

**ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ
ОТ ДИСПЕРСНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ПРИ РАЗЛИЧНОМ
СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ ГОРЮЧИМ И ОКИСЛИТЕЛЕМ**

Ю. А. Кондрашков, Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев

(Москва)

Зависимость скорости горения (u) от дисперсности компонентов относительно подробно изучена для смесей NH_4ClO_4 и KClO_4 с органическими горючими [1—4]. При этом варьировался размер частиц d окислителя¹. Опыты показали, что вид кривой $u(d)$ зависит от соотношения (α) между горючим и окислителем².

Обычный вид зависимости $u(d)$ показан на рис. 1, где приведены данные для стехиометрической смеси NH_4ClO_4 + битум³ (методика проведения опытов описана в работе [1]). При низких давлениях отчетливо видна S-образная форма кривой $u(d)$ [1]. В соответствии с соображениями, высказанными в работах [1, 5, 6], плато при малых d (при $d \leq d_{\min}$) связано с тем, что смешение компонентов успевает закончиться до начала реакции. При этом, согласно [1, 6], $d_{\min} \sim 1/u$, т. е. левое плато тем короче, чем выше давление (точнее, чем выше скорость горения). Отсюда становится понятным, что при высоких давлениях практически не удается наблюдать левое плато, так как для этого необходимо работать с чрезвычайно мелкодисперсными фракциями окислителя.

Ослабление зависимости $u(d)$ при больших d естественно связать с тем, что в этих условиях скорость горения определяется процессами в «носике» пламени вдоль поверхности контакта кристалла окислителя

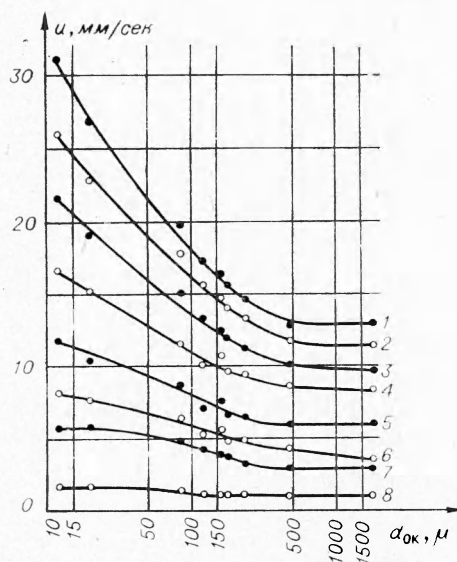


Рис. 1. Зависимость скорости горения стехиометрической смеси битума с перхлоратом аммония от размера частиц окислителя при давлениях 101 атм (1), 81 (2), 61 (3), 41 (4), 21 (5), 11 (6), 6 (7) и 1 атм (8).

¹ Для большинства изученных смесей горючее пластично в момент приготовления заряда и поэтому образует прослойки, толщина которых пропорциональна d .

² $\alpha = (m_0 / m_r) / (m_0 / m_r)_{\text{стех}}$, где m_0 ; m_r — весовые доли окислителя и горючего в данной смеси, а $(m_0)_{\text{стех}}$; $(m_r)_{\text{стех}}$ — в стехиометрической смеси.

³ Результаты для данной смеси получены в 1959 г.

и прослойки горючего [1, 7]. Следует учесть также соображения о наличии конвективного перемешивания при больших d [8].

Помимо смесей с битумом были изучены также желатинированные¹ смеси NH_4ClO_4 с полистиролом (ПС) и полиметилметакрилатом (ПММА).

Цилиндрические заряды (диаметром 8 мм и высотой $\sim 12-15$ мм) прессовались под нагревом ($\sim 80^\circ\text{C}$) до плотности, близкой к максимальной ($\delta = \rho/\rho_{\text{max}} = 0,99$). Боковая поверхность зарядов покрывалась («бронировалась») слоем эпоксидной смолы, а в случае зарядов с избытком окислителя — слоем цемент-фосфата. Опыты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере азота. Измерялась средняя скорость горения по кривой давление — время, записанной с помощью пьезокварцевого датчика давления и шлейфового осциллографа.

Для смеси $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ПС}$ при $\alpha = 0,5; 0,75; 1,0$; а также для смеси $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ПММА}$ при $\alpha = 0,6$ кривая $u(d)$ (рис. 2) вполне аналогична кривой, показанной на рис. 1.

Однако опыты показывают, что в определенных условиях форма кривой $u(d)$ может отличаться от описанной выше.

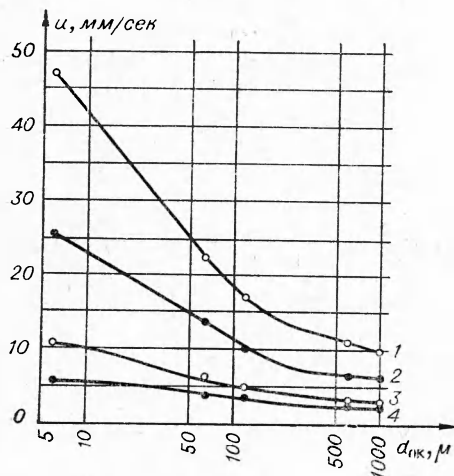


Рис. 2. Зависимость скорости горения смеси полистирола с перхлоратом аммония ($\alpha = 0,75$) от размера частиц окислителя при давлениях 101 атм (1), 41 (2), 11 (3) и 6 атм (4).

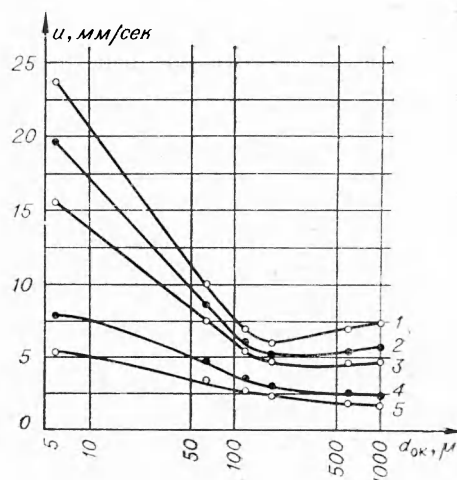


Рис. 3. Зависимость скорости горения смеси ПММА с перхлоратом аммония ($\alpha = 1$) от размера частиц окислителя при давлениях 101 атм (1), 61 (2), 41 (3), 11 (4) и 6 атм (5).

В работе [4] показано, что при достаточном избытке горючего скорость горения по мере измельчения окислителя возрастает лишь до некоторого предела, проходит через максимум, а затем падает (вплоть до загорания). Согласно [4], это связано с тем, что по мере измельчения окислителя в пределах зоны влияния² стораает все большая и большая доля исходных компонентов (и соответственно уменьшаются потери теп-

¹ При приготовлении желатинированных смесей сначала перемешивались порошкообразные компоненты, а затем горючее разжижалось с помощью небольшого количества дихлорэтана. Смесь выдерживалась при помешивании в течение суток, а затем высушивалась. При этом горючее распределялось в виде тонких пленок по поверхности кристаллов окислителя.

² «Зона влияния» («активная зона горения») — зона, процессы в которой определяют скорость горения (см. [4, 9, 10]). Напротив, процессы в более далекой зоне («зона догорания») лишь незначительно влияют на скорость горения.

ла на прогрев частиц, сгорающих вне зоны влияния), но зато газообразная смесь, реагирующая в зоне влияния, все сильнее и сильнее забалластрирована избытком горючего.

В данной работе обнаружен и исследован аномальный ход кривой $u(d)$ в области больших d . Для ряда смесей по мере увеличения размера частиц окислителя скорость горения при достаточно высоких давлениях снижается лишь до некоторого предела, а затем проходит через минимум и начинает медленно возрастать (рис. 3).

В интервале $d \leq 1$ мм кривая $u(d)$ такого типа получена для следующих случаев:

Смесь	α	p , атм
$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ПС}$	3; 4	100
$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ПММА}$	0,75; 1	100; 60
$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ПММА}$	2	100; 40

Напротив, при низких давлениях (при $p=6, 10$ и 40 атм для смесей $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ПММА}$ $\alpha=0,75$ и $1,0$; при $p=6$ и 10 атм для смеси $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ПС}$ $\alpha=2,0$) кривая $u(d)$ имеет обычную форму (см. рис. 3).

Для смеси $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ПММА}$ глубина «ямки» на кривой $u(d)$ возрастает при уменьшении процента горючего (т. е. при увеличении α).

Так, например, при $p=100$ атм разность скоростей горения составов с дисперсностью окислителя 1000 и 180 мк равна:

α	0,75	1,0	2,0
$u_{1000\text{мк}} - u_{180\text{мк}}$, мм/сек	0,60	1,4	1,5

Важно отметить, что скорость горения u_{min} в точке минимума (в «ямке»), как правило, является низкой и, в частности, существенно ниже, чем скорость пламени (ω) вдоль поверхности контакта достаточно толстых слоев окислителя и горючего (см. таблицу).

Система	$p=100$ атм		
	α	u_{min} , мм/сек	$d_{u_{\text{min}}}$, мк
$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ПС}^*$	3	$\sim 6,2$	≈ 180
	4	$\leq 4,7$	≈ 600
$\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ПММА}^{**}$	0,75	$\sim 6,60$	180
	1,00	$\sim 6,05$	180
	2,00	$\sim 6,10$	180

* По границе $\omega_N 8,5$ мм/сек.

** По границе $\omega = 12$ мм/сек [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аномальный ход кривой $u(d)$ при больших d наблюдается лишь при определенных условиях (не слишком большой процент горючего, достаточно высокое давление); к тому же увеличение скорости (по мере увеличения d) сравнительно невелико. Не удивительно поэтому, что ранее данный эффект в литературе не отмечался. Можно, однако, думать, что он связан с достаточно общими причинами и может быть объяснен, исходя из представлений о зоне влияния («активной зоне горения») [4, 9, 10].

Рассмотрим сначала «нормальный» участок кривой $u(d)$, где скорость горения падает по мере увеличения d . Это связано с увеличением

потерь тепла на прогрев частиц, реагирующих вне зоны влияния, и уменьшением подвода тепла от диффузионного пламени. Кроме того, если исходная смесь не содержит избытка горючего, увеличение d приводит к обеднению смеси, реагирующей в зоне влияния.

Однако отмечалось, что при достаточно больших d скорость горения начинает в значительной мере определяться процессами на «носике» пламени¹. При этом с принципиальной точки зрения зависимость $u(d)$ должна измениться. В этом случае дальнейшее увеличение d уже не увеличивает теплопотерь вбок и не влияет на соотношение компонентов, реагирующих в зоне влияния, так как слои компонентов уже являются с точки зрения процессов на «носике» бесконечно толстыми.

Если же процент горючего достаточно мал (т. е. слой горючего не является «бесконечно толстым»), то увеличение d является даже благоприятным фактором, поскольку по мере увеличения толщины прослойки горючего растет суммарное тепловыделение в «носике» и улучшается соотношение между теплоприходом и теплопотерями. Конечно, по мере увеличения d ослабляется взаимодействие «носиков» пламени.

Однако следует думать, что при достаточно больших d рост суммарного тепловыделения в «носике» оказывается преобладающим фактором, и это приводит к увеличению скорости горения по мере увеличения d .

Выше отмечалось, что минимум на кривой $u(d)$ наблюдался лишь для тех смесей, у которых скорость горения в области «средних» размеров опускается существенно ниже скорости горения w вдоль поверхности контакта компонентов. Такой результат представляется довольно естественным, так как в данном случае скорость горения имеет возможность при увеличении d подняться до уровня, близкого к w (с учетом задержек горения на перемычке). Представляется естественным также тот опытный результат, что минимальный процент горючего, ниже которого на кривой $u(d)$ наблюдается минимум, зависит от природы горючего. Для активного горючего (в нашем случае — полистирола) этот процент меньше. Напротив, для инертного горючего скорость горения становится достаточно низкой (и на кривой $u(d)$ появляется минимум) еще при достаточно большом проценте горючего.

Рассмотренные соображения позволяют объяснить также, почему аномальный ход кривой $u(d)$ легче наблюдать при высоких давлениях. Это связано с тем, что при низких давлениях ширина зоны влияния увеличивается и соответственно увеличивается значение d , начиная с которого скорость горения определяется в основном (или даже исключительно) процессами на «носике».

Описанный механизм в принципе справедлив для любой системы с газифицирующимися компонентами, однако не исключено, что практически наблюдать минимум на кривой $u(d)$ можно лишь для систем на основе NH_4ClO_4 (и NH_4NO_3).

Согласно существующим представлениям, над поверхностью кристалла NH_4ClO_4 расположено пламя продуктов разложения $\text{NH}_3 + \text{HClO}_4$. Это пламя весьма чувствительно к изменению подвода тепла от диффузионного пламени и затрат тепла на прогрев и газификацию горючего [11]. В этом смысле пламя $\text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ служит своего рода усилителем, рельефно выявляющим изменения баланса тепла.

¹ Распространение пламени вдоль поверхности контакта зерна окислителя и прослойки горячего и передача горения от одного зерна окислителя к другому через перемычку горючего.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружен аномальный ход кривой скорости горения (u) — размер частиц (d) компонентов для смесей NH_4ClO_4 с полистиролом и полиметилметакрилатом при достаточно больших d .

В данном случае по мере увеличения d скорость горения падает лишь до некоторого предела, проходит через минимум, а затем медленно возрастает. Минимум на кривой $u(d)$ наблюдался при не слишком большом проценте горючего и не слишком низких давлениях.

2. Предложено объяснение обнаруженного эффекта, исходя из представлений о зоне влияния.

*Поступила в редакцию
2/XI 1966*

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Докл. АН СССР, 1960, 133, 4, 866.
2. G. K. Adams, B. H. Newman, A. B. Robins. 8-th Symposium (International) on Combustion, The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1962, p. 693.
3. T. Fukuda, N. Mase. 3-rd International Symposium on Rocket and Astronautics. Tokyo, 1962, p. 289.
4. Н. Н. Бахман, В. В. Евдокимов, С. А. Цыганов. Докл. АН СССР, 1966, 168, 5, 1121.
5. Н. Н. Бахман. Докл. АН СССР, 1961, 140, 1, 141.
6. Н. Н. Бахман. Докл. АН СССР, 1959, 129, 5, 1079.
7. А. Ф. Беляев, Ю. А. Кондрашков и др. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1, 25.
8. Н. Н. Бахман. Докл. АН СССР, 1961, 137, 5, 1141.
9. Н. Н. Бахман, Д. П. Поликарпов. Изв. АН СССР, ОТН, Энергетика и автоматика, 1961, 4, 37.
10. С. А. Цыганов, Н. Н. Бахман, В. В. Евдокимов. ФГВ, 1965, 4, 44.
11. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев и др. ПМТФ, 1964, 1, 131.