

этом случае энергия, выделяемая при сгорании горючего в составе будет пропорциональна теплоте сгорания индивидуального горючего в кислороде. Составы, изученные в работе [2], были несбалансированными по кислороду ($\alpha < 1$), что должно приводить к неполноте сгорания горючих элементов (выделение сажи, продуктов осмоления и т. д.) и, следовательно, к неполному тепловыделению энергии, имеющейся в горючем.

Результаты настоящей работы, полученные на составах с $\alpha = 1$, свидетельствуют о том, что скорость горения не зависит от калорийности состава, а определяется прочностью слабейшей связи в молекуле горючего. В работе [2] авторы пользуются величинами энергии связи для объяснения повышенных скоростей горения составов на основе аминосоединений, но это объяснение носит чисто качественный характер. Более строгий подбор полифункциональных органических горючих позволил придать количественный характер зависимости скорости горения от прочности химических связей.

Поступила в редакцию
25/XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
2. Г. В. Иванов, Г. И. Шибаев и др. ФГВ, 1967, 3, 2.
3. В. И. Пепекин, Г. Н. Дымова и др. ЖФХ, 1964, 37, 1024.
4. K. Laidler Canad. J. Chem, 1956, 34, 411.
5. К. Мортимер. Теплота реакций и прочность связей. М., «Мир», 1964.
6. R. C. Cass, S. E. Fletcher a. o. J. Chem. Soc., 1958, 958.
7. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.
8. Б. Л. Корсунский, В. И. Пепекин и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 3, 525.
9. Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий, Е. А. Шурыгин. Изв. АН СССР, 1967, 2, 1452.
10. Г. М. Назин, Г. Б. Манелис, Ф. И. Дубовицкий. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2, 389.

УДК 536.46+662.217.7

ВЛИЯНИЕ РАСПЛАВЛЕННОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯДА НА ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ОТ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Ю. С. Кичин, Н. Н. Бахман
(Москва)

В работе [1] было показано, что добавки, образующие на поверхности горящего заряда жидкий слой (КСl, LiF и др.), существенно влияют на скорость горения u и зависимость скорости горения от давления p . Были обнаружены парадоксальные эффекты. Так, для ряда смесей в интервале давления 20—40 атм указанные добавки резко (до 3—4 раз) увеличивали скорость горения (несмотря на то, что теплота горения только снижалась при введении добавок). При $p = 70—100$ атм u возрастала

в меньшей степени или даже снижалась при введении указанных добавок. Соответственно в интервале давления 40—100 атм скорость горения нередко падала с ростом давления ($v < 0$).

В данной работе исследовалось действие добавок KCl и LiF при различной начальной температуре T_0 .

Были изучены смеси перхлората аммония (ПХА) с полистиролом (ПС) или полиметилметакрилатом (ПММА). Размер частиц составлял для ПХА ~ 10 мк, 63—100 мк и 100—140 мк; для ПС ~ 7 мк, 100—140 мк и > 320 мк; для ПММА ~ 3 мк. KCl и LiF были измельчены в вибромельнице до размера в несколько микрон. Методика приготовления смесей и прессования зарядов описана в работе [1]. Заряды сжигались в бомбе постоянного давления в азоте. Методика нагрева зарядов описана в работе [2]. Измерялась средняя скорость горения $\bar{u} = h/\tau$, где h — высота заряда, а τ — время горения, измеренное с помощью пьезодатчика давления.

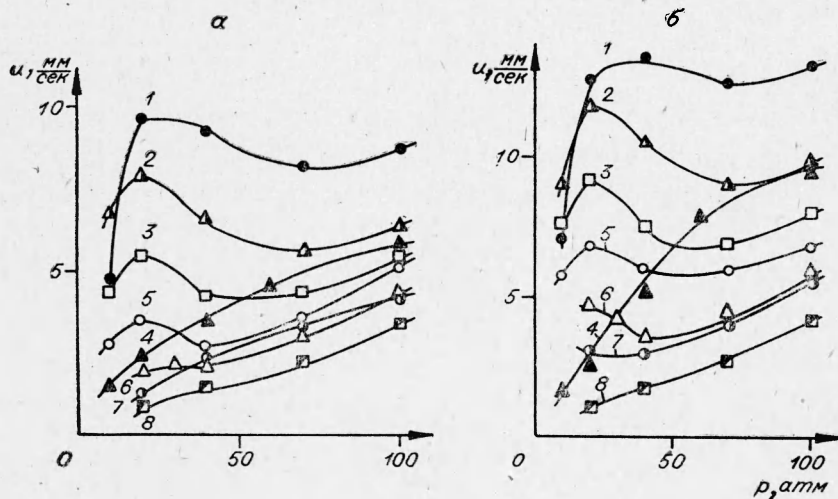
Влияние добавок на скорость горения, как обычно, будем характеризовать с помощью величины $z = \frac{u}{u_0}$ (где u, u_0 — скорости горения смесей с добавкой и без добавки соответственно), а влияние начальной температуры — с помощью температурного коэффициента $\beta = \frac{d \ln u}{d T_0}$.

Полезное соотношение между температурным коэффициентом смеси с добавкой (β) и без добавки (β_0) выражается формулой

$$\beta - \beta_0 = \frac{d \ln z}{d T_0}. \quad (1)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

На рисунке (а) показана зависимость $u(p)$ для смеси ПХА (~ 10 мк) + ПС (100—140 мк) $\alpha=3$ с различным процентом добавки LiF при 20°С. При введении не слишком большого процента добавки скорость горения в области 10—50 атм существенно увеличивается.



Зависимость скорости горения от давления для смеси ПХА (~ 10 мк) + ПС (100—140 мк), $\alpha=3$.

Добавка (LiF), %: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — без добавки; 5 — 4; 6 — 5; 7 — 6; 8 — 10.

Для данной системы оптимальный процент LiF, при котором достигается наибольшее увеличение скорости горения, составляет около 1%, а оптимальное давление — около 20 атм. Оптимальное давление является одним и тем же при всех процентах добавки (т.е. для каждой данной кривой z_{\max} лежит при $p = 20$ атм).

При $p > 20$ атм величина z уменьшается по мере роста давления и притом настолько круто, что в некотором интервале давления наблюдается падение и скорости горения ($v < 0$). Значения $v < 0$ получены для смесей с 1 и 2% LiF при $p = 20-70$ атм, а для смесей с 3 и 4% LiF — при $p = 20-40$ атм.

При более высоких начальных температурах (80, 120, 150°C) вид кривых $u(p)$ сохраняется, т.е. по мере увеличения T_0 кривые $u(p)$ как целое поднимаются вверх, не меняя своего взаимного положения¹, что видно на рисунке (б). Однако абсолютные значения z заметно меняются при увеличении начальной температуры (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что вблизи z_{\max} при любом процентном содержании LiF выполняется $z_{150^\circ\text{C}} > z_{20^\circ\text{C}}$, т.е. при 150° добавка LiF сильнее увеличивает (или при 10% LiF слабее снижает) скорость горения, чем при 20°C. Напротив, при высоких давлениях ($p = 70-100$ атм) выполняется условие $z_{150^\circ\text{C}} < z_{20^\circ\text{C}}$, т.е. при 150°C добавка LiF слабее увеличивает (или при 3-10% LiF сильнее снижает) скорость горения, чем при 20°C.

Таким образом, при низких давлениях $\frac{dz}{dT_0} > 0$, а при высоких.

$\frac{dz}{dT_0} < 0$. Тогда из (1) получим, что при низких давлениях должно быть $\beta > \beta_0$ (т.е. добавка LiF усиливает зависимость $u(T_0)$), а при высоких давлениях $\beta < \beta_0$ (т.е. добавка LiF ослабляет зависимость $u(T_0)$). Этот вывод иллюстрируется табл. 2.

Приведем также опытные данные для стехиометрической смеси ПХА + ПММА (~3 мк) с добавкой 5% KCl, для которой оптимальное

Таблица 1

LiF, %	Давление, атм			
	20		100	
	$z_{20^\circ\text{C}}$	$z_{150^\circ\text{C}}$	$z_{20^\circ\text{C}}$	$z_{150^\circ\text{C}}$
1	3,84	4,74	1,55	1,41
2	3,16	4,37	1,12	1,03
3	2,20	3,41	0,95	0,84
4	1,40	2,52	0,88	0,71
5	0,80	1,74	0,75	0,61
6	0,52	1,15	0,74	0,58
10	0,32	0,41	0,60	0,44

Таблица 2

LiF, %	$\beta \cdot 10^3, 1/\text{град}$	
	$p=20$ атм	$p=100$ атм
	0	1,0
1	2,2	3,5
2	3,1	3,2
3	4,0	3,1
4	5,3	2,1
5	6,6	2,3
6	6,9	1,7
10	2,3	1,5

¹ Исключением являются кривые 6, 7 (см. рисунок).

давление (в смысле увеличения скорости горения с помощью добавки) составляло 40 атм (табл. 3, 4).

Таблица 3

$d_{\text{ПХА}},$ мк	Давление, атм			
	40		100	
	$z_{20} \text{ } ^\circ\text{C}$	$z_{150} \text{ } ^\circ\text{C}$	$z_{20} \text{ } ^\circ\text{C}$	$z_{150} \text{ } ^\circ\text{C}$
63—100	1,32	1,31	1,02	0,94
100—140	1,49	1,67	1,18	1,11

Таблица 4

$d_{\text{ПХА}},$ мк	Давление, атм			
	40		100	
	$\beta_0 \cdot 10^3,$ 1/град	$\beta \cdot 10^3,$ 1/град	$\beta_0 \cdot 10^3,$ 1/град	$\beta \cdot 10^3,$ 1/град
63—100	2,5	2,4	3,5	2,7
100—140	2,5	3,0	3,1	2,7

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние жидкого слоя на скорость горения рассматривалось рядом авторов. В работе [3] отмечено, что смеси ($\alpha = 1,0$) перхлората аммония с легкоплавкими горючими (парафин, дина и др.) горят быстрее, чем смеси с неплавкими горючими (кокс, уротролин и др.). Это объясняется тем, что в случае плавких горючих продукты разложения окислителя проходят через слой расплава. В работе [4] жидкий слой затруднял горение. Это объяснено тем, что слой расплава подавляет пламя $\text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ вокруг кристаллов ПХА.

В данной работе рассматривается совершенно иной механизм влияния расплавленного слоя, предложенный в работе [1]. При введении таких добавок, как KCl, LiF и др., температурный коэффициент резко возрастает при низких давлениях. Так, добавка 6% LiF при $p = 20$ атм увеличивает температурный коэффициент в ~ 7 раз, а при $p = 100$ атм уменьшает его в $\sim 2,5$ раза (по сравнению с температурным коэффициентом смеси, не содержащей добавки) (см. табл. 2). Естественно, что зависимость скорости горения от начальной температуры (так же, как зависимость скорости горения от давления, соотношения компонентов и т. д.) тесно связана с механизмом горения.

Для случая, когда горение протекает в кинетическом режиме, в рамках теории горения Зельдовича для температурного коэффициента может быть дано следующее выражение:

$$\beta = \frac{E}{2R T_r^2}, \quad (2)$$

где T_r — температура в зоне, определяющей скорость горения. Из выражения (2) вытекает, что смеси с высокой температурой горения имеют низкий температурный коэффициент, а смеси с низкой температурой горения — высокий температурный коэффициент.

Выражение (2) оказалось очень полезным при оценке эффективной температуры горения [5], а также при рассмотрении зависимости температурного коэффициента от соотношения компонентов, дисперсности компонентов и давления [2, 6].

В работе [7] рассмотрен случай, когда в зоне реакции одновременно протекает гомогенная реакция продуктов газификации и гетерогенная реакция на частицах катализатора или металла. В работе [8] приведено соответствующее выражение для температурного коэффициента. Если частицы достаточно мелкие и гетерогенная реакция идет в диффузионном режиме, то

$$\beta \approx \beta_0 / z^2. \quad (3)$$

Следовательно, если добавка металла или катализатора увеличивает скорость горения ($z > 1$), то температурный коэффициент должен снижаться. Этот вывод находится в качественном соответствии с опытом [8, 9].

Для массовой скорости горения в чисто диффузионном режиме в работе [10] приведено следующее выражение:

$$\rho u \sim \frac{1}{d} \sqrt{\rho_{\text{ок}} D_{\text{ок}} \frac{u}{x}}, \quad (4)$$

где $\rho_{\text{ок}}$, $D_{\text{ок}}$ — плотность и коэффициент диффузии окислителя [d , x] — диаметр и скорость частиц горючего. Отметим, что для мелких частиц (скорость которых равна скорости газа), горящих в газообразном окислителе, скорость горения, согласно формуле (4), практически не должна зависеть от начальной температуры ($\beta \approx 0$).

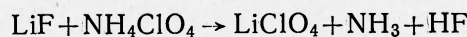
При горении зарядов, на поверхности которых имеется расплавленный слой, скорость горения зависит не только от скорости диффузии и скорости реакции в газовой фазе, но и от скорости конвективного переноса жидкого окислителя в результате его разбрызгивания потоком газа [1]. Какое-либо выражение для скорости горения, а следовательно, и для температурного коэффициента для этого сложного случая пока не может быть дано, однако можно высказать некоторые качественные соображения.

Очевидно, что в рассматриваемой задаче большую роль играет толщина расплавленного слоя. Имеются основания полагать, что эта толщина зависит от начальной температуры. Действительно, для толщины расплавленного слоя можно написать¹ (без учета теплоты плавления):

$$\delta = \frac{Q}{u} \left| \ln \frac{T_{\text{пл}} - T_0}{T_{\text{п}} - T_0} \right|, \quad (5)$$

где Q — температуропроводность; $T_{\text{пл}}$, $T_{\text{п}}$ — температура плавления и температура поверхности. Поскольку $T_{\text{п}} > T_{\text{пл}}$ (и соответственно $\frac{T_{\text{пл}} - T_0}{T_{\text{п}} - T_0} < 1$), то при увеличении T_0 значение $\frac{T_{\text{пл}} - T_0}{T_{\text{п}} - T_0}$ уменьшается, а значение $\left| \ln \frac{T_{\text{пл}} - T_0}{T_{\text{п}} - T_0} \right|$ — растет.

Рассмотрим конкретный пример добавки LiF. В этом случае в прогретом слое происходит обменная реакция



и образуется жидкая смесь LiClO_4 и NH_4ClO_4 . Примем для $T_{\text{пл}}$ значение (182°C), равное температуре плавления эвтектики $\text{LiClO}_4 - \text{NH}_4\text{ClO}_4$ [11].

Подставляя в (5) значения скорости горения и приняв $T_{\text{п}} \approx 500^\circ\text{C}$, получим, что для 1% LiF и давления 20 атм при увеличении начальной температуры от 20 до 150°C толщина прогретого слоя должна возрасти в 1,47 раза, а для $p = 100$ атм — в 1,44 раза.

Таким образом, в случае систем с расплавленным слоем на поверхности заряда начальная температура может влиять на скорость горения через изменение толщины расплавленного слоя. Из работы [1] и опытных данных, приведенных в настоящей работе, ясно, что жидкий слой

¹ Здесь выписано выражение для одномерного случая. В реальных условиях жидкий слой покрывает поверхность заряда неравномерно, сосредоточиваясь в выемках вблизи «носиков» пламени. Однако в данном случае рассматривается лишь самый факт роста толщины жидкого слоя с ростом T_0 .

неодинаково влияет на скорость горения при низких и при высоких давлениях.

При низких давлениях, когда удельный объем газа велик, разбрызгивание слоя обеспечивает эффективный перенос жидкого окислителя к частицам горючего (имеется определенное давление, где степень разбрызгивания оптимальна). Напротив, при высоких давлениях, когда удельный объем газа мал, наличие на поверхности почти сплошного, малоподвижного жидкого слоя может препятствовать горению.

Поэтому при низких давлениях увеличение толщины δ жидкого слоя за счет увеличения начальной температуры¹ является выгодным ($z_{150^\circ\text{C}} > z_{20^\circ\text{C}}$), а при высоких давлениях — невыгодным ($z_{150^\circ\text{C}} < z_{20^\circ\text{C}}$).

Соответственно при низких давлениях $\frac{dz}{dT_0} > 0$, а при высоких давлениях $\frac{dz}{dT_0} < 0$. В согласии с формулой (1) это приводит к тому, что при низких давлениях добавки LiF, KCl и т. п. увеличивают температурный коэффициент, а при высоких давлениях — снижают его.

Поступила в редакцию
12/V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман, С. А. Цыганов, В. Б. Захаров. ФГВ, 1970, 6, 1.
2. Ю. С. Кичин, Г. В. Лукашеня и др. ФГВ, 1970, 6, 2.
3. А. П. Глазкова. ЖФХ, 37, 1963, 5, 1119.
4. E. A. Arden, J. Powling, W. A. W. Smith. Combustion and Flame, 1962, 6, 1, 21.
5. А. Ф. Беляев, Г. В. Лукашеня. Докл. АН СССР, 1963, 148, 1327; ПМТФ, 1963, 6, 114.
6. Г. В. Лукашеня, Г. М. Малиненко и др. ФГВ, 1966, 2, 3, 59.
7. Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков. Докл. АН СССР, 1966, 168, 4, 844.
8. В. С. Никифоров, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1969, 5, 2.
9. В. В. Жалнин, Н. Н. Бахман и др. ФГВ, 1970, 6, 4.
10. Н. Н. Бахман. ЖФХ, 1965, 39, 8, 1860.
11. М. М. Markowitz, R. F. Harris. Phys. Chem., 1959.

УДК 536.46+662.216.5

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЛЮМИНИЯ И ОКСИ ЖЕЛЕЗА НА ВЕЛИЧИНУ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

В. В. Жалнин, Н. Н. Бахман, Г. В. Лукашеня, Ю. С. Кичин
(Москва)

В работе [1] было показано, что при введении окиси железа (каталитическая добавка, увеличивающая скорость горения) зависимость скорости горения u от начальной температуры T_0 ослабляется. Соответственно снижается температурный коэффициент скорости горения

$$\beta = \frac{d \ln u}{dT_0} \text{ 1/град.}$$

¹ Увеличение δ за счет увеличения процента добавки является значительно менее выгодным, так как добавка LiF сама по себе только снижает теплоту горения.