

Акустические характеристики диффузора определялись расчетным путем. При этом поверхность диффузора заменялась ступенчатой поверхностью, так что в расчетах вместо диффузора рассматривался набор цилиндрических участков. При переходе от одного участка к другому поперечное сечение изменялось скачком, однако поток акустической энергии и масса колеблющегося газа не изменялись. Методика расчета диффузора предложена В. Л. Эпштейном.

Результаты расчета распределения амплитуды колебаний давления первой продольной формы в модельном отсеке приведены на рис. 6, а. Сплошная линия на этом рисунке — распределения в кольцевом канале, штриховая — в жаровой трубе. Кривые строились так, чтобы расчетное значение амплитуды колебаний давления совпадало с измеренным в выходном сечении кольцевого канала (в одной точке).

Характер изменения колебательного давления вдоль кольцевого канала в расчете и эксперименте практически одинаков, однако вычисленное значение частоты (185 Гц) оказалось меньше измеренной (200 Гц) примерно на 8%. Этот факт может быть объяснен тем, что распределение средней температуры газа в жаровой трубе на режиме неустойчивого горения из-за сильных колебаний несколько отличается от принятого в расчете. Следует также отметить, что в настоящей работе не рассматриваются механизмы генерации акустической энергии в камере сгорания ГТД, которые мало изучены, и при расчете акустического поля собственных колебаний камеры учитываются лишь потери акустической энергии. Частота автоколебаний, т. е. частота, определенная с учетом механизма генерации акустической энергии, может отличаться от собственной.

Таким образом, разработана методика приближенного расчета акустических характеристик основных камер сгорания, учитывающая изменение средней по сечению температуры и скорости газа по длине камеры, а также связность полостей кольцевого канала и жаровой трубы. Расчет установило, что частота колебаний определяется главным образом протяженностью кольцевого канала, акустической проводимостью в его начальном сечении и температурой воздуха, поступающего в камеру сгорания. Учет распределения температуры газа в жаровой трубе приводит к повышению частоты примерно на 20%. Следовательно, приближенную оценку частоты, как показали расчеты, можно сделать достаточно быстро без применения ЭВМ. Подчеркнем, однако, что при выявлении механизмов самовозбуждения и поддержания автоколебаний в камере сгорания, а также при отыскании средств подавления этих колебаний необходимо определить все параметры акустического поля собственной формы колебаний в камере.

Поступила в редакцию 19/VII 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Абрамович, В. Я. Безменов, И. П. Смирнова и др. Тр. ЦИАМ, № 279, 1956.
2. Д. И. Блохинцев. Акустика неоднородной движущейся среды. М.: Наука, 1981.
3. Л. Беранек. Акустические измерения. М.: ИЛ, 1952.
4. А. Н. Руденко, И. С. Шлыкова, В. Л. Эпштейн. Акустический ж., 1974, XX, 4.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТЕРМООКСИДНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИБУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА В ПАРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

*Б. П. Дидикин, О. П. Коробейников, В. Н. Орлов
(Новосибирск)*

Механизм горения смесевых твердых топлив характеризуется следующими основными стадиями процесса [1, 2]: реакциями в конденсированной фазе, в результате которых происходит газификация топлива,

и реакциями в газовой фазе между продуктами газификации топлива.

Реакции в конденсированной фазе смесевых твердых топлив на основе перхлората аммония (ПХА) и полимерного связующего, в свою очередь, состоят из нескольких стадий:

1) диссоциация окислителя на аммиак и хлорную кислоту с одновременным разложением ПХА до конечных продуктов;

2) деструкция полимерного связующего;

3) взаимодействие продуктов диссоциации окислителя со связкой.

Каждая стадия представляет сложное явление и требует специального изучения. Одна из основных трудностей в создании математических моделей горения — недостаточность имеющихся сведений по механизму и кинетике важнейших химических реакций в конденсированной и газовой фазах. Наиболее слабо изучено взаимодействие газообразного окислителя, главным образом хлорной кислоты, с полимерным связующим (в смесевом твердом топливе полимерное связующее обволакивает тонкой пленкой каждую частицу окислителя). В литературе практически отсутствуют кинетические исследования этой стадии.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики и механизма реакции взаимодействия хлорной кислоты с пленками полимерного связующего, в качестве которого выбран полибутадиеновый каучук.

Методика эксперимента

Исследования термоокислительной деструкции каучука проводились на установке, аналогичной описанной в [3] и включающей: реактор с системой дозированной подачи хлорной кислоты и инертного разбавителя (аргона) и перемещения образца каучука в вакууме, кварцевый микрозонд, сочлененный с ионным источником время-пролетного масс-спектрометра (ВПМС), систему регистрации масс-спектров, температуры и давления.

Хлорная кислота заливалась в сосуд (пробирку). При прохождении электрического тока по нихромной спирали, обвивающей сосуд, кислота нагревается и испаряется. Пары ее проходят по трубке, нагретой до температуры 250°C и исключающей конденсацию кислоты. Затем кислота поступает в реактор, куда также подается инертный разбавитель (аргон). Скорость потока аргона контролировалась реометром и регулировалась вентилем. Давление в реакторе измерялось ртутным манометром и составляло 19—24 мм рт. ст., а в ионном источнике — $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Распределение температуры вдоль реактора контролировалось медь-константановой термопарой, перемещавшейся внутри капилляра по оси реактора. Расход кислоты измерялся с помощью катетометра по изменению высоты уровня в пробирке с жидкой хлорной кислотой.

Образец представлял собой пленку каучука, нанесенную на тонкое препаративное стекло размером 18×18 мм многократным погружением стекла в раствор каучука в хлорном метиле. После испарения растворителя пластина с каучуком взвешивалась. Толщина пленки вычислялась, исходя из известной массы пленки, ее площади и плотности каучука, а также измерялась с помощью микроскопа. Толщина изучавшихся образцов пленок составляла 1,3—100 мкм.

Образец помещался на рамку держателя, который можно было перемещать внутри реактора с помощью электромагнита. По достижении стационарных условий эксперимента (давления, температуры, необходимых расходов кислоты и аргона) образец помещался в реакционное пространство. Продукты реакции вместе с исходными компонентами через отверстие в кварцевом отборнике диаметром 135 мкм попадали в ионный источник ВПМС. Масс-спектры фотографировались с экрана осциллографа на фотопленку.

Состав продуктов реакции определялся путем анализа масс-спектров, в которых присутствовали пики H_2O , CO , CO_2 , O_2 , HCl , Ag , $HClO_4$, соответствующие массовым числам 17, 28, 44, 32, 36, 20 и 83 соответственно.

Для нахождения концентраций измерены относительные коэффициенты чувствительности различных газов по отношению к аргону. Скорость реагирования каучука определялась по степени превращения хлорной кислоты, связанной со степенью превращения каучука. Поскольку единственным продуктом из хлористых соединений является HCl (молекулярный хлор не обнаружен в масс-спектрах продуктов реакции), то количество прореагировавшей хлорной кислоты равно количеству образовавшегося хлористого водорода. Таким образом, скорость образования HCl находилась по формуле

$$W_{\text{HCl}} = W_{\text{HClO}_4} \frac{r_{\text{HCl}}}{p_{\text{HCl}} + p_{\text{HClO}_4}},$$

где p_{HCl} и p_{HClO_4} — парциальные давления HCl и HClO₄, определяемые по масс-спектрам пробы, отобранной на выходе из реактора, и калибровкам; W_{HClO_4} — расход хлорной кислоты.

Удельная скорость реакции (скорость реакции на единицу массы каучука при протекании реакции в кинетической области) равна

$$W_{\text{HCl}}^{\text{уд}} = \frac{W_{\text{HCl}}}{m_{\text{к}}},$$

где $m_{\text{к}}$ — вес образца каучука. Аналогично определялась скорость образования других продуктов.

Оценка области протекания реакции

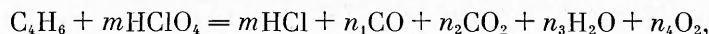
Для определения области протекания реакции, а также лимитирующей стадии процесса необходимо оценить времена пребывания и диффузии реагента (газообразной HClO₄). Для протекания реакции в кинетической области необходимо выполнение следующих условий:

$$\tau_{\text{п}} \gg \tau_{\text{д}}, \quad \tau_{\text{п}} \gg \tau'_{\text{д}},$$

где $\tau_{\text{п}}$ — время пребывания реагента (паров HClO₄) в реакционном пространстве (над пластиной с образцом); $\tau_{\text{д}}$ — время диффузии HClO₄ в газе от стенок реактора к образцу (внешняя диффузия); $\tau'_{\text{д}}$ — время диффузии HClO₄ внутри пленки образца. Для оценки $\tau'_{\text{д}}$ коэффициенты диффузии D взяты из работ [4, 5]. Они составляли соответственно для HCl в поливинилхлориде $5 \cdot 10^{-9}$ см²/с при 200°C и 1 атм, а для воды в полиметилметакрилате $3 \cdot 10^{-8}$ см²/с при 300°C и 1 атм. Оценки дали следующие результаты: при $t = 400^\circ\text{C}$, $D = 10^{-7}$ см²/с $\tau_{\text{п}} \approx 0,4$ с, $\tau_{\text{д}} = 10^{-2}$ с, $\tau'_{\text{д}} \approx 1$ с (при толщине пленки 3 мкм). Таким образом, для пленок толщиной 10—100 мкм процесс не лимитируется диффузией в газе, по, вероятно, лимитируется диффузией в пленке каучука. Для пленок толщиной 3 мкм времена пребывания и диффузии в пленке становятся соизмеримыми. Следовательно, для пленок толщиной меньше 3 мкм реакция должна протекать в кинетической области.

Результаты и их обсуждение

Уравнение реакции можно записать следующим образом:



где $m = 5$, $n_1 = 2$, $n_2 = 2$, $n_3 = 3$, $n_4 = 5,5$. Указанные коэффициенты найдены из анализа масс-спектров продуктов реакции. Уравнение для скорости реакции W имеет следующий вид:

$$W = p_{\text{HClO}_4}^{\nu} k_0 e^{-\frac{E}{RT}} f(\eta),$$

где ν — порядок реакции по хлорной кислоте; k_0 — предэкспонент; E —

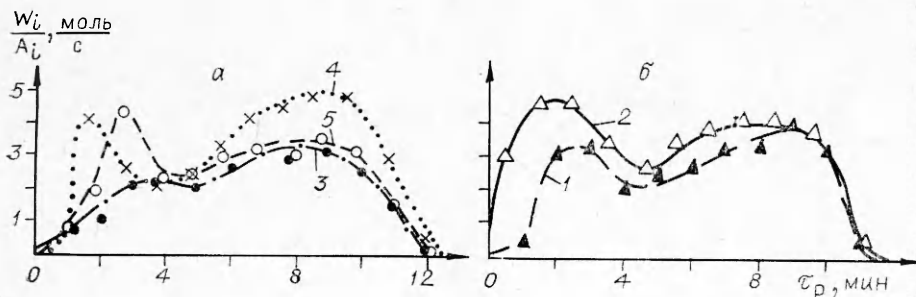


Рис. 1.

энергия активации; $f(\eta)$ — зависимость скорости реакции от степени превращения каучука.

Для нахождения входящих в уравнение констант проведены следующие исследования: 1) изучена зависимость скорости реакции от времени (при фиксированных температуре и толщине пленки каучука) и из этих данных определен порядок реакции по хлорной кислоте; 2) изучена зависимость скорости реакции от времени (при фиксированных температуре и давлении HClO_4) при различных значениях толщины пленки; 3) найдена зависимость скорости реакции от времени при разных температурах и фиксированных давлении и толщине пленки каучука, в результате чего определено, в какой области протекает реакция (кинетической или впутридиффузионной). Для понимания механизма действия катализатора на термическое разложение и горение смесевых твердых топлив на основе ПХА представляло интерес изучить влияние катализатора на скорость взаимодействия хлорной кислоты с пленкой каучука, смешанного с катализатором.

Временная зависимость скоростей образования HCl , CO , O_2 , CO_2 , H_2O в реакции хлорной кислоты ($p_{\text{HClO}_4} = 2$ мм рт. ст.) с пленкой каучука толщиной 32 мкм при температуре 370°C представлена на рис. 1 (здесь и в дальнейшем введены следующие обозначения для кривых: 1 — HCl , 2 — CO , 3 — O_2 , 4 — CO_2 , 5 — H_2O ; $A_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $A_2 = 1,6 \cdot 10^{-7}$, $A_3 = 5,7 \cdot 10^{-7}$, $A_4 = 1,4 \cdot 10^{-7}$, $A_5 = 2,3 \cdot 10^{-7}$).

Скорость реагирования хлорной кислоты с каучуком в зависимости от времени имеет два максимума, отвечающих, вероятно, двум стадиям процесса. Первоначальный рост скорости реакции обусловлен в первую очередь прогревом образца каучука до температуры газа в первые 1—1,5 мин опыта. В дальнейшем, когда температура установилась, скорость реакции уменьшается. В первой стадии процесса, очевидно, протекает реакция отверждения каучука в парах хлорной кислоты. Причем в первую очередь в реакции принимают участие наиболее слабые звенья полимерной цепи. Поэтому и наблюдается быстрое уменьшение в первой стадии. Скорость реакции достигает минимума и затем возрастает (во второй стадии) до величины, примерно равной максимальной скорости реакции в первой стадии, причем $W_{\text{max}}/W_{\text{min}} = 2 \div 3$. Вторая стадия обусловлена реакцией хлорной кислоты с отвердевшим каучуком — реакцией окислительной деструкции.

Следует отметить, что скорости реакции, определенные по выходу разных компонентов (HCl , CO , CO_2 , O_2 , H_2O), в целом коррелируют между собой, хотя имеются и некоторые отличия. Например, в первой стадии скорость образования O_2 меньше скорости образования других компонентов. Вероятно, часть кислорода, идущего на окисление каучука, остается в к-фазе.

Влияние парциального давления хлорной кислоты на скорость реакции. Изучены временные зависимости скоростей образования HCl и CO в реакции хлорной кислоты с каучуком (толщина пленки 35 мкм) при температуре 370°C и парциальных давлениях хлорной кислоты от 0,9 до 2,3 мм рт. ст. Эти значения давлений хлорной кислоты близки к равно-

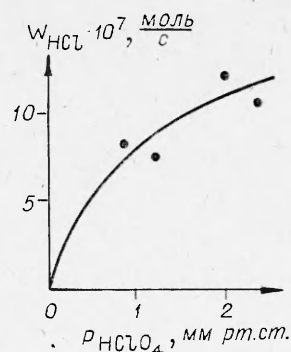


Рис. 2.

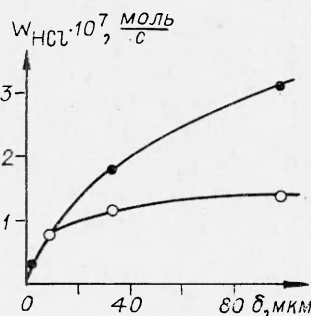


Рис. 3.

весному давлению хлорной кислоты при диссоциации перхлората аммония при 370°C , которое равно 3 мм рт. ст. (вычислено по приведенной в [6] зависимости $\lg 2p_{\text{HClO}_4} = 10,56 - 6283,7/T$). Представленная на рис. 2 максимальная (второй максимум) скорость образования хлористого водорода $W_{\text{HCl}} \sim p_{\text{HClO}_4}^{0,5}$. Видимо, при давлениях ≈ 3 мм рт. ст. и температурах, реализующихся для термического разложения ПХА, порядок реакции по хлорной кислоте будет близок к нулевому.

Влияние толщины пленки каучука на скорость реакции. Проведены исследования зависимости скорости реакции HClO_4 с каучуком от времени при $p_{\text{HClO}_4} = 2$ мм рт. ст., $t = 370^\circ\text{C}$ и толщинах пленок каучука 9—100 мкм. На рис. 3 представлена зависимость максимальной (верхняя кривая — второй максимум) и минимальной (нижняя кривая — между максимумами) скорости образования от толщины пленки каучука δ . При уменьшении δ в 10 раз (от 100 до 10 мкм) скорость реакции уменьшилась всего в 2 раза. При дальнейшем уменьшении δ (от 10 до 1,3 мкм) скорость реакции падала более резко.

Таким образом, реакция хлорной кислоты с каучуком при $\delta \geq 10$ мкм находится в области, близкой к внутридиффузионной, когда скорость реакции зависит не от количества каучука (или его объема), что имеет место в кинетической области, а от величины внешней поверхности пленки. Переход в кинетическую область происходит при $\delta < 10$ мкм.

В смеси ПХА (с размером частиц 200 мкм) с каучуком в соотношении по массе 4:1 (стехиометрический состав) толщина пленки, окружающей частицу ПХА, составляет 20 мкм. Таким образом, в условиях термического разложения смесового состава (с дисперсностью частиц ПХА 200 мкм) реакция протекает во внутридиффузионной области. В случае частиц ПХА, имеющих размер менее 50 мкм, реакция будет протекать в области, близкой к кинетической.

Влияние температуры на скорость реакции. На рис. 4 приведена зависимость максимальной скорости реакции от температуры в аррениусовских координатах. Энергия активации, соответствующая этой зависимости, равна 40,8 ккал/моль. Выражение для скорости реакции имеет вид

$$W_{\text{HCl}} = 1,1 \cdot 10^8 e^{-\frac{40800}{RT}} \text{ моль/с.}$$

Удельная константа скорости реагирования с каучуком (скорость реакции, отнесенная к единице поверхности каучука при протекании реакции во внутридиффузионной области)

$$W_{\text{HCl}}^{\text{уд}} = W_{\text{HCl}}/s = 3,1 \cdot 10^7 e^{-\frac{40800}{RT}} \text{ моль/(с} \cdot \text{см}^2\text{)}.$$

Влияние катализатора Fe_2O_3 на скорость реакции. На рис. 5 ($A_1 = -6,4 \cdot 10^{-7}$, $A_2 = 2,3 \cdot 10^{-7}$) представлены зависимости W_i от времени реакции хлорной кислоты с пленкой каучука, имеющей в своем составе Fe_2O_3 с массовым содержанием 7% (это соответствует 1,4% катализатора

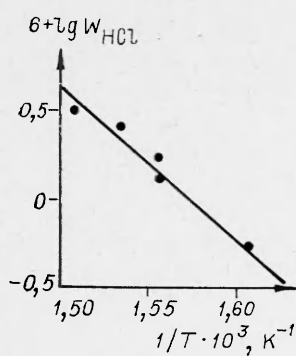


Рис. 4.

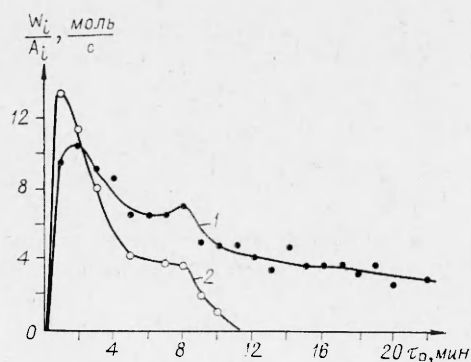


Рис. 5.

в смесевом составе), $\delta = 35$ мкм, $t = 380^\circ\text{C}$. Вид кинетических кривых в присутствии катализатора изменился, W_i монотонно уменьшаются со временем.

Как показывает анализ экспериментальных данных, приведенных на рис. 5, W_i каталитического реагирования HClO_4 с каучуком с образованием HCl , CO , CO_2 , H_2O (в максимуме) примерно в 2—3 раза выше скорости некаталитической реакции хлорной кислоты с каучуком. Несколько больше возрастает в этой реакции W_{O_2} в присутствии катализатора в каучуке. Рис. 5 позволяет также найти скорость каталитического разложения хлорной кислоты из той части кинетических кривых, в которых каучук полностью прореагировал и W_{HCl} вышла на стационарное значение (это соответствует времени реакции ≥ 12 мин), которое примерно равно величине W_{HCl} некаталитической реакции. Поэтому скорость каталитического реагирования HClO_4 с каучуком, казалось бы, должна аддитивно складываться из скоростей гетерогенно-каталитической реакции разложения HClO_4 и некаталитической реакции HClO_4 с каучуком. Однако надо учесть, что в начальный момент (в максимуме W) большая часть катализатора находится в массе каучука и недоступна для прямого контакта с хлорной кислотой. Поэтому в действительности скорость каталитической реакции хлорной кислоты с каучуком больше суммы скоростей ее реагирования по отдельности с каучуком и катализатором. Вероятно, в этом случае реакция протекает на границе контакта каучук — катализатор. Это согласуется с выводами, полученными в [7] на основании анализа результатов исследования кинетики термического разложения системы ПХА — полистирол — катализатор.

Полученные кинетические данные можно применить к анализу модели термического разложения смесевых систем на основе ПХА и полимерного связующего. Как указывалось выше, ПХА диссоциирует на NH_3 и HClO_4 , которая, в свою очередь, реагирует с каучуком. Если рассматривать частицы ПХА как круглые зерна, покрытые пленкой связки, зерна выгорают к центру, а продукт диссоциации ПХА — хлорная кислота диффундирует к пленке каучука и реагирует с ней.

По оценке для частиц порядка 200 мкм толщина пленки связки составляет 20 мкм. В предположении, что процесс реагирования происходит во внутридиффузионной области, можно использовать полученные данные для расчета скорости разложения такой модельной системы. Формула для скорости разложения частицы ПХА радиуса R_1 , покрытой слоем каучука толщиной δ , имеет вид

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{рас}} = \frac{3W_{\text{разл}}M_{\text{ПХА}}}{4\pi R_1^3\rho_{\text{ПХА}}} = \frac{3M_{\text{ПХА}}}{R_1\rho_{\text{ПХА}}} W_{\text{HCl}}^{\text{уп}} \text{ 1/с.}$$

Здесь $W_{\text{разл}} = 4\pi R_1^2 W_{\text{HCl}}^{\text{уп}}$; α — степень разложения ПХА; $\rho_{\text{ПХА}}$ — плотность ПХА; $W_{\text{разл}}$ — скорость разложения ПХА; $M_{\text{ПХА}}$ — молекулярная масса ПХА.

В диапазоне температур $370\text{—}410^\circ\text{C}$ исследовалась кинетика тер-

мического разложения смеси на основе ПХА (с размером частиц 200—400 мкм) и полибутадиенового каучука. Результаты экспериментов дали следующее выражение для максимальной скорости реакции:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{изм}} = 4 \cdot 10^{11} e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad 1/\text{с},$$

где E_1 — энергия активации реакции термического разложения смеси, определенная по скорости образования HCl ($E_1 = 40$ ккал/моль). В то же время $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\text{рас}} = 5 \cdot 10^{11} e^{-\frac{40800}{RT}} \quad 1/\text{с}$.

Сопоставление измеренной скорости с рассчитанной показывает их удовлетворительное согласие как в отношении энергии активации, так и в отношении абсолютных значений скоростей. Некоторое расхождение, возможно, связано с тем, что в опытах по разложению использовался недостаточно монодисперсный ПХА и было недостаточно равномерное покрытие частиц ПХА каучуком в смесевых составах.

Таким образом, данные настоящей работы позволили установить для исследуемой системы механизм разложения смесевых составов на основе ПХА при давлении 1 атм и температуре 370—410°C и показать, что в условиях проведенных экспериментов скорость разложения смесевых составов равна скорости взаимодействия с горючим хлорной кислоты (продукта реакции диссоциации окислителя), находящейся в равновесных условиях. Эта скорость W_p в общем случае выражается соотношением

$$W_p = k_p^0 e^{-E_p/RT} = s k_h p_{\text{HClO}_4}^v,$$

где s — удельная поверхность контакта ПХА — горючее; k_h — удельная константа скорости реакции взаимодействия HClO_4 с горючим ($k_h = k_h^0 e^{-\frac{E_h}{RT}}$); v — порядок этой реакции; p_{HClO_4} — парциальное давление HClO_4 на границе контакта ПХА — горючее (в случае установления равновесия в реакции диссоциации ПХА на NH_3 и HClO_4 $p_{\text{HClO}_4} = p_p = A e^{-Q/2RT}$, где Q — теплота диссоциации). Эффективная энергия разложения E_p зависит от v . В исследованных выше условиях температур и давлений $v=0$ и $E_p = E_h$. В других условиях может оказаться, что $v=1$, и тогда $E_p = E_h + Q/2$.

Полученные данные могут быть использованы при математическом моделировании горения модельных смесей на основе перхлората аммония при давлении 1 атм и в качестве первого приближения — при более высоких давлениях.

Авторы выражают благодарность Г. Б. Манелису за интерес к работе и дискуссии, стимулировавшие постановку и выполнение настоящей работы.

Поступила в редакцию 13/VIII 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Струнин, Г. Б. Манелис. ФГВ, 1979, 15, 5.
2. A. R. Hall, G. S. Pearson. Oxidation and Com. Rev. 1968, 3, 129.
3. О. П. Коробейников, Г. И. Ансифоров, А. В. Шкарин. ФГВ, 1973, 9, 1, 67.
4. Г. Е. Заиков. Усп. химии, 1975, 49, 10.
5. J. Reich, W. Gregory, S. Stivala. Thermochimica Acta, 1972, 4, 493.
6. Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония. Сборник переводов. Новосибирск: Наука, 1970.
7. О. П. Коробейников, К. К. Коваленко, А. И. Лесникович. ФГВ, 1977, 13, 4, 550.