

В кинетическом режиме горения, согласно (8)

$$K_T/K_Q \approx 1, \quad K_T \approx \frac{E}{2RT_T^2}.$$

В диффузионном режиме K_T и Q заметно отличаются по величине. Согласно (19)²

$$K_T/K_Q = \frac{T_T - T_0^*}{T_{пл} - T_0^*} > 1, \quad K_T = (T_{пл} - T_0^*)^{-1}.$$

Величина температурных коэффициентов зависит от размера исходных частиц. Численный расчет зависимости температурных коэффициентов от параметра Ω представлен на рис. 7. С увеличением размера исходных частиц чувствительность скорости горения к изменению начальной температуры и теплового эффекта уменьшается, при этом величина отношения K_T/K_Q растет.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

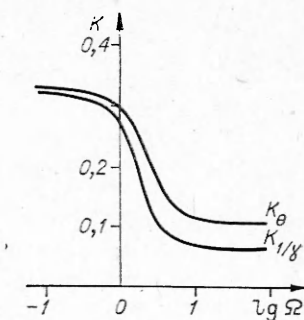


Рис. 7. Изменение температурных коэффициентов в зависимости от параметра Ω .

Поступила в редакцию
16/11 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 151.
2. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1965, 3.
3. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 3.
4. Д. А. Ваганов, С. И. Худяев. ФГВ, 1969, 5, 2.
5. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2.
6. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1974, 10, 3.
7. А. Г. Мержанов.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. М., «Наука», 1975.
8. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
9. А. С. Дубровин.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. М., «Наука», 1975.
10. А. А. Шилдовский. Основы пиротехники. М., «Машиностроение», 1973.
11. Д. К. Белашенко. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М., «Атомиздат», 1970.
12. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 27.
13. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1966.
14. А. Эрдейи. Асимптотические разложения. М., Физматгиз, 1962.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПХА, ПММА И КАТАЛИЗАТОРА С ПОМОЩЬЮ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ И ТЕРМОПАРНОЙ МЕТОДИК

О. П. Коробейников, А. А. Зенин, А. Г. Терещенко,
В. М. Пучков

Исследование структуры волны горения конденсированных систем весьма важно для установления механизма горения, определения основных стадий и их кинетических параметров в зонах горения и разработки на основе этих данных модели горения. До сих пор основным количественным методом изучения внутренней структуры волны горения

² Впервые метод определения режима горения по величине отношения температурных коэффициентов был предложен в работе [5].

ния конденсированных систем являлось исследование распределения температуры с помощью тонких термопар [1]. Этот метод не дает информации о химической природе основных стадий в зонах горения и их кинетике.

Весьма перспективен в этом отношении масс-спектрометрический метод исследования распределения концентраций в зонах горения. Масс-спектрометрия ранее применялась для исследования газовых пламен [2]. Однако при изучении структуры зон горения твердых топлив возникают дополнительные трудности.

В настоящей работе исследование структуры волны горения конденсированных систем проведено с помощью термопарного и масс-спектрометрического методов. В качестве объекта исследования выбран модельный смесевой состав: перхлорат аммония (размер частиц $4 \div 5$ мкм), полиметилметакрилат (размер частиц 3 мкм) — катализатор (CuO с $S_{уд} = 3 \text{ м}^2/\text{г}$, CuCr_2O_4 с $S_{уд} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$). Исследования проводились при низких давлениях (меньше атмосферного), где скорости горения малы, а зоны горения широкие (меньше размера неоднородностей смесового состава). Исследования механизма горения смесевых систем на основе ПХА при пониженных давлениях (в том числе термопарные исследования) проводились и ранее в работах [3—5].

Масс-спектрометрическое изучение горения смесевых систем, а также термопарные исследования в сочетании с масс-спектрометрическими проведены впервые.

Методика эксперимента

Температура измерялась запрессованными в заряд вольфрам-ренийевыми (прокатанными до 5 мкм) термопарами по методике, описанной в [1].

Схема установки, использовавшейся для масс-спектрометрического зондирования пламен конденсированных систем при пониженных давлениях, приведена на рис. 1. Горящий образец твердого топлива 3 с помощью особого устройства двигался со скоростью, большей скорости горения, равномерно и прямолинейно по направлению к зонду 2 (кварцевый конус с углом 30°) с отверстием при вершине 0,03 мм и с толщиной стенок 0,03 мм. Из отборника «замороженные» (за счет расширения) газообразные компоненты попадают непосредственно в пространство ионизации 1 малоинерционного времяпролетного масс-спектрометра (системы напуска и откачки аналогичны описанным в [6]) и анализируются. Масс-спектр регистрируется с экрана осциллографа кинокамерой «Конвас» со скоростью 30 кадров/с. При скорости движения поверхности горения относительно зонда 0,8 мм/с разрешение по координате составляет 0,025 мм.

Отборник вносит главным образом аэродинамические и тепловые возмущения в процесс горения. Вопрос об этих возмущениях — самостоятельная сложная задача, и его нельзя подробно изложить в рамках статьи. Можно лишь сказать, что благодаря этим возмущениям линии равной концентрации и температуры вблизи отборника искривляются. Однако распределение концентраций меняется незначительно. Как показывают оценки, основанные на расчетах Розена [7], в условиях наших экспериментов (степени отбора [2] $\alpha \cong 2$) аэродинамическими возмущениями можно пренебречь (искажения существенны на расстояниях от отборника, меньших 0,01 мм) даже при больших градиентах концентраций,

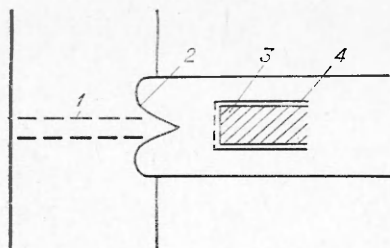


Рис. 1.

имевших место в экспериментах. В работе [8] показано, что угол раствора конуса в вершине отборника, равный $\sim 30^\circ$, позволяет пренебречь искажениями в распределении концентраций. При достаточно малой толщине стенки отборника малы и вносимые им тепловые возмущения.

В данной работе не приводятся интенсивности всех пиков в масс-спектрах в различных участках пламени. В действительности имеется полный набор масс, и при расчетах состава проведена его полная расшифровка (с учетом наложения масс). Интенсивности пиков в масс-спектре $I_i \sim \Delta n_i \sqrt{T}$, где n_i — концентрации соответствующих компонентов; T — температура газа в месте отбора пробы; S — площадь отверстия [8]. Образец поджигался нихромовой спиралью (рис. 1, 4), которая в дальнейшем убиралась. Образец в вакууме равномерно двигался с помощью поршня под действием перепада давлений. Смеси перемешивались в течение 15 мин на кальке и прессовались в форме параллелепипеда ($6 \times 6 \times 10$ мм). Образцы бронировались тонким слоем линолеума.

Результаты эксперимента

На рис. 2 представлен профиль температуры при горении смеси 84% ПХА + 16% ПММА при 100 мм рт. ст. Максимальная температура пламени возрастает от 1800 до 1900°C при изменении давления от 100 до 760 мм рт. ст. Основные результаты термодинамических исследований и их обработки представлены в таблице, где u , m — линейная и массовая скорости горения; T_n — температура поверхности; q_n — тепловой поток теплопроводностью из газовой фазы в конденсированную, деленный на массовую скорость горения; Q — тепловыделение в приповерхностном слое к-фазы [10]; L — ширина зоны в газовой фазе (отсчет от T_n до $T = 0,9 T_{\max}$); $\Delta = L/L_M$ ($L_M = \lambda_r / C_p \cdot m$ — ширина зоны прогрева в газовой фазе; λ_r , C_p — теплопроводность и теплоемкость газовой фазы).

Из таблицы видно, что T_n слабо растет с давлением и практически не зависит от соотношения компонент. Введение катализаторов понижает T_n (хотя это понижение из-за разброса часто имеет характер тенденции). При $p = 100$ мм рт. ст. реакция в к-фазе термонейтральна независимо от наличия или отсутствия катализатора. Увеличение содержания ПХА и повышение давления делают реакцию в к-фазе экзотермической. При $p = 300$ мм рт. ст. тепловыделение практически не зависит от присутствия катализатора. При 760 мм рт. ст. введение катализатора заметно повышает величину Q и уменьшает q_n аналогично тому, как это имеет место при повышении давления для железосодержащих катализаторов [9]. При давлениях, меньших атмосферного, размеры зоны в газовой фазе оказываются близкими к чисто кондуктивным размерам (независимо от того, введен катализатор или нет).

Из таблицы видно, что при $p = 100 \div 300$ мм рт. ст. $\Delta \approx 1$. При $p = 1$ атм для системы 1 $\Delta = 2$ и для системы 2 $\Delta = 7$. Таким образом, при давлениях, меньших атмосферного, зона тепловыделения по сравнению с михельсоновской уже, чем при $p > 1$ атм.

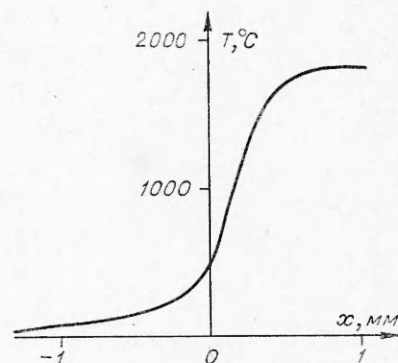


Рис. 2.

Номер системы	Состав	P , мм рт. ст.	u , мм/с	m , г/(см ² ·с)	$T_{п}$, °С	$q_{п}$, кал/г	Q , кал/г	L , мм	Δ
1	84% ПХА+ +16% ПММА	100	0,175	0,03	500+20	180+30	0+40	200	1
		300	0,42	0,07	530+40	130+50	70+40	100	1
		760	0,9	0,148	550+20	150+10	60+40	100	1
2	84% ПХА+ +16% ПММА+ +2% CuO	100	0,22	0,036	450+40	170+20	0+30	200	1
		760	1,5	0,24	500+10	50+10	130+10	200	7
3	84% ПХА+ +16% ПММА+ +2% CuCr ₂ O ₄	300	0,48	0,08	510+40	100+20	80+30	150	1,5
4	88% ПХА+ +12% ПММА	100	0,13	0,021	510+40	120±25	60+40	150	0,5
		300	0,33	0,55	560+60	120±30	100+10	—	—

Эффективный порядок реакции ν в газовой фазе получается с большим разбросом, и можно указать лишь грубую оценку: для системы 1 при 800—1200°С $\nu \approx 0,5 \div 0,7$; для системы 2 при 1000—1200°С $\nu \approx 0,6$.

На рис. 3 представлено распределение интенсивностей пиков масс реагирующих компонент и продуктов реакции при горении смеси 84% ПХА+16% ПММА при 100 мм рт. ст. По мере приближения зонда к поверхности горения из зоны пламени уменьшаются концентрации продуктов горения HCl ($m/e=36$), CO₂+N₂O (44), NO+N₂O (30), CO+N₂ (28), (на рисунке не показано) и возрастают концентрации продуктов газификации NH₃ (16), ClO₂ (67), C₅H₈O₂ (100, 41), O₂ (32).

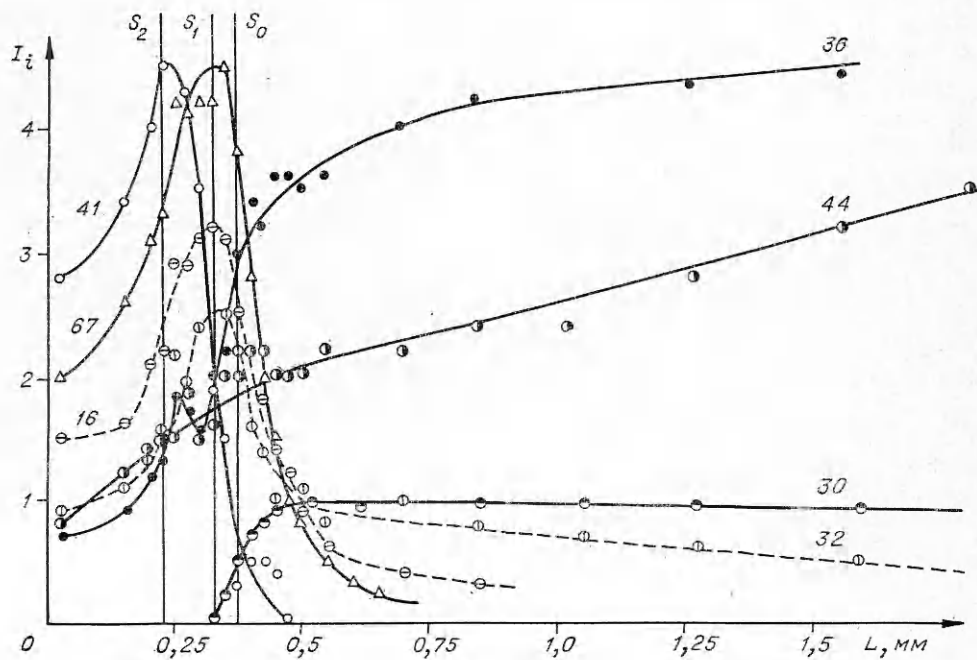


Рис. 3.

Горящий образец по мере движения к микрозонду проходит все зоны горения, включая зону пламени и реакционный слой к-фазы. В некоторый момент времени зонд соприкасается с поверхностью горения и затем движется уже внутри реакционного пористого слоя к-фазы (пористость поверхностного слоя была установлена с помощью микроскопических исследований затухенных образцов). Кривые распределения концентраций в зонах горения имеют максимумы концентраций продуктов газификации окислителя (ClO_2 , NH_3) и горючего метилметакрилата (ММА). Координаты, соответствующие этим особенностям, обозначены на рисунке S_1 и S_2 . Расстояние между ними около 0,1 мм.

Микрокино съемка момента подхода поверхности горения к зонду с одновременной регистрацией масс-спектров с помощью другой кино съемки, синхронизированной с первой, позволила определить положение поверхности горения на концентрационной кривой. Оказалось, что в момент соприкосновения поверхности горения с зондом интенсивность пика с $m/e=67$ равна 0,8 максимального значения, достигаемого в глубине реакционного слоя на расстоянии около 0,05 мм от поверхности горения (S_0 на рис. 3). Заметим, что сделанное выше заключение о положении максимума концентрации продуктов газификации согласуется с анализом дифференциального уравнения материального баланса продуктов газификации окислителя в пористом реакционном слое. Максимум скорости газификации окислителя находится в глубине реакционного слоя, на поверхности горения скорость газификации окислителя должна быть равна нулю. Поверхностью горения является поверхность окислителя. Это следует из того, что газификация горючего происходит раньше и с большей скоростью, чем газификация окислителя. На это указывает разделенность максимумов концентраций продуктов газификации горючего и окислителя в реакционном слое, а также стадийность в разложении системы ПХА — ПММА (газификация ПММА — первая стадия, газификация ПХА — вторая). Последний факт был установлен с помощью прямых опытов по термическому разложению системы ПХА — ПММА в условиях скоростей нагрева $\sim 100 \div 300$ град/с, реализуемых в волне горения этих составов при субатмосферных давлениях.

Уменьшение концентрации ММА в реакционном слое к-фазы может быть связано с разбавлением ММА продуктами разложения ПХА по мере увеличения пористости к-фазы за счет реакций газификации. Этим же можно объяснить немонотонный ход в этом слое концентрационной зависимости HCl , CO_2 .

На рис. 4 с использованием профиля температуры и данных рис. 3 построено распределение парциальных давлений HCl в зоне пламени $p_{\text{HCl}} \sim I_{\text{HCl}} \cdot \sqrt{T}$. Парциальное давление HCl в области S_1 равно 0,3, а в области S_0 — 0,43 от p_{HCl}^{Γ} — парциального давления HCl в сгоревшей смеси. Это отношение может быть получено и иным способом по формуле

$$\frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{HCl}}^{\Gamma}} = \frac{k_{36} \cdot I_{36}}{k_{36} \cdot I_{36} + k_{67} \cdot I_{67}}, \quad (1)$$

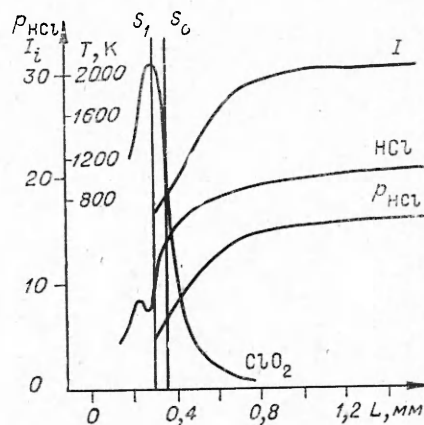


Рис. 4.

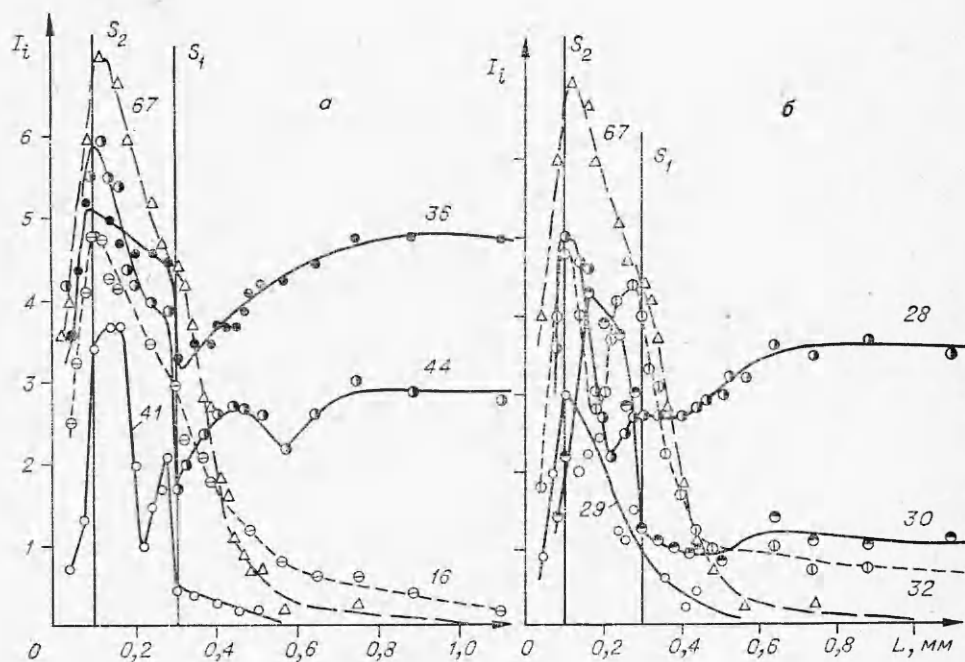


Рис. 5.

где k_i — коэффициенты чувствительности компонентов. Оценки по этой формуле дают значения, аналогичные приведенным выше. В области S_1 это отношение характеризует глубину реакции в к-фазе (или долю реагирования ПХА до HCl).

Сопоставление профилей концентраций (n_{HCl}) и температур в зоне пламени показывает, что они подобны (т. е. выполняется соотношение $(T - T_{\text{п}})/(T_{\text{г}} - T_{\text{п}}) = (n_{\text{п}} - n)/n_{\text{п}}$, $n_{\text{п}}$ и $T_{\text{п}}$ — концентрация и температура у поверхности горения), если в качестве температуры горения принять $T_{\text{г}} = 1350$ К. Вероятно, лимитирующая реакция в пламени, обеспечивающая теплоподвод в к-фазу, протекает при температуре (1350 К), более низкой по сравнению с максимальной температурой в пламени ($T \geq 2000$ К). Это подтверждается также результатами обработки концентрационных профилей ClO_2 , NH_3 , которая показала, что максимум скорости газофазного реагирования NH_3 , ClO_2 находится в области температур ~ 1400 К. Из распределения концентраций компонент видно, что вслед за реагированием ClO_2 и NH_3 имеет место относительно медленное возрастание концентрации CO_2 , падение концентраций O_2 и NO , что отражает стадийный механизм реакций в пламени.

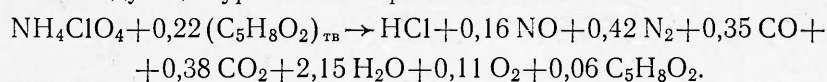
На рис. 5, а, б показано распределение интенсивностей пиков масс реагирующих компонент и продуктов реакции при горении состава с катализатором 84% ПХА + 16% ПММА + 2% CuO при 100 мм рт. ст. Катализатор CuO в 1,5 раза повышает скорость горения (от 0,15 до 0,22 мм/с). Видно, что в присутствии катализатора изменяется даже качественный вид концентрационных кривых. Характерно, что при движении к поверхности горения концентрации HCl и $\text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O}$ падают, достигают минимума, затем возрастают, достигают максимума и вновь падают.

Излом всех кривых происходит в зоне S_1 , которая, вероятно, находится внутри реакционного слоя (положение поверхности горения в этом случае не определялось). Парциальное давление HCl в зоне S_1 составляет 45% от максимального в зоне пламени. Оценка, произве-

денная по формуле (1), показывает, что глубина разложения в к-фазе (или доля превращения ПХА до HCl) примерно равна 0,45 как в S_1 , так и в S_2 (в области максимума концентрации продуктов газификации окислителя). Таким образом, в присутствии катализатора доля реакций в к-фазе увеличивается примерно в 1,5 раза. Заметим также, что в присутствии катализатора максимумы концентраций продуктов газификации окислителя и горючего практически совпадают. При этом в области максимума концентрации продуктов газификации горючего (S_2 на рис. 3, и 5, а) отношение интенсивностей пиков масс I_{41}/I_{67} , пропорциональное отношению парциальных давлений продуктов газификации горючего и окислителя, в присутствии катализатора возрастает. Это свидетельствует об интенсификации в присутствии катализатора также процессов окисления горючего в к-фазе.

При движении отборника через пористый реакционный слой горючего состава с катализатором возрастают концентрации практически всех компонент. Это может быть связано с повышением давления в пористом реакционном слое к-фазы в результате интенсификации процесса газификации. Анализ показывает, что парциальные давления в глубине реакционного слоя S_2 в $1,5 \div 2$ раза выше парциальных давлений у поверхности S_1 . Следует также отметить образование значительных количеств формальдегида CH_2O (I_{29}) в реакционном слое к-фазы при горении составов с катализатором. Таким образом, приведенные данные показывают, что место действия катализатора — к-фаза.

С использованием концентрационных кривых (коэффициенты чувствительности для отдельных компонент взяты из [10] и частично получены в данной работе) и уравнений баланса по элементам было составлено следующее уравнение горения состава 1:



Соотношение между CO и N_2 было найдено с использованием хроматографии.

Разбаланс по кислороду составляет $\approx 20\%$. Это, вероятно, связано с тем, что написанный в правой части уравнения горения непрореагировавший MMA присутствует в виде продуктов окислительной деструкции мономера, которые можно зарегистрировать лишь в системе с молекулярным пучком. По уравнению горения и взятым из термодинамических таблиц теплотам образования для входящих в него соединений были рассчитаны тепловой эффект и температура горения. Результаты расчета существенно зависят от того, какое значение принять для теплоты образования метилметакрилата. Литературные данные [12, 13] отличаются почти в два раза. Если принять среднее из имеющихся в литературе значений $\Delta H_{(C_5H_8O_2)_{ТВ}} = -220$ ккал/моль, то получим для теплоты горения значение 80 ккал/моль, или 575 кал/г.

Принимая теплоемкость к-фазы и газовой фазы равными 0,3 кал/(г·град), получим $T_r \approx 2000$ К, что не противоречит приведенной выше $T_r \sim 2000$ К. Аналогичные расчеты проделаны для определения состава продуктов газификации.

В результате решения уравнений материального баланса получено, что основным хлорсодержащим продуктом газификации является хлорная кислота, а не ClO_2 , как это следует из масс-спектрометрических данных. Это противоречие можно объяснить тем, что хлорная кислота — очень нестабильный продукт — легко разлагается на горячих стенках отборника с образованием $ClO_2 + HO_2$ в результате гетерогенно-каталитической реакции



При этом радикал HO_2 погибает на стенках отборника (вероятно, в результате реакции рекомбинации) и в масс-спектре не регистрируется. Это объяснение подтверждается данными работы [13], в которой в вакууме наблюдалось полное превращение HClO_4 в ClO_2 .

В заключение обратим внимание на преимущества совместного применения масс-спектрометрической и микротермопарной методик измерений при выяснении места действия катализатора в горящем порохе. Так, например, одни лишь термопарные измерения не позволили установить место действия катализатора CuO при 100 мм рт. ст.: как видно из таблицы, значения параметров Q и q_p при введении CuO не изменились. В то же время основанное на результатах обеих методик определение парциального давления HCl вблизи поверхности к-фазы показало интенсификацию процесса газификации к-фазы при введении в смесевую систему катализатора. Отметим характерную особенность рассматриваемых систем: в изученном интервале давления интенсификация разложения к-фазы при введении катализаторов сопровождается некоторым понижением T_p (несмотря на рост скорости горения).

*Институт катализа СО АН СССР,
Новосибирск*

*Поступила в редакцию
23/VIII 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Зенин. Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1962.
2. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламени. М., «Металлургия», 1969.
3. J. P owling, W. A. W. Smith. Combustion and Flame, 1962, 3.
4. J. A. Stein z, M. Summerfield. Low pressure burning of composite solid propellants. Propellant Manufacture, Hazard and Testing Symposium. Washington, 1969.
5. Н. Н. Ба х м а н, В. А. З а й ц е в и др. Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1974.
6. О. Р. К о р о б е й н и ч е в, G. I. Anisiforov, A. G. Tereschenko AIAA-paper, № 74—231.
7. P. Rosen. Potential flow of a fluid into a sampling probe, Yohn Hopkins Univ, Appl. Phys. Lab. Rept. CF-2248, Silver Spring, Md. 1954.
8. G. Y. Williams and R. G. Wilkins. Combustion and Flame 1973, 21, 325.
9. О. И. Лейпунский, А. А. Зенин, В. М. Пучков.— В кн.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, с. 74.
10. American Petroleum Institute. Research Project 44, mass — spectral Data, N. Y., 1952.
11. А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин и др.— В кн.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, с. 126.
12. Z. Krishnamurthy, F. A. Williams. 14-th Symposium (International) on Combustion, 151.
13. О. П. Коробейничев, Ю. Я. Карпенко, В. В. Болдырев. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 7, 1663.

ГОРЕНИЕ СМЕСИ МОЛИБДЕНА И БОРА В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК

Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, В. В. Болдырев

При осуществлении той или иной реакции синтеза в конденсированной фазе встает вопрос о путях, позволяющих управлять скоростью этой реакции. Применительно к процессам самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1—5] указанную задачу можно разделить на две: