительная плотность зарядов $\delta = \rho/\rho_{\max}$ составляла 0,95—0,99.

Опыты проводились в бомбе постоянного давления (емкость 2 л) в азоте при $p \leq 100$ атм. Средняя скорость горения измерялась с помощью пьезокварцевого датчика давлений и шлейфного осциллографа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Прежде чем перейти к основным результатам работы, остановимся на влиянии способа воспламенения, оболочки заряда и диаметра заряда на положение предела горения.

Известно (см., например, [5]), что при искровом поджигании газовых смесей пределы воспламенения расширяются по мере увеличения мощности искры (пока мощность искры не достигает некоторой насыщающей величины, после чего положение пределов уже не меняется).

В настоящей работе заряды поджигались с помощью воспламенительного состава, который, в свою очередь, поджигался нихромовой провололочкой. Предполагалось, что положение пределов уже не зависит от интенсивности поджигания (т. е. тепловой импульс является «насыщающим»), если горение данной смеси затухало лишь после сгорания существенной части основного заряда. В ряде опытов применялся также переходный состав, изготовленный из тех же компонентов, что и основной, но с более благоприятным соотношением между горючим и окислителем. Однако в опытах применение переходного состава не привело к каким-либо изменениям в величине $\alpha_{в.п.}$

Таблица 4

Состав	$d_{ок}$, мм	Результаты опыта	Значения α вблизи верхнего предела				
			10 атм	40 атм	70 атм	100 атм	
NH ₄ ClO ₄ +ПС	<50	+	0,14	0,085	0,070	0,060	
		—	0,12	0,080	0,065	0,055	
	50—63	+	0,14	0,085	0,070	0,060	
		—	0,12	0,080	0,065	0,055	
	63—100	+	0,13	0,080(0,075)	0,065(0,060)	0,055	
		—	0,12	0,075(0,070)	0,060(0,055)	0,050	
	100—140	+	0,13	0,080	0,06	0,055	
		—	0,10	0,075	0,055	0,050	
	140—320	+	0,12	0,080	0,055	0,055	
		—	0,10	0,075	0,050	0,050	
	NH ₄ ClO ₄ +ПММА	<50	+	0,48(0,45)	0,47(0,45)	0,33(0,33)	0,20(0,20)
			—	0,47(0,40)	0,45(0,40)	0,31(0,31)	0,17(0,17)
50—63		+	0,40(0,40)	0,40	0,25	0,20	
		—	0,35(0,35)	0,37	0,20	0,17	
63—100		+	0,33	0,33	0,20	0,15(0,15)	
		—	0,30	0,30	0,15	0,13(0,13)	
100—140		+	0,33	0,20(0,20)	0,20(0,20)	0,15	
		—	0,20	0,10(0,10)	0,10(0,10)	0,13	
140—320		+	0,33	0,20(0,20)	0,12	0,12	
		—	0,20	0,10(0,10)	0,10	0,10	

Примечание. Значения α получены для зарядов 8 мм; в скобках приведены значения α для зарядов 15 мм (+ состав горит, — не горит).

Положение пределов горения может в некоторой степени зависеть от материала оболочки заряда. При этом условия горения могут как ухудшаться за счет потерь тепла на прогреве оболочки, так и улучшаться за счет дополнительного подвода тепла от пламени к свежему веществу по стенкам оболочки [6]. В большинстве опытов боковая поверхность заряда покрывалась слоем (толщиной 0,15—0,2 мм) эпоксидной смолы. Однако часть опытов была выполнена как в обматке из эпоксидной смолы, так и в латунных оболочках с толщиной стенки 1 мм (смесь непосредственно прессовалась в латунные оболочки с помощью специальной пресс-формы).

В семи случаях из двенадцати никакого эффекта оболочки на величину $\alpha_{в.п.}$ отмечено не было (с точностью до $\Delta\alpha=0,005$ для смесей ПХА+ПС и 0,03—0,05 для смесей ПХА+ПММА); в четырех случаях переход к латунной оболочке затруднял горение (для смеси ПХА+ПС $\alpha_{в.п.}$ увеличилось на 0,005; для смеси ПХА+ПММА — не менее чем на 0,02—0,03); в одном случае $\alpha_{в.п.}$ снизилось не менее чем на 0,01 (для смеси ПХА+ПС).

Рассмотрим теперь влияние диаметра заряда на величину $\alpha_{в.п.}$.

Известно [6], что существует минимальный (критический диаметр заряда ($\varnothing_{кр}$)) при котором еще возможно горение данного вещества при данных условиях. При $p=1$ атм значение $\varnothing_{кр}$ может быть велико, однако при увеличении давления оно быстро снижается [6]. При $p \geq 10-20$ атм значение $\varnothing_{кр}$ во всяком случае не превышает нескольких миллиметров.

Таблица 5

Состав	p , атм	$d_{ок}$, мм	Значения α вблизи верхнего предела	u , мм/сек	m , г/сек·см ²	
NH ₄ ClO ₄ +ПС	10	< 50	0,14	1,4	0,18	
		63—100	0,13	1,2	0,16	
		140—320	0,12	1,1	0,15	
	40	< 50	0,085	1,0	0,12	
		63—100	0,080	0,9	0,11	
	70	< 50	0,070	1,3	0,16	
		63—100	0,065	1,0	0,12	
		100—140	0,060	1,4	0,16	
	100	63—100	0,055	1,0	0,12	
	NH ₄ ClO ₄ +ПММА	10	< 50	0,48	3,8	0,62
			50—63	0,40	2,3	0,37
			63—100	0,33	2,2	0,34
320—400			0,20	1,4	0,20	
40		< 50	0,47	3,6	0,58	
		50—63	0,40	3,2	0,50	
		63—100	0,33	2,6	0,40	
		100—140	0,20	1,3	0,19	
70		< 50	0,33	3,2	0,50	
		50—63	0,25	2,1	0,32	
		63—100	0,20	1,4	0,21	
		140—320	0,12	1,4	0,20	
100		< 50	0,20	1,4	0,21	
		63—100	0,15	1,2	0,17	

Если диаметр заряда лишь немного превышает $\varnothing_{кр}$, зависимости $u(d)$ и $\alpha_{в.п}(\varnothing)$ могут быть сильными, однако по мере дальнейшего увеличения \varnothing они ослабевают.

В табл. 4 даны значения $\alpha_{в.п}$ для двух значений диаметра заряда, отличающихся примерно вдвое (8 и 15 мм). Из 11 изученных случаев в семи эффекта диаметра заметить нельзя (однако в числе этих семи случаев лишь в четырех шаг по α был достаточно мал). В остальных случаях величина $\alpha_{в.п}$ снижалась при увеличении \varnothing (для смеси ПХА+ПС — на 0,005; для смеси ПХА+ПММА — на 0,02).

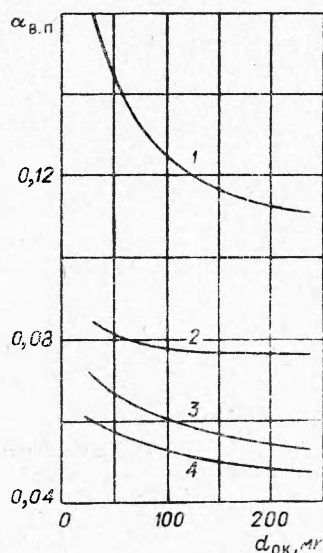


Рис. 1. Зависимость $\alpha_{в.п}$ от дисперсности окислителя для состава ПХА+ПС при давлениях: 10 атм (1), 40 (2), 70 (3) и 100 атм (4).

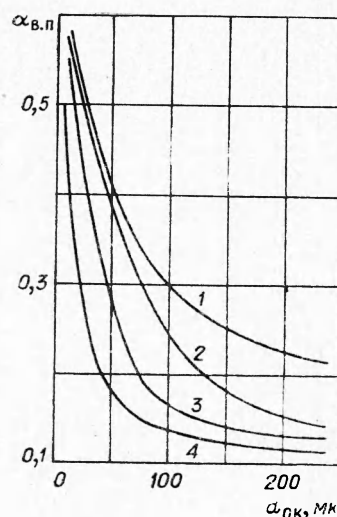


Рис. 2. Зависимость $\alpha_{в.п}$ от дисперсности окислителя для состава ПХА+ПММА при давлениях: 10 атм (1), 40 (2), 70 (3) и 100 атм (4).

Таким образом, для изученных смесей положение верхнего предела зависит от диаметра заряда, характера оболочки (и метода поджигания заряда). Однако эти зависимости являются сравнительно слабыми и — по отношению к зависимостям $\alpha_{в.п}$ от природы горючего, давления и размера частиц ПХА — носят характер поправок.

Зависимость $\alpha_{в.п}$ от природы горючего, дисперсности ПХА и давления. Результаты опытов, представленные в табл. 5, а также¹ на рис. 1 и 2, позволяют сделать следующие заключения.

1. Значение $\alpha_{в.п}$ для смеси ПХА+ПС в 2—3 раза ниже, чем для смеси ПХА+ПММА (т. е. смесь с полистиролом способна гореть при избытке горючего, в 2—3 раза большем, чем смесь с полиметилметакрилатом. Разница максимальна при низких давлениях и малых размерах частиц окислителя). Процент горючего на верхнем пределе для полистирола и полиметилметакрилата, естественно, отличается гораздо меньше, так как стехиометрический процент горючего для смеси ПХА+ПС составляет 9,95%, а для смеси ПХА+ПММА — в полтора раза больше (15,05%) (табл. 6).

¹ Значение $\alpha_{в.п}$ на рис. 1 и 2 вычислялось как среднее арифметическое между значениями α для заряда, который еще сгорает полностью, и заряда, который затухает после сгорания $\sim 1/2$ заряда.

Наиболее богатая смесь, еще способная гореть (при $p=100$ атм и $d_{ок}=140-320$ мк), для полистирола отвечает $\alpha \approx 0,055$ (~67% горючего); для полиметилметакрилата — $\alpha=0,12$ (~60% горючего).

2. Во всех случаях $\alpha_{в.п}$ снижается по мере увеличения размера частиц окислителя ($d_{ок}$). Другими словами, крупнодисперсные смеси могут гореть при более значительном избытке горючего, чем мелкодисперсные. Зависимость $\alpha_{в.п}(d_{ок})$ является более сильной для смеси ПХА+ПММА и более слабой — для смеси ПХА+ПС (при переходе от фракции <50 мк к фракции 140—320 мк $\alpha_{в.п}$ при $p=10$ атм для смеси ПХА+ПММА понизилось в ~1,8 раза, а для смеси ПХА+ПС — в ~1,2 раза).

3. Во всех случаях $\alpha_{в.п}$ снижается по мере увеличения давления, т. е. при высоких давлениях могут гореть смеси, сильнее обогащенные горючим, чем при низких давлениях. Зависимость $\alpha_{в.п}(p)$ довольно значительна и примерно одинакова для смесей ПХА+ПС и ПХА+ПММА). Так, при изменении давления от 10 до 100 атм значение $\alpha_{в.п}$ снижается (при $d_{ок} < 50$ мк) в ~2,3 раза для смеси с ПС и в ~2,6 раза для смеси с ПММА. При $d_{ок}=140-320$ мк снижение составляет 2,1 и 2,4 раза соответственно.

Скорость горения на верхнем пределе ($u_{в.п}$). Для газовых смесей найдено (см., например, [5]), что массовые скорости горения (m) на верхнем и нижнем пределах примерно равны между собой и не слишком сильно зависят от природы смеси. Так, при $p=1$ ата получено:

Смесь $m, \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$ [5]	H_2 — воздух 0,04	CO — воздух 0,02	$\text{CO} - \text{O}_2$ 0 01
---	-------------------------------	------------------------------	----------------------------------

В наших опытах для смеси ПХА+ПС значение линейной и массовой скорости горения на верхнем пределе оставалось постоянным при всех p и $d_{ок}$ и составляло для линейной скорости $u_{в.п} \approx 1-1,5$ мм/сек, а для массовой скорости — $m_{в.п} \approx 0,12-0,18$ г/см² · сек (см. табл. 5).

Для смеси ПХА+ПММА $u_{в.п}$ (или $m_{в.п}$) в общем выше, чем для смеси ПХА+ПС. К тому же эти значения зависят от давления и дисперсности окислителя (имеется тенденция к уменьшению $u_{в.п}$ по мере роста $d_{ок}$ и p) (см. табл. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значительную часть полученных результатов удается объяснить исходя из представлений о зоне влияния («активной зоне горения») [7, 8].

Значение $\alpha_{в.п}$ для смеси ПХА+ПС гораздо ниже, чем для смеси ПХА+ПММА. Вероятно, это связано с тем, что полистирол разлагается с образованием большого количества сажи. Горение сажи протекает сравнительно медленно и не успевает завершаться в пределах зоны влияния. Соответственно смесь, реагирующая в газовой фазе в пределах зоны влияния, содержит меньший избыток горючего, чем исходная смесь. В этом смысле весьма низкие значения $\alpha_{в.п}$ для смеси ПХА+ПС являются в известном смысле фиктивными, так как они соответствуют исходной смеси, а не смеси в ведущей зоне горения. Что касается полиметилметакрилата, то он газифицируется без образова-

ния сажи, и значение $\alpha_{эфф}$ в зоне влияния в меньшей степени отличается от α в исходной смеси.

Выше указывалось, что $\alpha_{в.п}$ снижается по мере увеличения размера частиц окислителя. Дело здесь в том, что по мере увеличения $d_{ок}$ в пределах зоны влияния успевает газифицироваться и прореагировать все меньшая и меньшая доля компонентов. При этом газификация горючего (сильно эндотермичный процесс) отстает от газификации ПХА (экзотермический процесс¹). Соответственно по мере увеличения $d_{ок}$ $\alpha_{эфф}$ все более и более возрастает по сравнению с $\alpha_{исх}$ (или, наоборот, при $\alpha_{эфф} = \text{const}$ $\alpha_{исх}$ убывает, т. е. исходная смесь может быть все сильнее и сильнее забалластрирована горючим без потери способности к горению).

Экспериментальное значение $\alpha_{в.п}$ снижается при увеличении давления. Это явление связано с уменьшением ширины зоны влияния по мере увеличения p . Соответственно уменьшается доля компонентов, которая успевает газифицироваться и прореагировать в зоне влияния. Это приводит к тому же эффекту, что и увеличение $d_{ок}$.

Для смеси ПХА+ПММА $\alpha_{в.п}$ примерно такое же (а для смеси ПХА+ПС — существенно ниже), как для большинства газовых смесей. При рассмотрении этого результата следует учитывать два обстоятельства. С одной стороны, в случае конденсированных смесей реальный избыток горючего в зоне влияния может быть гораздо меньше, чем в исходной² (особенно при больших $d_{ок}$ и p).

С другой стороны, избыток твердого горючего (если он успевает реализоваться в зоне влияния) должен сильнее подавлять горение (по сравнению с избытком газообразного горючего) из-за дополнительных затрат тепла на деполимеризацию и дальнейший пиролиз горючего. Значение $\alpha_{в.п}$ для твердых горючих определяется суперпозицией этих эффектов. При больших p и $d_{ок}$ или малой летучести горючего превалирует первый эффект — и значение $\alpha_{в.п}$ мало; напротив, при малых p и $d_{ок}$ и высокой летучести горючего превалирует второй эффект — и значение $\alpha_{в.п}$ велико.

Опыт показывает, что значение скорости горения на верхнем пределе $m_{в.п}$ для смеси ПХА+ПС (и тем более для смеси ПХА+ПММА) на порядок выше, чем для газовых смесей (при $p=1 \text{ атм}$). Для объяснения этого расхождения нужны дополнительные соображения (тем более, что факторы, определяющие величину $m_{в.п}$, как для газовых, так и для конденсированных смесей во многом еще неясны).

ВЫВОДЫ

1. Определено положение верхнего концентрационного предела горения для смесей NH_4ClO_4 с полистиролом и полиметилметакрилатом. Для смеси NH_4ClO_4 — ПС предельный избыток горючего (при котором смесь еще горит) в 2—3 раза больше, чем для смеси NH_4ClO_4 — ПММА. Во всех случаях предельный избыток горючего тем больше, чем выше давление и чем больше размер частиц окислителя.

Наиболее богатая смесь, еще способная гореть (при $p=100 \text{ атм}$ и $d_{ок}=140\text{—}320 \text{ мк}$) в опытах для полистирола отвечала $\alpha \approx 0,055$

¹ С учетом теплоты реакции взаимодействия продуктов разложения (NH_3 и HClO_4) непосредственно над поверхностью кристалла ПХА.

² Известно, что смесь капель жидких горючих, угольной и другой пыли может гореть при гораздо большем (формально) избытке горючего, чем гомогенная газовая смесь.

(~67% горючего); для полиметилметакрилата — $\alpha \simeq 0,12$ (~60% горючего).

2. Определена скорость горения на верхнем пределе $u_{в.п.}$. Для смеси NH_4ClO_4 —ПС $u_{в.п.}$ практически постоянна при всех p и $d_{ок}$ и составляет около 1 мм/сек. Для смеси NH_4ClO_4 —ПММА значение $u_{в.п.}$ в общем выше, чем для смеси NH_4ClO_4 —ПС и убывает с ростом p и $d_{ок}$.

3. Результаты опытов могут быть объяснены исходя из представлений о зоне влияния («активной зоне горения»).

Поступила в редакцию
19/XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория взрывчатых веществ, М., Оборонгиз, 1960.
2. E. S. Golovina, G. G. Fyodorov. 6-th Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corporation, N. Y.—L., 1958, p. 88.
3. В. Иост. Взрывы и горение в газах. М., ИЛ, 1952.
4. A. Németh. Magyar Kémiai Folyóirat, 1960, 66, 25.
5. Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. Изд. МГУ, 1957.
6. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
7. Н. Н. Бахман, Д. П. Поликарпов. Изв. АН СССР, ОТН, Энергетика и автоматика, 1961, 4, 37.
8. С. А. Цыганов, Н. Н. Бахман, В. В. Евдокимов. ФГВ, 1965, 4, 44.