

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4.
2. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1965.
3. Окисление металлов. Перев. с фран. Под ред. Ж. Бенара. Т. 1. М., «Металлургия», 1968.
4. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969.
5. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
6. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. хим., 1966, XXXV, 4.
7. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1968, 180, 3.
8. Н. Н. Семенов. ЖРФХО, Ч. физ., 1928, 60, 241.
9. R. Friedman, A. Massek. Combust. Flame, 1962, 6.
10. A. Mellor, J. Glassman. Pyrodynamics, 1965, 3.
11. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений. Отчет ОИХФ АН СССР. Черно-головка, 1970.

УДК 536.46

ОБРАЗОВАНИЕ ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ ПРИ ГОРЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ С ТВЕРДЫМИ НЕАГЛОМЕРИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ В ПОЛЕ МАССОВЫХ СИЛ

В. И. Юхвид, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. С. Козлов
(Москва)

В работе [1] было обнаружено, что скорость горения перхлората аммония (ПХА) с добавкой тугоплавкого металла (титана) увеличивается с ростом перегрузки, создаваемой центробежным ускорением. На основании результатов этой работы был предложен механизм горения изученной композиции в условиях действия массовых сил. Согласно модели, частицы металла и продукты их горения (окислы) образуют над поверхностью горения псевдоожигенный слой (ПОС). Известно, что ПОС является особым состоянием двухфазных систем. Образование его приводит к увеличению потока тепла к конденсированной зоне и, следовательно, к росту скорости горения. Согласно этим представлениям, увеличение скорости горения с ростом ускорения должно иметь место и в том случае, если в качестве твердой добавки к ПХА использовать тугоплавкие инертные частицы. Для выяснения этого предположения, а также с целью дальнейшего изучения влияния закономерностей ПОС на процесс горения была выполнена настоящая экспериментальная работа.

В качестве инертной добавки использовалась окись алюминия. При горении Al_2O_3 не плавилась, так как ее температура плавления ($2050^\circ C$) [2] намного превышает температуру горения ПХА ($1100^\circ C$) [3]. В работе [4] показано, что Al_2O_3 не является катализатором горения ПХА.

Методика эксперимента

Опыт проводили на центрифуге. Скорость горения замерялась с помощью фоторегистрации на движущуюся пленку. Подробное опи-

сание установки дано в работах [1, 5]. Горение композиции происходит со слабым свечением, поэтому фоторегистрация производилась с помощью подсветки образца. Вектор перегрузки во всех опытах был направлен по нормали к поверхности горения, в сторону распространения фронта. Образцы изготовлялись в виде цилиндрических таблеток с диаметром 0,8 см и высотой 2,4÷2,5 см прессованием до максимальной плотности. Частицы вводились либо в образец (Al_2O_3 , разные фракции в интервале значений диаметра 1—400 мк), либо в поджигающую таблетку (SiO_2 , диаметр 1000—2000 мк)¹. Каждая экспериментальная точка, приведенная на рисунках, является осреднением 2÷3 опытов. Использовалась кристаллическая техническая окись алюминия. Фракции получали с помощью рассеивания полидисперсного порошка на ситах.

Закономерности горения

Из анализа результатов фоторегистраций можно заключить, что движение фронта горения было равномерным. После горения остаток образцов представлял собой слой частиц того же вида и размера, что и частицы вводимой добавки. Вес остатка практически не изменялся с ростом перегрузки и был равен весу вводимой добавки. Следует отметить, что таблетки, содержащие мелкие частицы Al_2O_3 ($d \leq 10$ мк) в количестве 10, 5, 3 и 1%, не удалось поджечь даже при давлении 70 ат в области перегрузок $a = 8 \div 900g$ (g — ускорение свободного падения).

В работе [7] было показано, что скорость горения ПХА не изменяется с ростом перегрузки, но имеет предел. Была определена точная граница потухания ПХА (рис. 1). В интервале от 8 до 900 g исследовалось влияние перегрузки на скорость горения смеси ПХА+ Al_2O_3 , а так-

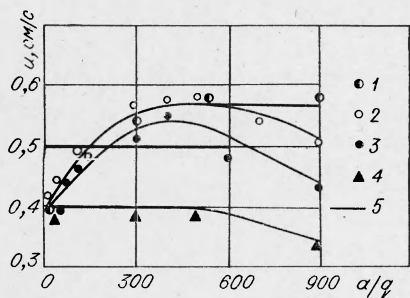


Рис. 1. Влияние размера частиц Al_2O_3 на зависимость скорости горения смеси 90% ПХА+10% Al_2O_3 от относительного ускорения при $p=32$ ат.

1 — $d=45-78$; 2 — $d=78-100$; 3 — $d=315-400$; 4 — $d=1000-2000$ мк; 5 — 100% ПХА.

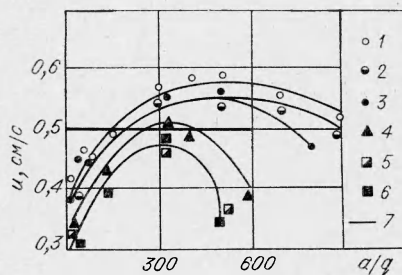


Рис. 2. Влияние содержания Al_2O_3 с размером частиц $d=78-100$ мк на зависимость скорости горения смеси ПХА+ Al_2O_3 от относительного ускорения при $p=32$ ат.

1 — 10%; 2 — 5%; 3 — 12,5%; 4 — 15%; 5 — 17,5%; 6 — 20%; 7 — 100% ПХА.

же влияние на эту зависимость и пределов горения размера частиц ($d=45-2000$ мк), процентного содержания Al_2O_3 (от 5 до 20%) и давления ($p=32$ и 50 ат). Результаты исследования представлены на рис. 1—4.

Для всех составов, за исключением одного (с частицами 1000—2000 мк), с увеличением перегрузки скорость горения растет до неко-

¹ В работе [6] имеется указание, что SiO_2 является катализатором горения ПХА. В наших опытах без вращения введение частиц указанного размера не приводило к увеличению скорости горения ПХА, видимо, вследствие малой удельной поверхности. Поэтому добавку SiO_2 считали инертной. Физические свойства SiO_2 и Al_2O_3 близки.

торого значения, затем падает или имеет тенденцию к насыщению (рис. 1—3). Скорость горения композиции, которая меньше скорости горения чистого ПХА при $a=1g$, может превосходить последнюю с ростом перегрузки (рис. 1, 2).

Пределы горения ПХА исчезают (или расширяются) при введении 5—10% добавки и возникают вновь (или сужаются) при введении большего процента частиц (рис. 2). Величина ускорения, при котором начинает появляться остаток, уменьшается с увеличением диаметра частиц Al_2O_3 (рис. 4).

Чтобы показать участие в увеличении скорости горения только тех

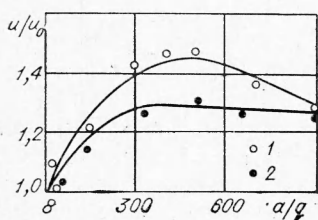


Рис. 3. Влияние давления на зависимость относительной скорости горения смеси 90% ПХА+10% Al_2O_3 с $d=78$ —100 мк от относительного ускорения ($u_0=0,4$ см/с).
1 — $p=32$ ат; 2 — $p=50$ ат.

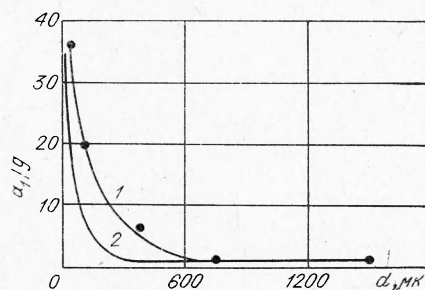


Рис. 4. Влияние размера частиц на ускорение, при котором начинает появляться остаток смеси 90% ПХА+10% Al_2O_3 при $p=32$ ат.
1 — эксперимент; 2 — расчет.

частиц, которые находятся за поверхностью горения в состоянии ПОС, проводился опыт на центрифуге при $p=32$ ат и $a=800g$. Была приготовлена комбинированная таблетка из двух половин: верхняя из 90% ПХА+10% Al_2O_3 , нижняя из чистого ПХА. Для нижней половины частицы могли находиться только за поверхностью в процессе горения. Вся таблетка сгорала до конца (в условиях, когда чистый ПХА не горит), причем скорость горения каждой из половин превышала скорость горения чистого ПХА, которая не изменялась с перегрузкой при $a \leq 600g$.

Обсуждение результатов

Проведенные экспериментальные исследования показали, что влияние массовых сил имеет сложный характер. За участком роста скорости горения следует участок ее падения. Исключение составляет состав с крупными частицами, для которого скорость горения не растет (см. рис. 1). Эти результаты можно понять, привлекая для объяснения свойства ПОС и их влияние на процесс горения. Известно [8, 9], что двухфазные системы (твердые частицы+газ) могут быть в трех состояниях: свободного движения частиц, ПОС и неподвижного слоя. Необходимо оценить, насколько велика по ускорению область ПОС при горении. Для различных режимов обтекания частиц пределы существования ПОС рассчитывались по выражениям, взятым из работы [8]:

$$v_{св} = \frac{\rho_T d^2 a}{18\nu}, \quad Re < 2, \quad (1)$$

$$v_{св} = \frac{0,153\rho^{0,286} d^{1,142} (\rho_T a)^{0,714}}{\nu^{0,428}}, \quad Re = 2 \div 500, \quad (2)$$

$$v_{св} = (3,03 \cdot \rho \rho_T d \cdot a)^{0,5} \cdot Re > 500, \quad (3)$$

$$v_{\text{пу}} = k \cdot 9,35 \cdot 10^{-3} \frac{a^{1,82}}{\nu^{0,88}} \rho_T^{0,94} \rho^{0,06} \frac{a}{g},$$

$$k=1, \text{Re} < 5; k=1,775 \cdot \text{Re}^{-0,272}, \text{Re} = 10 \div 300. \quad (4)$$

Здесь $v_{\text{св}}$ и $v_{\text{пу}}$ — массовые скорости свободного витания частиц и предела устойчивости ПОС, ρ_T, ρ — плотности частиц и газа, ν — кинематический коэффициент вязкости, Re — число Рейнольдса, η — динамический коэффициент вязкости, d — диаметр частицы.

На рис. 5 даны пределы существования ПОС¹ как функции ускорения для одного из изученных в работе размеров частиц. Видно, что вся область ускорений разбивается на три части. В области I частицы уносятся от поверхности, в области II — образуют ПОС, в области III частицы находятся в состоянии неподвижного плотного слоя. На этом же графике приведена экспериментальная кривая зависимости массовой скорости горения (u_M) от ускорения, полученная для тех же условий. Большая часть экспериментальной кривой находится в области существования ПОС (от 36 до 850g). В общем случае ПОС образуется при горении смеси, когда выполняется равенство

$$u_M = v_{\text{св}}, \quad (5)$$

и переходит в плотный слой при

$$u_M = v_{\text{пу}}. \quad (6)$$

Из (1) — (3) и (5) можно определить первую границу ПОС по ускорению² $a_1 = f_1(u_M, d, \nu, \dots)$, а из (4) и (8) — вторую $a_2 = f_2(u, d, \nu, \dots)$. Величина области существования ПОС ($a_2 - a_1$) зависит от

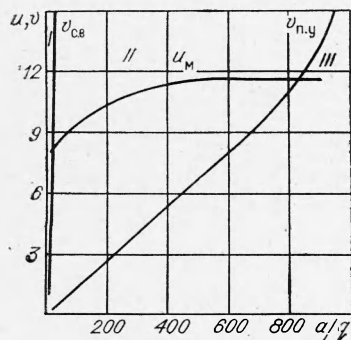


Рис. 5. Область существования ПОС для смеси 90% ПХА + 10% Al_2O_3 с $d=45-78$ мк при $p=32$ ат.

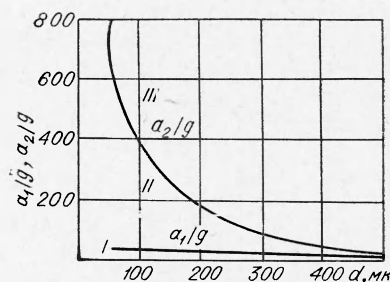


Рис. 6. Зависимость области существования ПОС от размера частиц Al_2O_3 . (Обозначения см. на рис. 5.)

скорости горения, диаметра частиц и кинематического коэффициента вязкости. Расчет ($a_2 - a_1$) показал, что в большом интервале изменения параметров область ускорений, в которой при горении образуется ПОС, велика и составляет сотни g. При расчете брались экспериментальные значения скорости. На рис. 6 дана величина области существования ПОС в зависимости от размера частиц. Для частиц с диаметром $d \leq 300$ мк она велика и уменьшается с увеличением d . Для крупных

¹ При расчете принимались следующие значения величин: $T_{\text{пос}} = 1300^\circ \text{K}$, $p_T = 4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\rho = 8,3 \text{ кг/м}^3$, $\eta = 6 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м} \cdot \text{с}$; $T_{\text{пос}} = T_T = T_0 + \frac{zQ}{c}$, z — доля ПХА в 1 г композиции; $Q = 350 \text{ кал/г}$ [10]; T_T — адиабатическая температура горения.

² При достижении $a = a_1$ после горения от образца должен оставаться остаток. На рис. 4 приведена расчетная зависимость $a_1(d)$. Совпадение ее с экспериментальной кривой хорошее.

частиц ($d \geq 1000$ мк), согласно расчету, она мала и находится в области ускорений, меньших $1g$.

Сопоставляя эти результаты с экспериментальными данными на рис. 1, можно сделать вывод, что для составов, у которых область ПОС существует, скорость горения сначала растет, затем падает в пределах этой области (рис. 1, 1—3). Напротив, для составов, у которых ПОС в реальной области ускорения не образуются (частицы находятся в состоянии неподвижного плотного слоя), скорость горения сначала не изменяется, затем падает (рис. 1, 4). Этот вывод находится в противоречии с предположением, сделанным в работе [4] о том, что частицы Al_2O_3 , прижатые центробежной силой к поверхности горения, могут увеличивать скорость горения за счет передачи тепла от зоны пламени через частицы с низким тепловым сопротивлением.

Одним из важных свойств ПОС является интенсивное внутреннее перемешивание. Оно приводит к выравниванию температуры в нем, за исключением пограничного слоя у поверхности теплообмена. В нашей модели поверхностью теплообмена является поверхность конденсированной фазы. Следствием интенсивного перемешивания являются большие коэффициенты теплопроводности (λ) и теплоотдачи (α) [8, 9], которые зависят также и от концентрации частиц в ПОС. Интенсивность перемешивания характеризуется величиной $N = u_m/v_{пу}$, а концентрация частиц $\kappa = 1 - \epsilon_0 (u_m/v_{пу})^{1/n}$, где $\epsilon_0 = \text{const}$, а n определяется по рис. 2.6, в [9, стр. 102]. При увеличении перегрузки интенсивность перемешивания уменьшается ($N \rightarrow 1$), а концентрация частиц в ПОС растет ($\kappa \rightarrow 1 - \epsilon_0$). Вследствие этого λ и α сначала растут, а затем уменьшаются [8, 9]. Величины λ и α характеризуют интенсивность потока тепла от ПОС к поверхности горения.

В зависимости от того, какая из зон является ведущей зоной горения, можно для качественного описания влияния ускорения на скорость горения воспользоваться двумя моделями. Если при $a=1g$ ведущей зоной горения является конденсированная, а образование ПОС при более высоких ускорениях не приводит к смене ведущей зоны, то можно воспользоваться моделью горения, сформулированной в работе [11]. Для этой модели

$$u_m^2 \sim e^{-E/RT_s},$$

$$T_s = T_0 + \frac{zQ}{c} \eta_s + \frac{\alpha (T_r - T_s)}{u_m c},$$

где E — энергия активации; T_s и η_s — температура и глубина превращения на поверхности. Для труднолетучего ПХА η_s можно представить как функцию характеристик испарения. Анализ показывает, что η_s меняется слабее, чем α , поэтому для качественного описания горения η_s можно считать постоянной. При неизменной температуре горения T_s , а следовательно, и скорость горения должны расти, а затем уменьшаться (если α изменяется сильнее, чем u_m). В том случае, когда газовая зона горения является ведущей, можно воспользоваться моделью Беляева — Зельдовича [12, 13], в которой теплопроводность $\lambda_{эфф}$ есть функция ускорения

$$u_m^2 \sim \lambda_{эфф} e^{-E/RT_r}.$$

С ростом $\lambda_{эфф}$ массовая скорость горения будет расти, а затем уменьшаться. Такое поведение скорости горения внутри области ПОС хорошо соответствует экспериментальным результатам (см. рис. 1—3).

Авторы выражают благодарность Б. И. Хайкину за обсуждение результатов и помощь в работе.

Поступила в редакцию
5/III 1973

