

5. Ю. И. Рубцов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1972, 46, 3, 627.
6. Э. И. Максимов, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 3, 422.
7. А. А. Зенин. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1962.
8. Термические константы веществ. Справочник. Вып. III. М., ВИНТИ, 1968.
9. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
10. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1, 1961.
11. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис. ФГВ, 1971, 7, 4, 498.
12. А. П. Глазкова. ПМТФ, 1963, 5, 121.
13. В. Д. Алешин, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Докл. АН СССР, 1969, 185, 4, 856.

УДК 662.58

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕТЕРОГЕННОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Г. Н. Исаков, А. М. Гришин
(Томск)

Теоретический анализ воспламенения посредством гетерогенной реакции приводился в работах [1, 2]. В [2] рассматривалась задача о воспламенении реагирующей системы, состоящей из полубесконечного пространства, заполненного окислителем с начальной температурой $T_{1н}$, и полубесконечного пространства, заполненного горючим с начальной температурой $T_{2н}$. В этой работе найдено приближенное аналитическое решение поставленной задачи, введены характеристики гетерогенного воспламенения и понятие термокинетического предела воспламенения гетерогенных систем a_* .

В данной работе проводится исследование гетерогенного воспламенения и дается экспериментальная проверка теоретических результатов, полученных в работе [2].

Экспериментальная установка и методика проведения экспериментов

Установка (рис. 1) изготовлена из нержавеющей стали и состоит из камеры сжатия 2 с подвижным пластмассовым поршнем 1, верхний торец которого защищен от действия окислителя нержавеющей сталью, трубопровода 4 с электрической печью накаливания, камеры воспламенения 6 и хонейкомба с цилиндрическими ячейками 5, способного гасить волны сжатия, возникающие при поджатии кислорода поршнем или при разрыве мембраны 3. Исследуемые плоские образцы 7 с двумя термопарами помещаются с помощью специального устройства на торцевой стенке камеры воспламенения.

В качестве твердого реагента в опытах используется полиметилметакрилат (ПММА), который начинает разлагаться при температурах $\sim 500^\circ \text{K}$. Так, по данным [3], при температуре $\sim 420^\circ \text{K}$ на воздухе при атмосферном давлении нагрев в течение 30 мин не изменял веса образца, т. е. мономер не испарялся.

В отличие от ранее проводимых опытов в ударных трубах [4], предусматривающих испарение твердого реагента в высокотемпературной ударной волне, сконструированная установка позволяет получать невысокие температуры окислителя $\sim 550^\circ \text{K}$ при больших давлениях

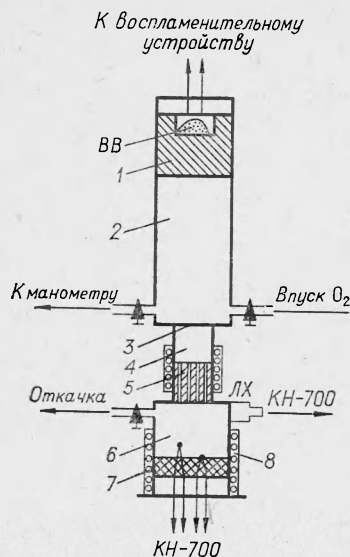


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Одной термопарой измерялись $T_{2н}$ и температура поверхности твердого горючего в процессе воспламенения. Другой термопарой определялась температура окислителя, поэтому ее спай выступал на 2—3 мм над поверхностью. В зависимости от условий эксперимента начальная температура образцов задавалась термостатированием их в термошкафе или непосредственно в камере воспламенения с помощью электрической печи накаливания 8 в течение 20—30 мин. После этого производилась откачка воздуха из установки и заполнение всего объема кислородом до начального давления p_0 и начальной температуры T_0 , при которой он еще не вступает в химическую реакцию с твердым реагентом. Образующиеся от сгорания навески газы приводили в движение поршень, который быстро (время сжатия $\sim 0,02$ — $0,04$ с) сжимал газообразный реагент до рабочего давления p и начальной температуры $T_{1н}$. В отличие от метода адиабатического сжатия [5] в наших опытах коэффициент сжатия оставался всегда постоянным, что дало возможность довольно точно задавать необходимые рабочие давления газообразного окислителя. Для получения коротких времен воспламенения (до 0,1—0,2 с) использовалась разделяющая мембрана 3, которая разрывалась при сжатии поршнем кислорода, запускаемого в камеру сжатия под определенным давлением. При этом время заполнения окислителем камеры воспламенения составляло 0,005—0,01 с.

В качестве датчиков температуры использовались прокатанные до 20—30 мк медь-константановые термопары, для контроля показаний которых в единичных случаях использовались платинородий-платиновые термопары с толщиной проволоки 20 мк. Давления p и p_0 измерялись мембранным тензодатчиком типа ЛХ. Кроме того, начальное давление p_0 задавалось по образцовому манометру. Погрешность измерения давления не превышала 3%.

$50 \div 100 \cdot 10^5$ Н/м². Это дает возможность предполагать, что реализуется гетерогенный механизм воспламенения.

Для экспериментальной проверки результатов работы [2] необходимо измерять задержки воспламенения t_* и затем сравнивать с теоретическими данными. Для этого необходимо знать энергию активации E и предэкспонент гетерогенной реакции между O_2 и ПММА. В данной работе E и qk_0 были определены из одной серии экспериментов, а при сравнении теоретических и экспериментальных результатов использована другая серия экспериментов.

Для корректного сопоставления необходимо измерять $T_{1н}$, $T_{2н}$ и температуру раздела сред, по характеру изменения которой регистрировалось воспламенение. Поскольку плотность и теплофизические параметры зависят от давления, то необходимо было измерять и давление в камере воспламенения.

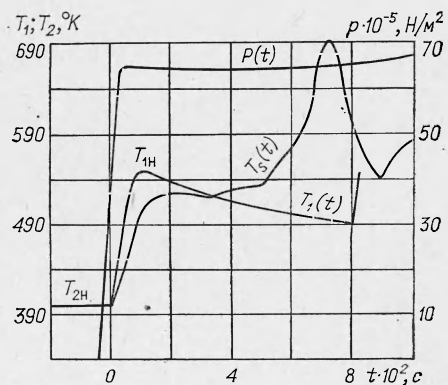


Рис. 2. Оциллограмма записи температуры поверхности образца $T_s(t)$, температуры $T_1(t)$ и давления $p(t)$ окислителя.

Сигналы с датчиков температуры и давления подавались на шлейфы осциллографа Н-700. В камеру воспламенения для уменьшения влияния конвективного теплообмена между ее стенками и нагретым окислителем вводилась оболочка из негорючего теплоизоляционного материала — отожженного асбеста или «адиабатическая рубашка», нагреваемая до температуры $T_{1н}$ электрической печью накаливания. Погрешность измерения температуры образцов в начальный момент времени в исследуемом диапазоне не превышает 2—3%, а температуры кислорода 5%.

На рис. 2 приведена типичная осциллограмма процесса воспламенения образца из ПММА в газообразном кислороде. Здесь за время задержки воспламенения берется время от начала изменения температуры до точки ее резкого роста. Погрешность определения этой величины не превышает 10—15%.

Определение теплофизических характеристик гетерогенной системы ПММА + O₂

Теплофизические характеристики ПММА определялись экстраполяцией формул работы [6] на более высокие температуры. Это вполне оправдано при совместном действии температуры и давления на исследуемый полимерный материал.

$$\lambda_2 = 0,172 [1 + 1,8 \cdot 10^{-4} (T - 273)] \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{град}},$$

$$a_2 = 1,175 [1 - 0,00175 (T - 273)] \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с},$$

где λ_2 — коэффициент теплопроводности; a_2 — коэффициент температуропроводности ПММА; T — абсолютная температура.

Коэффициент тепловой активности ПММА можно определить из выражения

$$\varepsilon_2 = \sqrt{\lambda_2 c_2 \rho_2} = \sqrt{\frac{\lambda_2^2}{a_2}}.$$

Данные по плотности ρ_1 , теплоемкости c_1 и теплопроводности λ_1 газообразного кислорода в исследуемом диапазоне температур и давлений брались из таблиц Вассермана [7]. Важными характеристиками в теории гетерогенного воспламенения [2] являются температура раздела сред в начальный момент времени

$$T_* = \frac{T_{1н} + K_e \cdot T_{2н}}{1 + K_e} \quad (1)$$

и относительный коэффициент тепловой активности

$$K_e = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \sqrt{\frac{\lambda_2 c_2 \rho_2}{\lambda_1 c_1 \rho_1}}.$$

Величина K_e выбиралась средней за время воспламенения, так как она слабо зависит от времени. Рассчитанные по этим формулам с помощью экспериментальных данных K_e и T_* использовались в дальнейшем для нахождения термокинетических характеристик реагирующей системы. Погрешность определения K_e и T_* в исследуемом диапазоне температур и давлений не превышает соответственно 8 и 3—4%.

Результаты измерений

При кондуктивном теплообмене нагретого газообразного окислителя с менее нагретым твердым горючим весьма существенную роль играет свободная конвекция. Однако если экспериментальная установка расположена вертикально, как показано на рис. 1, то, согласно условию воз-

никновения свободной конвекции [8], ее влияние на процесс воспламенения сводится к минимуму.

Как следует из [2], при проведении эксперимента необходимо выполнение условий теплообмена четвертого рода, т. е. установление постоянной температуры раздела сред T_* , значение которой можно было бы измерить непосредственно, например, термопарой. Однако в силу инерционности корректные измерения температуры поверхности микротермопарами $\varnothing 20$ мк возможны спустя $2 \div 3 \cdot 10^{-2}$ с [9]. Кроме того, наличие химической реакции на поверхности раздела сред еще более усложняет определение T_* с помощью термопары, так как характерное химическое время t_0 в условиях эксперимента $\sim 10^{-3} \div 10^{-2}$ с [2]. Поэтому, на наш взгляд, более точным при расчете термокинетических постоянных является определение T_* по формуле (1), чем непосредственное измерение ее термопарой на поверхности образца, так как влияние перечисленных выше факторов сильно увеличит погрешность определения E и qk_0 ; по нашей методике она составляет $\sim 25\%$.

В условиях проведения эксперимента толщина прогретого слоя твердого горючего

$$l \sim \sqrt{a_2 \cdot t_*} \sim 10^{-4} \text{ м.}$$

Поэтому встает вопрос о возможности протекания процессов испарения с поверхности образца в прилегающий слой окислителя и последующего воспламенения паров в газовой фазе. Согласно [10, 11], скорость линейного пиролиза в стационарных условиях при $T_s \approx 620^\circ \text{ К}$ равна $4 \cdot 10^{-5}$ м/с.

Используя эти данные, оценим возможную концентрацию мономера в диффузионном слое газообразного окислителя над поверхностью горючего для условий проводимого эксперимента.

Эффективное число Льюиса для типичных газов ~ 1 , поэтому толщина диффузионного слоя $\sim \sqrt{a_1 \cdot t_*}$ (a_1 — коэффициент температуропроводности газа). Отсюда максимальная массовая концентрация мономера к моменту воспламенения

$$C_{\text{ММА}} = \frac{\rho_2 v \cdot t_*}{\sqrt{a_1 \cdot t_*} \cdot \rho_{\text{см}}}$$

Здесь $\rho_{\text{см}}$ определяется из уравнения состояния для смеси

$$p_{\text{см}} = \rho_{\text{см}} RT_s \left(\frac{C_{\text{ММА}}}{M_{\text{ММА}}} + \frac{C_1}{M_1} \right),$$

где C_1 , $C_{\text{ММА}}$ и M_1 , $M_{\text{ММА}}$ — массовые концентрации и молекулярные веса кислорода и мономера.

Проведенные оценки с использованием результатов работ [10, 11] показали, что массовая концентрация мономера в диффузионном слое над поверхностью образца $C_{\text{ММА}} \approx 2-3\%$, а молярная $x_{\text{ММА}} \approx 0,02-0,03\%$. В условиях повышенного давления окислителя, когда нестационарный разогрев поверхности до $T_s \sim 600^\circ \text{ К}$ достигается к моменту воспламенения t_* , молярная концентрация мономера не превышает $\sim 0,01\%$. Это значительно ниже концентрационных пределов воспламенения бедных смесей углеводородных соединений, аналогичных по структуре с основными продуктами разложения ПММА, с кислородом [12, 13]. Как следует из рис. 2, температура в газовой фазе в момент воспламенения срывается позже, чем температура на поверхности образца. С учетом проведенных выше оценок это дает возможность предполагать, что в основном процесс воспламенения исследуемой системы носит гетерогенный характер и можно применять с определенной погрешностью теоретические формулы [2] для расчета термокинетических постоянных. Наличие «горба» на температурной кривой $T_s(t)$ объясняется, вероятно,

существованием переходного процесса в послевоспламенительный период и спецификой протекающих реакций.

В экспериментах исследовался процесс воспламенения для двух режимов теплообмена между образцом ПММА и газообразным кислородом большой плотности при усредненных значениях $K_e \approx 13$ и $K_e \approx 15$. Была определена зависимость времени задержки воспламенения от температуры поверхности $t_*(T_*)$ (рис. 3). Наблюдалось стремление кривых к вертикальной асимптоте при приближении T_* к предельным значениям, ниже которых воспламенение не имеет места. Замечено также, что с изменением режима теплообмена между нагретым газом и твердой поверхностью изменяется и задержка времени воспламенения. В частности, с увеличением T_* величина t_* экспоненциально убывает (см. рис. 3).

Таким образом, качественные закономерности развития гетерогенного воспламенения, обнаруженные в работе [2], подтверждаются экспериментально.

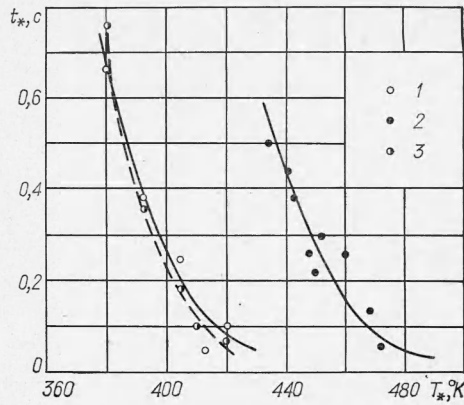


Рис. 3. Зависимость $t_*(T_*)$.
1 — $K_e \approx 13$; 2 — $K_e \approx 15$; 3 — расчет.

Определение термокинетических постоянных и количественное сопоставление теоретических и экспериментальных данных

Проведение количественного сравнения теории и эксперимента сталкивается с трудностью задания кинетических постоянных E и qk_0 . Для их определения можно провести количественную обработку полученных экспериментальных данных с использованием теоретической формулы [2]

$$t_* = \varepsilon_1^2 \left(\frac{RT_*^2}{C_0^\nu E q k_0} \exp \frac{E}{RT_*} \right)^2 \cdot \frac{\pi (1 + K_e)^2}{2 \left[\pi + 2 \left(1 - 2 \frac{RT_*}{E} \right) \right]}, \quad (2)$$

где t_* — время воспламенения, с; R — универсальная газовая постоянная, Дж/моль·град; C_0 — начальная объемная концентрация кислорода; q — тепловой эффект реакции, Дж/м³; k_0 — предэкспонент, м/с; E — энергия активации, Дж/моль; ν — порядок реакции. Индекс «1» относится к кислороду, «2» — к ПММА.

Определение E и qk_0 производится путем решения системы уравнения типа (2), составленных для двух экспериментальных точек, лежащих на одной кривой $t_*(T_*)$. Проводя ряд простых преобразований и полагая $\frac{RT_*}{E} \ll 1$, $\nu = 1$ и $C_0 = 0,98$, получим расчетные формулы для определения E и qk_0

$$E = \frac{R}{2} \frac{T_{*1} \cdot T_{*2}}{T_{*2} - T_{*1}} \left[\ln \frac{t_{*1}}{t_{*2}} - \ln \frac{(\varepsilon_1^2)_1}{(\varepsilon_1^2)_2} - 4 \ln \frac{T_{*1}}{T_{*2}} - 2 \ln \frac{1 + K_{e1}}{1 + K_{e2}} \right],$$

$$qk_0 = \frac{RT_{*1}^2}{C_0 \cdot E \cdot t_{*1}^{0,5}} \exp \frac{E}{RT_{*1}} \left[(\varepsilon_1^2)_1 \frac{\pi (1 + K_e)^2}{2(\pi + 2)} \right]^{0,5}.$$

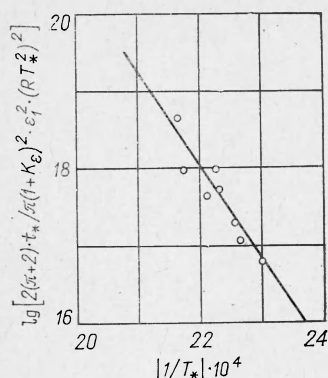


Рис. 4. Спрявление экспериментальных данных по временам воспламенения t_* ПММА в атмосфере неподвижного кислорода для $K_e \approx 15$.

Кроме того, было произведено спрявление экспериментальных данных в полулогарифмических координатах (рис. 4) и определение E и qk_0 по методу наименьших квадратов.

В диапазоне начальных температур $380 \div 470^\circ \text{K}$ для твердого реагента и $480 \div 550^\circ \text{K}$ для газообразного при давлениях $50 \text{--} 80 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ были получены следующие значения эффективных термокинетических постоянных: $E = 50\,000 \text{ Дж/моль}$; $qk_0 = 8,4 \cdot 10^{10} \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{с}$. Погрешность в определении E и qk_0 , связанная с погрешностью измерения исходных параметров, составляет $\sim 25\%$.

В настоящее время в литературе не имеется четких экспериментальных данных, с которыми можно было бы сравнить полученные нами результаты. К числу работ,

косвенно подтверждающих полученное значение E для гетерогенной реакции между ПММА и O_2 , можно отнести [11].

Количественное сопоставление теоретических значений t_* с экспериментальными данными было проведено в плане решения обратной задачи, т. е. с помощью найденных E и qk_0 для режима теплообмена $K_e \approx 15$ (рис. 3) определяется $t_{*\text{расч}}$ для режима теплообмена $K_e \approx 13$. Полученная теоретическая кривая (см. рис. 3, 3) хорошо согласуется с экспериментальной.

Представляет интерес сравнение теоретических значений термокинетического предела a_* со значениями a_* , найденными по формуле

$$a_* = \frac{c_1 \rho_1 R T_{*\text{пр}}}{qE}$$

где $T_{*\text{пр}}$ — предельная начальная температура раздела сред, при которой еще имеет место воспламенение.

Поскольку прямое вычисление термокинетического предела невозможно из-за того, что неизвестно значение q , то сопоставление с теоретическими данными работы [2] было проведено косвенным способом. С этой целью вычислялось отношение $\frac{a_{*1}}{a_{*2}}$ для двух предельных температур $T_{*\text{пр}}$. Это отношение, равное $\sim 1,06$, согласуется с величиной отношения

$$\frac{a_{*1}}{a_{*2}} \approx \frac{1 + K_{e2}}{1 + K_{e1}} \approx 1,14,$$

полученного теоретически в работе [2].

Поступила в редакцию
27/VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. Williams. AIAA J., 1966, 8.
2. А. М. Гришин, Н. А. Игнатенко. ФГВ, 1971, 7, 4.
3. С. Мадорский. Термическое разложение органических полимеров. М., «Мир», 1967.
4. С. М. Chang, F. Schultz-Grunow. AIAA J., 1970, 1.
5. Ю. Н. Рябинин. Газы при больших плотностях и высоких температурах. М., Физматгиз, 1959.

6. Ю. А. Кириченко, Б. Н. Олейник, Т. З. Чадович. Тр. институтов комитета стандартов и измерений, вып. 82, 1966.
7. А. А. Вассерман и др. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред. М., ГИТТЛ, 1953.
9. Ю. А. Поляков. ТВТ, 1968, 1.
10. Е. В. Ткаченко, В. Б. Улыбин, А. С. Штейнберг. ФГВ, 1969, 5, 1.
11. G. Lengelle. AIAA J., 1970, 11.
12. J. Burgoyne, G. Williams-Leig. Fuel., 1948, 27, 118.
13. А. И. Розловский. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М., «Химия», 1972.

УДК 541.427.6 : 126

ВЛИЯНИЕ ОКИСЕЙ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОХОВ

*А. Ф. Денисюк, А. Ф. Жевлаков, В. П. Лобковский,
Н. П. Токарев, О. Л. Шамшина*

(Москва)

Известно, что на закономерности горения баллиститных порохов существенное влияние оказывают добавки, содержащие свинец [1], их сочетания с сажей [2] или с соединениями меди [3, 4]. В отношении других веществ, например окисей железа и кобальта, являющихся катализаторами многих окислительно-восстановительных реакций, сведений очень мало; указывается лишь, что они несколько увеличивают скорость горения при умеренно повышенных давлениях [5]. Влияние Fe_2O_3 на горение топлив на основе ПХА изучено подробнее [6, 7]. Представляет интерес более детальное исследование влияния указанных веществ на закономерности горения порохов на основе нитроцеллюлозы (НЦ). В настоящей работе изучено действие добавки 1,5% Fe_2O_3 и Co_2O_3 на скорость горения пороха типа Н в диапазоне давления от 50 мм рт. ст. до 100 атм и на распределение температуры в волне горения при давлении 500 мм рт. ст., 5 и 40 кг/см². Сжигание образцов в вакууме проводили при начальной температуре заряда 120° С. Кроме того, исследовалось влияние добавки 1% Fe_2O_3 на скорость горения и на температурный профиль при горении более простого образца (55% НЦ, 43% НГЦ, 2% централита). Fe_2O_3 вводили сверх 100%. Температура измерялась ленточными П-образными термомпарами (вольфрам+5% рения — вольфрам+20% рения) толщиной 5 мк по методике, описанной в [8]. При каждом давлении проводили не менее трех опытов.

Результаты измерений скорости горения приведены на рис. 1. Отметим, что устойчивое горение эталонного пороха и образца с Co_2O_3 начинается с 50, а образца с Fe_2O_3 — со 100 мм рт. ст. До давления 250 мм рт. ст. добавки не оказывают влияния на скорость горения пороха, а выше 250 — уменьшают ее. Так, при $p=500$ мм рт. ст. разница в скоростях горения эталонного образца и образцов с Fe_2O_3 и Co_2O_3 составляет 45 и 20% соответственно.

Температурные профили для всех трех образцов были получены при $p=500$ мм рт. ст., где разница в скоростях горения наибольшая.

Из рис. 2 видно, что Co_2O_3 существенно влияет на распределение температуры над поверхностью пороха (выше 400° С), сильно увеличивая скорость тепловыделения в дымогазовой зоне и повышая максимальную температуру горения на 350° С.