

ГОРЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ В СЛОЕВОЙ СИСТЕМЕ

Ю. В. Фролов, А. А. Зенин, В. П. Яковлев

(Москва)

Перхлорат аммония (ПХА) является основным компонентом многих горючих конденсированных систем. Поэтому понятны и повышенный интерес, который проявляется к изучению особенностей горения ПХА, и наличие сравнительно большого числа работ, где эти особенности рассматриваются. Однако отсутствие четкой определенности, а иногда и противоречивость полученных данных заставляют вновь вернуться к этому вопросу.

В первых работах, посвященных изучению закономерностей горения ПХА [1, 2], получены пределы его горения по давлению и максимальная температура пламени (термопара \varnothing 50 мк) около 900°C , которая слабо менялась с давлением.

В работе [3] при измерении излучения в инфракрасной области спектра от горящей поверхности смеси ПХА с небольшим количеством легко газифицирующегося горючего температура горячей поверхности $T_{\text{п}}$ оказалась при атмосферном давлении равной $480\text{--}510^{\circ}\text{C}$ и не зависела от скорости горения.

Позднее тем же методом была измерена $T_{\text{п}}$ чистого подогретого ПХА и смеси ПХА с полистиролом [4, 5]. Сделан вывод о независимости $T_{\text{п}}$ ПХА от соотношения компонентов и природы горючего и о росте ее и градиента $\left. \frac{dT}{dx} \right|_{T=T_{\text{п}}}$ с давлением (при $p=0,07$ ати $T_{\text{п}}=400^{\circ}\text{C}$, при 21 ати — 650°C , при 70 ати — $\sim 720^{\circ}\text{C}$).

Другие результаты получены в работе [6] при исследовании горения пористых зарядов ПХА с газообразным и твердым горючим: $T_{\text{п}}$ ПХА меняется в зависимости от природы горючего (500°C при 7,6% CH_4 и 800°C при 15% полистирола; $p=0,074$ ати). Основным источником энергии, определяющей горение ПХА, считается тонкая зона пламени, непосредственно примыкающая к поверхности частиц. Систематическое изучение горения ПХА проводилось в [7—10].

В широком интервале давлений (50—350 ати) изучены особенности горения чистого ПХА, с помощью тонких (3,5—7 мк) П-образных термопар вольфрам — рений [11—13]. Обнаружено падение $T_{\text{п}}$ с ростом давления (430°C при 50 ати, 320°C при 150 ати). Для объяснения этого эффекта была высказана гипотеза о каталитическом влиянии продуктов, диффундирующих из зоны реакции в газовой фазе к поверхности, на газификацию конденсированной фазы (к-фазы). Анализ профилей температуры показал, что имеет место значительное тепловыделение в реакционном слое к-фазы, на порядок превышающее теплоподвод из газовой фазы.

Соотношению между тепловыделением в реакционном слое к-фазы и теплоподводом к поверхности из газовой фазы в последнее время уделяется большое внимание. В связи с этим необходимо отметить определенную эволюцию взглядов в этом вопросе. Если ранее экзотермическая реакция в к-фазе отрицалась или ей отводилась пренебрежимо малая роль, то сейчас уже указывается [14—18], что при определенных условиях экзотермические реакции в к-фазе могут быть существенным источником тепловыделения.

После открытия Мак Гурка, обнаружившего изменение оптических свойств ПХА при фазовом переходе (242°C), появились работы [17, 19], в которых на основании экспериментального определения толщины зо-

ны кубической модификации делается попытка рассчитать T_p горящего при повышенных давлениях ПХА.

Температура поверхностного слоя при горении монокристаллов ПХА [19] при 20—80 атм оказалась равной 520—625°С и, по мнению авторов, принадлежит расплавленному слою (T_p на 50—200°С выше).

В работе [17] дана линейная зависимость T_p от давления (T_p (°С) = $=600 + 3,15 p$, где давление измеряется в атм) и утверждается наличие взаимодействия связки и окислителя по поверхности контакта.

Фотографии поверхности погашенных кристаллов ПХА, приведенные в работе [15], не оставляют сомнения в существовании расплавленного слоя на поверхности горящего ПХА (наличие пузырей и пены). Замечено регулярное изменение структуры поверхности с ростом давления, делается вывод о невозможности применения в волне горения результатов кинетических исследований, полученных при термическом разложении (см. также [11]).

Краткий обзор работ по изучению особенности горения ПХА показывает противоречивость данных по вопросу о T_p и о характере реакций в реакционном слое к-фазы и оправдывает необходимость дальнейших исследований в этой области.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для стабилизации горения чистого ПХА в интервале давлений 5—60 атм в работе использована слоевая система, состоящая из чередующихся плоскопараллельных слоев горючего и окислителя [20]. Эта система позволяет изучать горение чистого ПХА без добавок или подогрева при давлениях, когда он самостоятельно не горит. В этом случае толщина слоев ПХА может варьироваться в широких пределах, начиная с 0,2 мм. Поэтому слои ПХА практически не отличаются по размерам от кристаллов ПХА, используемых обычно в смесевых системах, и условия горения ПХА могут быть максимально приближены к условиям его горения в смеси. Далее, слоевая система позволяет определить параметры горения ПХА при непосредственном контакте с горючим и тем самым выявить его роль.

Распределение температуры в конденсированной и газовой фазах во всем интервале температур измерялось методом тонких термопар [12, 13]. Использовались ленточные П-образные вольфрамрениевые термопары с толщиной спая 10—15 мк.

Изготовление слоевых образцов и заделка в них термопар осуществлялись следующим образом (рис. 1). Навеска определенного компонента засыпалась в прямоугольную пресс-форму, разравнивалась и слегка подпрессовывалась для получения ровной гладкой поверхности; затем сверху на нее насыпался второй компонент, разравнивался и т. д. После набора необходимого числа слоев (от 3 до 10—15) получалась система из слабоуплотненных слоев горючего и окислителя. Термопара закладывалась между крайними слоями ПХА двух таких систем и заряд прессовался как единое целое до относительной плотности $\Delta = 0,96—0,98$. В результате термопара оказывалась строго посередине слоя ПХА. Толщина слоя ПХА варьировалась от 0,5 до 2 мм.

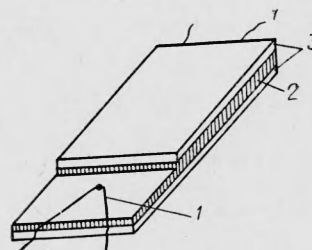


Рис. 1. Заделка термопары в образец

1 — термопара; 2 — горючее;
3 — ПХА.

Сжигание образцов проводилось в атмосфере азота в бомбе постоянного давления. Скорость горения определялась на базе 10—20 мм по показаниям чувствительного пьезодатчика давления. Запись показаний термопар велась (через предусилитель) на шлейфном осциллографе Н-700 (собственная частота шлейфа 1200 гц).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 дана типичная осциллограмма записи температурного профиля, снятого в сечении, проходящем через середину слоя ПХА толщиной в 1,0 мм.

Температурный профиль пламени имеет двухступенчатую структуру. Вблизи поверхности горения расположено буферное первичное пламя продуктов разложения ПХА. На некотором расстоянии от него начинается взаимодействие продуктов разложения горючего и продуктов горения первичного пламени — вторичное диффузионное пламя с температурой, близкой к стехиометрической температуре пламени горючего с окислителем (при $p > 30$ атм).

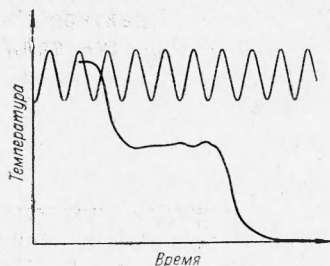


Рис. 2. Осциллограмма записи температурного профиля, снятого в сечении, проходящем через середину слоя ПХА.

Прежде всего следует отметить рост T_n с уменьшением давления (в интервале 60—10 атм T_n изменяется соответственно от 450 до 525° С). Такой характер изменения, а также количественная величина T_n хорошо согласуются с результатами работы [11]: при давлении в 50 атм различие составляет 20° С. В области давлений ниже 10 атм намечается тенденция к замедлению роста T_n .

Справедливость способа определения T_n по точке перегиба была проверена путем непосредственного измерения температуры поверхности термопарой с грузиками [16], фиксирующими постоянно расположение слоя термопары на поверхности горения (при $p=1$ атм

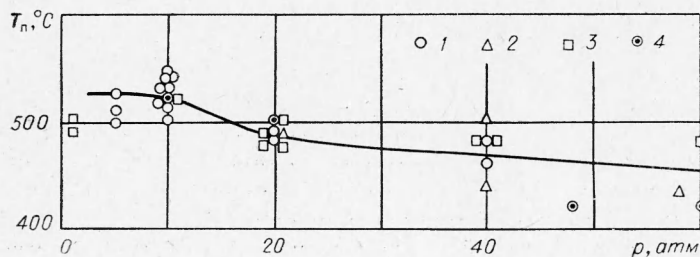


Рис. 3. Температура поверхности ПХА в функции давления. Трехслойная система: 1 — $h_{OK} = 0,5$ мм; 2 — $h_{OK} = 1$ мм; 3 — $h_{OK} = 2,0$ мм; многослойная система: 4 — $h_{OK} = 0,5$ мм.

$T_n = 500 \pm 20^\circ \text{C}$, т. е. находится в хорошем согласии с данными, приведенными выше).

Изменение толщины слоев ПХА в диапазоне 0,5—2,0 мм и увеличение их количества до 10—15 не оказывают заметного влияния на величину температуры поверхности и характер ее изменения с давлением; не отмечено каких-либо заметных изменений в температурном профиле и T_n ПХА и при использовании в слоевой системе горючих, отличающихся по своим физико-химическим свойствам (полиметилме-

Характеристика горения	Единица измерения	Давление, атм					Средне-квadraticная ошибка
		5	10	20	40	60	
u	см/сек	0,14	0,23	0,36	0,65	0,88	—
ρu	г/см ² ·сек	0,26	0,43	0,68	1,26	1,68	—
T_n	°C	525	525	490	465	450	± 10
T_1	°C		800	1000	1050	1050	—
$\bar{c} (T_n - T_0)$	кал/г	192	192	177	165	158	—
$(dT/dx)_n \cdot 10^4$	град/см	8,0	9,5	10,0	10,5	11,0	$\pm 10\%$
$\lambda (dT/dx)_n$	кал/см ² ·сек	15	18	19	20	21	$\pm 10\%$
$q_r = \frac{\lambda}{\rho u} (dT/dx)_n$	кал/г	59	43	28	16	12	$\pm 10\%$
$\frac{q}{\bar{c} (T_n - T_0)}$	кал/г	149	165	164	164	161	± 6
$q_r / \bar{c} (T_n - T_0)$	%	27	19	14	8	7	—

такрилат, полистирол, полиформальдегид). Так как замена горючего приводит к изменению скорости горения слоевой системы, то отсюда следует, что T_n не реагирует и на изменение скорости горения ПХА (при $p = \text{const}$). Отсутствие воздействия всех указанных выше факторов на T_n позволяет сделать вывод, что температура поверхности ПХА определяется исключительно разложением самого ПХА. Поскольку в обычных смесях размеры частиц ПХА могут несильно отличаться от толщины рассмотренных слоев, то их температура поверхности также, по-видимому, должна быть близка к указанной выше.

Первичное пламя ПХА является результатом взаимодействия продуктов его разложения и располагается непосредственно над поверхностью горения. Температура пламени T_1 и расстояние от поверхности горения с ростом давления меняются. При $p = 10 \text{ атм}$ T_1 составляет 800°C и находится на расстоянии менее 0,1 мм. С повышением давления пламя приближается к поверхности горения, а его температура повышается до $1000\text{—}1050^\circ$ (при $p = 25 \text{ атм}$). При этом естественно происходит рост градиента температуры в газовой фазе вблизи поверхности $\left(\frac{dT}{dx}\right)_n$. Такое изменение T_1 может явиться результатом неполноты реагирования продуктов разложения ПХА в области низких давлений (до 25 атм).

Расстояние L от поверхности горения ПХА до вторичного, диффузионного, пламени пропорционально квадрату толщины слоя ПХА и скорости горения (в исследуемом интервале изменения указанных параметров), что является характерным для режима смешения, определяемого молекулярной диффузией компонентов (при $h_{\text{ок}} = 0,5 \text{ мм}$ и $p = 30 \text{ атм}$ $L = 0,3 \text{ мм}$; при $h_{\text{ок}} = 1,0 \text{ мм}$ и $p = 30 \text{ атм}$ $L = 0,8 \text{ мм}$). Максимальная температура пламени является функцией давления и свойств горючего; максимальный градиент температуры значительно превышает таковой у поверхности горения. Наличие плато с нулевым гра-

диентом между первичным и диффузионным пламенем подтверждает взгляды об определяющей роли при горении ПХА процессов, связанных с его разложением, и взаимодействием продуктов этого разложения.

Правда, при низких давлениях (менее 10 атм) вторичное высокотемпературное пламя (из-за его близости к поверхности горения и низкого значения T_1) оказывает определенное влияние на расположение ниже зоны горения, так как в этом случае между указанными первичным и диффузионным пламенами существует небольшой градиент температуры. И хотя вклад последнего в общий тепловой поток, поступающий к поверхности горения, по-видимому, сравнительно мал, его воздействие на скорость горения слоевых систем (а следовательно, и ПХА) может быть заметным.

Оценка теплоподвода к поверхности горения за счет теплопроводности из газовой фазы (г-фазы) и тепловыделения q в реакционном слое к-фазы проведена на основе уравнения теплопроводности (первого интеграла) с учетом теплоты фазового перехода ПХА из орторомбической в кубическую модификацию (при 243°С), равной $q^* = 19,4$ кал/г [17]:

$$\bar{C} (T_n - T_0) + q^* = \frac{\lambda}{\rho u} \left(\frac{dT}{dx} \right)_n + q.$$

Поскольку радиус кривизны поверхности горения (слоя ПХА) на порядок и более превышает характерный размер зоны горения ПХА, то применимость этого уравнения оправдана.

Значения $T_n - T_0$ и $\left(\frac{dT}{dx} \right)_n$ определены непосредственно из эксперимента. Независимо от природы горючего и толщины слоя величина $\left(\frac{dT}{dx} \right)_n$ близка к 10^5 град/см и несколько увеличивается с давлением.

Расчет средней теплоемкости \bar{C} (в кал/г·град) чистого ПХА проведен по линейному закону $C = 0,157 + 4,1 \cdot 10^{-4} T$ (T в °К) с экстраполяцией на высокие температуры, т. е. по методу, предложенному в [19]. Для вычисления теплоподвода из газовой фазы $q_g = \frac{\lambda}{\rho u} \left(\frac{dT}{dx} \right)_n$ (а следовательно, и q) необходимо точно знать коэффициент теплопроводности λ . Однако имеющиеся в литературе [10, 12, 14, 22] данные по оценке λ (от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $10 \cdot 10^{-4}$ кал/см·сек·град) весьма разноречивы, что является одной из причин существующих разногласий о значимости реакции в к- и г-фазах. Поэтому лучше попытаться оценить величину λ непосредственно из эксперимента. Действительно, если считать, что суммарное тепловыделение в к-фазе (если оно имеет место) слабо меняется с температурой T_n , то в координатах $(T_n - T_0) - \frac{1}{\rho u} \left(\frac{dT}{dx} \right)_n$ экспериментальные точки должны ложиться на прямую, наклон которой равен λ/\bar{C} . Построение показывает, что в области давлений 10—60 атм это условие выполняется, а $\lambda = 1,8 \cdot 10^{-4} \pm 10^{-5}$ кал/см·сек·°С.

Следует отметить, что расчет λ по составу продуктов разложения ПХА с использованием результатов измерения теплоемкости различных газов от температуры (табличные значения, определенные в стационарных условиях) дает при $T = 500^\circ\text{С}$ близкую величину $\lambda = (1,5 \div 1,8) \cdot 10^{-4}$ кал/см·сек·°С (даже в предположении, что весь водород в продуктах горения ПХА находится в виде H_2).

Значения q и q_r получены в предположении равенства коэффициента теплопроводности продуктов горения ПХА величине $1,9 \cdot 10^{-4}$ кал/см·сек·°С (при $T = T_n$). В соответствии с этим количество тепла, выделяющееся в реакционном слое к-фазы, составляет 164 ± 6 кал/г и практически не меняется с давлением ($p = 10-60$ атм). Суммарный поток тепла к поверхности горения с ростом давления увеличивается. Однако доля тепла, подводимого из газовой фазы за счет теплопроводности, составляет в том же интервале давлений соответственно от 27 до 8% от общего запаса тепла в к-фазе.

Поступила в редакцию
4/XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Friedman, R. Nugent a.o. VI-th Symposium on Combustion, 1957.
2. G. B. Levy, R. Friedman. VIII-th Symposium on Combustion, 1960.
3. E. A. Arden, J. Powling, W. A. W. Smith. Combustion and Flame, 1963, 6, 1.
4. J. Powling, W. A. W. Smith. Combustion and Flame, 1963, 7, 3.
5. J. Powling, W. A. W. Smith. X-th Symposium on Combustion, 1965.
6. McAley, S. J. Lee. Heterogeneous Combustion, N. Y.—London, Acad. Press., 1964.
7. G. B. Levy, R. Friedman. IX-th Symposium on Combustion, 1962.
8. Adams, Newman, Robins. IX-th Symposium on Combustion, 1962.
9. L. J. Shannon, E. E. Peterson. AJAA J., 1964, 2.
10. W. A. Roser, S. H. Jпamy, H. Wise. AJAA J., 1966, 4.
11. В. К. Боболев, А. П. Глазкова и др. ПМТФ, 1964, 3.
12. А. А. Зенин. ПМТФ, 1963, 5.
13. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 2, 3.
14. Sabadell, Wenograd, Summerfield. AJAA J., 1965, 3.
15. J. D. Higtower, E. W. Price. XI-th Symposium on Combustion, 1967.
16. J. Powling. XI-th Symposium on Combustion, 1967.
17. H. Selzer. Symposium on Combustion, 1967.
18. С. С. Новиков, П. Ф. Похил и др. Докл. СССР, 1967, 174, 5.
19. N. W. Becksted, J. D. Higtower. AJAA J., 1967, 5, 10.
20. Б. С. Ермолаев, А. И. Коротков, Ю. И. Фролов. Первый Всесоюзный симпозиум по горению (тезисы докладов). М., Изд-во АН СССР, 1968.
21. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромоданова, М. М. Белов. Сб. «Физика взрыва», № 3, М., Изд-во АН СССР, 1955.

УДК 662.217.8

ИССЛЕДОВАНИЕ СЖИГАНИЯ ГАЗОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ В КИПАЮЩЕМ СЛОЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО МАТЕРИАЛА

А. П. Баскаков, И. В. Кирнос
(Свердловск)

Большое количество работ, посвященных изучению сжигания газообразного топлива в кипящем слое инертного или активного мелкозернистого материала [1, 2] связано прежде всего с широким применением последнего в различных отраслях промышленности и, в частности, с огромными перспективами печей с кипящим слоем для нагрева и термообработки металлов [4]. Для безокислительного и необезуглеро-