

жащее добавку, приводит к повышению эффективности действия добавки, особенно в области низких давлений. Этот эффект проявляется на окиси железа, которая, будучи хорошим катализатором горения, оказывает слабое влияние на скорость термического разложения перхлората аммония (особенно при низких температурах). В случае добавки хромита меди, хорошего катализатора горения и термического разложения, значительного усиления эффективности действия добавки при введении в топливо ТПЭ не наблюдается. Усиление действия добавки окиси железа связано с увеличением времени пребывания добавки в активной зоне, что приводит к более эффективному использованию внутренней поверхности катализатора.

*ИФХИМС СО АН СССР,  
Новосибирск*

*Поступила в редакцию  
7/Х 1975*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Caveny, R. L. Glick. *J. Spacecraft and Rockets*, 1967, 1, 79.
2. М. М. Арш, Н. Н. Бахмани и др. *Изв. вузов СССР, Химия и хим. технология*, 1974, 17, 1, 35.
3. K. J a m a z a k i, Н. Т o k u i. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1967, 40, 5, 1249.
4. Питтмен мл. *РТК*, 1969, 7, 2, 167.

### ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ С ТЕПЛОПРОВОДЯЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

*А. В. Болдырева, Р. П. Митрофанова, В. В. Болдырев,  
Р. К. Тухтаев*

1. В данной работе рассмотрено совместное действие теплопроводящих элементов и добавок, которые могли бы превращаться в катализатор горения в результате термического разложения или окислительного пиролиза в предположении, что эти процессы могут реализоваться в зоне горения. В качестве таких добавок были взяты различные соединения железа, в результате термического разложения которых образуется  $Fe_2O_3$ . Подбор соединений железа проводился таким образом, чтобы они отличались по термической устойчивости. Как нелетучие добавки, превращающиеся в условиях окислительного пиролиза в  $Fe_2O_3$ , были взяты оксалат железа (ОЖ), сульфат железа (СЖ) и ферроин (Ф). Первое соединение начинает разлагаться при температуре  $\sim 200^\circ C$ , а два последних — при  $\sim 400-500^\circ C$ . В качестве легко летучей добавки был взят ферроцен (ФЦ). Это соединение начинает испаряться при температуре  $80-100^\circ C$ , но разлагается при значительно более высоких ( $\sim 480^\circ C$ ) температурах. Другая добавка — димер ферроцена (ДФ) разлагается примерно при той же температуре, что и ферроцен, но отличается от него значительно меньшей летучестью.

2. Приготовление смесевых составов с теплопроводящими элементами и методика эксперимента описаны в [1]. Экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что введение в состав 1—3% оксалата железа не оказывает влияния на скорость горения. Введение ТПЭ в образцы с добавкой приводит к значительному повышению суммарной скорости горения  $Z_{общ}$  и к увеличению эффективности действия добавки

$Z_{\text{доб}}$ . С увеличением содержания оксалата железа от 1 до 3% и изменением толщины пластины от 10 до 20 мкм эффективность действия добавки почти не меняется.

Если топливо не содержит теплопроводящих элементов, то сульфат железа не оказывает влияния на скорость горения, а при увеличении количества вводимой добавки выше 2% скорость горения несколько снижается. При наличии в топливе ТПЭ сульфат железа превращается в активный катализатор горения. Теплопроводящие элементы оказывают наиболее сильное влияние на эффективность действия добавки в области низких давлений (20—40 атм), так же, как и в случае введения добавки окиси железа. Повышение концентрации сульфата железа сказывается незначительно на скорости горения.

Ферроин, кроме температуры разложения, отличается от оксалата и сульфата железа тем, что содержит во внешней сфере комплекса окислитель в виде перхлорат-иона. В случае отсутствия в топливе теплопроводящих элементов ферроин (см. рисунок) незначительно влияет на скорость горения (кривая 9). При введении теплопроводящих элементов ферроин становится более эффективным катализатором (кривая 3), чем оксалат и сульфат железа в аналогичных условиях. Повышение давления свыше 20 атм не оказывает значительного влияния на эффективность ферроина.

На рисунке показаны также результаты опытов, проведенных с использованием в качестве добавки ферроцена, который оказывает незначительное ускоряющее влияние на скорость горения топлива без ТПЭ (кривые 6, 8). При совместном введении ферроцена и ТПЭ скорость горения образцов становится выше, чем можно было ожидать, полагая действие добавки и теплопроводящих элементов аддитивным. Кривые 1, 2, 4 показывают, что в топливе с ТПЭ эффективность ферроцена существенно выше, чем в смесях без них. Эффективность действия растет при увеличении содержания добавки в смеси от 1 до 3%. Начиная с  $p=20$  атм эффективность практически не зависит от давления.

В случае димера ферроцена (см. рисунок) в топливах без теплопроводящих элементов наблюдается та же зависимость, что и с ферроценом (кривая 7). Введение ТПЭ приводит к значительному увеличению эффективности действия добавки в области давлений 20—40 атм (кривая 5). При дальнейшем повышении давления выше 40 атм наблюдается снижение действия добавки.

Сравнение данных по добавкам ферроцена и димера ферроцена показывает, что эффективность действия последней меньше. Это связано с тем, что летучесть димера ферроцена ниже, чем ферроцена. О существенном значении процесса сублимации свидетельствует наблюдавшаяся в случае добавки ферроцена зависимость ее эффективности от дисперсности (табл. 2).

3. Полученные результаты показывают, что эффективность действия добавок на скорость горения модельных составов существенно изменяется при введении в топливо ТПЭ. Это имеет место как в случае готовых окисных катализаторов (хромита меди и окиси железа), так и для соединений, претерпевающих фазовые или химические превращения в зоне горения. Объяснение такого характера действия добавок при горении смесевых топлив, содержащих теплопроводящие элементы, может быть следующим.

Согласно [2], характерные размеры прогретой зоны при горении конденсированного топлива с плоским теплопроводящим элементом определяются соотношениями:

$$\Delta_x = a_m / \nu v, \quad \Delta_y = a_m / \mu v,$$

где  $\Delta_x$ ,  $\Delta_y$  — характерные размеры прогретой зоны в направлении, па-

Скорость горения (мм/с) и эффективность действия добавок и теплопроводящих

Катализатор	$u$	$Z_{доб}$	$Z_{ТПЭ}$	$Z_{общ}$	$u$	$Z_{доб}$	$Z_{ТПЭ}$	$Z_{общ}$
	10 атм				20 атм			
Без добавки	4,6	—	—	—	6,6	—	—	—
2 фольги 10 мкм	7,0	—	1,52	—	9,9	—	1,5	—
2 фольги 20 мкм	7,6	—	1,65	—	10,5	—	1,59	—
1% ОЖ	4,3	0,93	—	—	6,0	0,91	—	—
3% ОЖ	4,3	0,93	—	—	6,0	0,90	—	—
1% ОЖ, 2 фольги 10 мкм	7,3	1,05	1,69	1,59	11,2	1,13	1,87	1,70
1% ОЖ, 2 фольги 20 мкм	8,0	1,05	1,84	1,74	12,7	1,21	2,12	1,92
3% ОЖ, 2 фольги 10 мкм	7,7	1,10	1,81	1,68	11,6	1,10	1,93	1,76
3% ОЖ, 2 фольги 20 мкм	9,1	1,20	2,14	1,98	12,7	1,21	2,12	1,92
1% СЖ	4,1	0,89	—	—	5,8	0,87	—	—
3% СЖ	4,2	0,91	—	—	5,6	0,84	—	—
1% СЖ, 2 фольги 10 мкм	7,4	1,06	1,80	1,61	10,5	1,07	1,81	1,59
1% СЖ, 2 фольги 20 мкм	8,1	1,06	1,93	1,77	12,5	1,19	2,15	1,88
3% СЖ, 2 фольги 10 мкм	7,8	1,11	1,86	1,70	11,9	1,20	2,12	1,79
3% СЖ, 2 фольги 20 мкм	8,1	1,07	1,93	1,77	13,4	1,28	2,39	2,02
1% Ф	4,4	0,95	—	—	5,9	0,89	—	—
1% Ф, 2 фольги 10 мкм	8,5	1,22	1,93	1,86	14,0	1,41	2,37	2,14
1% Ф, 2 фольги 20 мкм	9,3	1,23	2,11	2,04	14,8	1,41	2,51	2,23
1% ФЦ	4,4	0,96	—	—	6,2	0,94	—	—
3% ФЦ	4,8	1,05	—	—	6,8	1,02	—	—
1% ФЦ, 2 фольги 10 мкм	8,6	1,22	1,95	1,86	14,2	1,43	2,29	2,14
1% ФЦ, 2 фольги 20 мкм	9,2	1,20	2,09	2,0	14,9	1,42	2,40	2,24
3% ФЦ, 2 фольги 10 мкм	9,7	1,27	2,02	2,12	19,1	1,93	2,81	2,88
3% ФЦ, 2 фольги 20 мкм	12,4	1,63	2,58	2,7	21,7	2,16	3,19	3,22
1% ДФ	4,5	0,98	—	—	6,2	0,93	—	—
1% ДФ, 2 фольги 10 мкм	8,3	1,18	1,84	1,8	13,4	1,35	2,16	2,02
1% ДФ, 2 фольги 20 мкм	8,9	1,17	1,98	1,95	13,6	1,30	2,19	2,06

раллельном и перпендикулярном оси ТПЭ;  $a_m$  — коэффициент температуропроводности ТПЭ;  $v$  — скорость горения в вершине конуса, образованного поверхностью горящего топлива;  $\nu$  и  $\mu$  — масштабные коэффициенты температурного поля в направлениях, параллельных и перпендикулярных оси теплопроводящего элемента.

Характерная толщина «михельсоновского» слоя в вершине конуса равна  $a_m/\nu$ , где  $a_m$  — коэффициент температуропроводности топлива.

Размеры прогретой зоны при наличии теплопроводящего элемента должны во столько раз быть больше толщины «михельсоновского» слоя, во сколько раз коэффициенты  $\nu$  и  $\mu$  меньше отношения  $a_m/a_k$ . Примем, что температура поверхности горящего топлива  $\sim 600^\circ\text{C}$ . По данным [3] коэффициент температуропроводности металлического алюминия при  $600^\circ\text{C}$  равен  $0,96 \text{ см}^2/\text{с}$ . Коэффициент температуропроводности использованной смеси перхлората аммония с полистиролом

Т а б л и ц а 1

элементов для смеси ПХА+полистирол ( $\alpha=1$ ) при различных давлениях

$u$	$Z_{\text{доб}}$	$Z_{\text{ТПЭ}}$	$Z_{\text{общ}}$	$u$	$Z_{\text{доб}}$	$Z_{\text{ТПЭ}}$	$Z_{\text{общ}}$	$u$	$Z_{\text{доб}}$	$Z_{\text{ТПЭ}}$	$Z_{\text{общ}}$
40 атм				60 атм				80 атм			
9,9	—	—	—	12,2	—	—	—	14,2	—	—	—
17,2	—	1,74	—	23,3	—	1,91	—	27,2	—	1,91	—
18,1	—	1,83	—	26,3	—	2,16	—	30,6	—	2,15	—
9,4	0,95	—	—	12,6	1,04	—	—	14,1	1,0	—	—
8,7	0,88	—	—	11,9	0,98	—	—	15,0	1,10	—	—
19,2	1,12	2,04	1,94	25,7	1,1	2,04	2,11	28,4	1,04	2,01	2,00
22,0	1,21	2,34	2,22	27,7	1,05	2,20	2,27	31,0	1,01	2,20	2,18
19,6	1,14	2,25	1,98	26,6	1,14	2,23	2,19	32,5	1,19	2,17	2,29
21,0	1,16	2,41	2,12	28,5	1,08	2,40	2,34	33,2	1,04	2,21	2,24
8,7	0,88	—	—	12,0	0,98	—	—	14,4	1,01	—	—
8,3	0,84	—	—	10,9	0,9	—	—	—	—	—	—
19,4	1,13	2,23	1,97	25,3	1,08	2,11	2,08	30,7	1,13	2,12	2,16
20,4	1,13	2,34	2,07	26,7	1,01	2,22	2,20	33,3	1,10	2,31	2,36
19,4	1,13	2,34	1,96	26,1	1,12	2,39	2,15	—	—	—	—
20,3	1,12	2,45	2,06	27,0	1,13	2,48	2,22	—	—	—	—
9,9	1,0	—	—	11,9	0,98	—	—	14,9	1,05	—	—
24,8	1,44	2,50	2,51	30,7	1,31	2,58	2,52	38,1	1,40	2,56	2,68
25,1	1,38	2,53	2,54	34,0	1,30	2,86	2,80	39,8	1,30	2,67	2,81
9,0	0,92	—	—	12,4	1,02	—	—	15,0	1,06	—	—
10,5	1,06	—	—	13,2	1,08	—	—	16,8	1,18	—	—
24,8	1,44	2,76	2,51	31,7	1,36	2,56	2,6	39,1	1,44	2,61	2,78
26,0	1,44	2,89	2,63	32,6	1,24	2,63	2,68	44,3	1,45	2,95	3,12
31,8	1,85	3,03	3,22	39,3	1,69	2,98	3,24	48,4	1,78	2,88	3,41
38,3	2,12	3,65	3,88	42,6	1,62	3,23	3,5	57,0	1,86	3,39	4,01
9,2	0,93	—	—	13,4	1,10	—	—	15,3	1,08	—	—
23,6	1,37	2,56	2,39	30,2	1,29	2,25	2,48	33,5	1,22	2,19	2,36
23,9	1,32	2,60	2,42	31,1	1,18	2,32	2,56	38,9	1,27	2,54	2,74

неизвестен. Воспользуемся коэффициентом температуропроводности чистого перхлората аммония при 240°C. По данным [4] эта величина равна  $1,41 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с. Поскольку при повышении температуры коэффициент температуропроводности обычно уменьшается, имеем:

$$a_m/a_k > 0,96/1,41 \cdot 10^{-3} = \approx 680.$$

Величины  $v$  и  $\mu$  могут быть определены по [2]

$$\varphi = 1/(v-1) (1/v - a_{\text{ид}}/a_m)^{1/2}, \quad \mu = [va_m/a_k - v^2]^{1/2},$$

где через  $\varphi$  обозначена безразмерная скорость горения в вершине конуса.

$$\varphi = u \cdot [a_m \cdot \lambda_{\text{ид}} / \lambda_m (a_m/a_k)^{1/2}]^{-1}.$$

Здесь  $\lambda_k$  и  $\lambda_m$  — коэффициенты теплопроводности топлива и металла,

Таблица 2

Влияние дисперсности частиц ферроцена на скорость горения (мм/с) образцов  
(2 слоя фольги 10 мкм)

Размер частиц, мкм	10 атм	20 атм	40 атм		60 атм		80 атм	
	<i>u</i>	<i>u</i>	<i>Z</i>	<i>u</i>	<i>Z</i>	<i>u</i>	<i>Z</i>	<i>u</i>
Без добавки	—	5,2	—	7,42	—	9,13	—	—
400—315	6,79	10,3	1,98	17,3	2,33	22,3	2,44	27,9
315—250	7,04	10,22	1,97	17,6	2,37	22,8	2,49	28,6
250—100	7,3	11,24	2,16	18,6	2,51	25,2	2,76	29,7
100—50	7,94	12,3	2,37	20,1	2,71	26,6	2,91	33,0
< 50	8,6	14,2	2,73	24,8	2,34	17	1,86	39,1

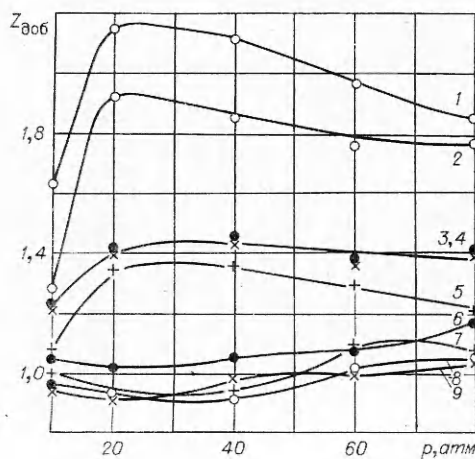
$\delta$  — полутолщина теплопроводящего элемента,  $u$  — скорость горения.

На основе приведенных выражений, экспериментальных значений  $u$  при разных давлениях, а также значений  $a_k$  и  $a_m$  для алюминия и перхлората аммония были рассчитаны значения коэффициентов  $\nu$  и  $\mu$  для серии экспериментов, проведенных с теплопроводящими элементами толщиной 20 мкм. Результаты расчетов приведены ниже.

$p$ , атм	10	20	40	60
$\nu$	13,8	10,6	8,2	6,8
$\mu$	96	83	75	69

Из этих данных следует, что введение ТПЭ приводит к значительному увеличению толщины прогретого слоя топлива. Так, например, при давлении 10 атм размеры прогретой зоны в направлении, параллельном оси теплопроводящего элемента, в 50 раз больше толщины «михельсоновского» слоя, а при  $p=60$  атм — в 100 раз.

Аналогичным образом происходит изменение размеров прогретой зоны в направлении, перпендикулярном оси ТПЭ. При давлении 10 атм размеры зоны увеличиваются в 7 раз, а при  $p=60$  атм — в 10 раз. Поскольку скорость горения при введении теплопроводящих элементов увеличивается гораздо в меньшей степени по сравнению с увеличением



Эффективность действия добавок на скорость горения при различных давлениях.

1 — 5 —  $Z_{доб}$  2 слоя ТПЭ (1 — 3% ФЦ, фольга 20 мкм; 2 — 3% ФЦ, фольга 10 мкм; 3 — 1% ФЦ, фольга 10 и 20 мкм; 4 — 1% Ф, фольга 10 мкм; 5 — 1% ДФ, фольга 10 мкм); 6—9 —  $Z_{доб}$  без ТПЭ (6 — 3% ФЦ; 7 — 1% ДФ; 8 — 1% ФЦ; 9 — 1% Ф).

толщины прогретого слоя, можно сделать вывод о том, что в результате введения ТПЭ увеличивается время пребывания добавки в прогретом слое. Благодаря этому, во-первых, повышается эффективность использования поверхности пор, как это имеет место, по-видимому, в случае добавки окиси железа. Во-вторых, увеличивается степень превращения за счет термораспада или окислительной деструкции некаталитических добавок в катализатор. В настоящих опытах это наблюдается при использовании в качестве добавок соединений, способных при нагревании превращаться в окись железа. В-третьих, если добавка может не только разлагаться при нагревании, но и сублимировать, как это имеет место в случае ферроцена и димера ферроцена, введе-

ние теплопроводящих элементов облегчает транспорт добавки через газовую фазу в высокотемпературную зону, где происходит ее превращение в катализатор.

ИФХИМС  
СО АН СССР,  
Новосибирск

Поступила в редакцию  
7/Х 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Болдырева, Р. П. Митрофанова, В. В. Болдырев. ФГВ, 1976, 12, 4.
2. С. С. Рыбанин, Л. П. Стесик. ФГВ, 1974, 10, 5.
3. В. С. Чиркин. Теплопроводность промышленных материалов. М. «Машиностроение», 1952.
4. W. A. Rosser, S. H. Inamtu, H. Wise. AIAA J., 1966, 4, 663.

### ТЕПЛОМЫ ВЗРЫВ ДВИЖУЩИХСЯ РЕАГИРУЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ С ПЕРЕМЕННОЙ ВЯЗКОСТЬЮ

П. В. Жирков, В. И. Боярченко, С. А. Бостанджиян

В работе [1] в квазистационарной постановке рассматривался тепловой взрыв при течении реакционноспособных жидкостей с вязкостью, зависящей от температуры и глубины превращения вещества. Чтобы удовлетворить условию квазистационарности протекания процесса, рассмотрение было ограничено случаем автокаталитической реакции и довольно узким диапазоном изменения диссипативных параметров. В настоящей работе рассматривается тепловой взрыв при течении жидкостей с переменной вязкостью в нестационарной постановке при любых возможных значениях механических параметров для реакций первого, нулевого порядков и автокаталитической реакции.

Рассмотрим течение реакционноспособной жидкости между двумя бесконечными вращающимися цилиндрами с радиусами  $r_1$  и  $r_2$ . С целью упрощения задачи будем считать распределение температуры по радиусу отсутствующим, что достаточно хорошо выполняется при  $Bi = \alpha r_2 / \lambda \ll 1$ . При невыполнении этого условия можно говорить о некоторой средней по сечению температуре. Нестационарная система уравнений, описывающая процесс, будет иметь вид

$$\rho \cdot \partial \omega / \partial t = 1/r^3 \cdot \partial / \partial r \cdot (\mu(T, \eta) r^3 \cdot \partial \omega / \partial r);$$

$$c \rho \frac{\partial T}{\partial t} = Q k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \varphi(\eta) + \mu \frac{2\pi l}{V} \int_{r_1}^{r_2} \left(r \frac{\partial}{\partial r}\right) r dr - \alpha \frac{S}{V} (T - T_0); \quad (1)$$

$$\partial \eta / \partial t = k_0 \exp(-E/RT) \varphi(\eta).$$

Здесь  $r$  — текущий радиус,  $t$  — время,  $T$  и  $T_0$  — температуры жидкости и окружающей среды,  $\eta$  — глубина превращения,  $\omega$  — угловая скорость,  $\rho$  — плотность жидкости,  $c$  — удельная теплоемкость,  $\alpha$  — эффективный коэффициент теплоотдачи,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $Q$  — тепловой эффект реакции,  $k_0$  — предэкспонент,  $E$  — энергия активации химической реакции,  $R$  — газовая постоянная,  $S/V$  и  $l/V$  — отношение поверхности и длины элемента реагирующей системы к объему элемента,