

Проведенные расчеты, по-видимому, могут быть уточнены, однако есть все основания предполагать, что они качественно правильно описывают распространение пламени распада перекиси водорода. Желательно проведение соответствующих экспериментов для проверки теории.

Поступила в редакцию
29/III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Шамб, Ч. Сетерфилд, Р. Вентворс. Перекись водорода. М., ИЛ, 1958.
2. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., Мир, 1969.
3. R. R. Baldwin, D. Bratten. 8-th Symp. (Int.) on Combustion, Williams and Wilkins, 1962, p. 110.
4. E. A. Albers, K. Hoergermann et al. 13-th Symp. (Int.) on Combustion, Comb. Inst. N. Y., 1971, p. 81.
5. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Г. А. Фурман. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 7.
6. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, О. Ю. Березин. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 9. 1986.
7. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., Наука, 1974.
8. Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Наука, 1974.
9. В. Я. Басевич, С. М. Когарко. Кинетика и катализ, 1965, 6, 23.

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ДВОЙНЫХ СМЕСЕЙ СЕРЫ С ОКИСЛИТЕЛЯМИ

В. Г. Иванов, Г. В. Иванов, П. В. Лапин
(Томск)

Роль плавления и растекания одного из компонентов в процессах горения гетерогенных конденсированных систем обсуждалась в [1—4], где показано, что происходящее при растекании более легкоплавкого компонента сильное уменьшение масштаба гетерогенности приводит к интенсивности химического взаимодействия реагентов. Плавление и капиллярное растекание одного из наиболее легкоплавких пиротехнических горючих — серы ($T_{пл} = 112,8^\circ\text{C}$) — благодаря высокой ее текучести [5] должно оказывать сильное влияние на характер самовоспламенения и горения содержащих ее пиросоставов. Специфическими свойствами серы являются также отсутствие окисной пленки на поверхности частиц и значительное увеличение объема ($\sim 15\%$) при плавлении [5]. Известно [6], что сера способна к горению в двойных смесях лишь с хлоратами и перхлоратами. Авторами данной работы установлено, что сера способна гореть в двойных смесях с окислом — йодноватым ангидридом (I_2O_5), причем горение их протекает в низкотемпературном беспламенном режиме.

В настоящей работе изучалось самовоспламенение двойных стехиометрических смесей серы с KClO_3 , KClO_4 и I_2O_5 методом ДТА [7, 8]. Запись сигналов микротермопар (диаметр 50 мкм) осуществлялась шлейфовым осциллографом Н-041. Используемая измерительная схема, предусматривающая вывод сигнала дифференциальной термопары параллельно на гальванометры с различной чувствительностью, позволяла кроме обычной записи ДТА (рис. 1) получить полную температурную кривую воспламенения и горения смесей (рис. 2). Использовались порошки серы и окислителей дисперсностью 5—20 мкм. Навески смесей по 125 мг с

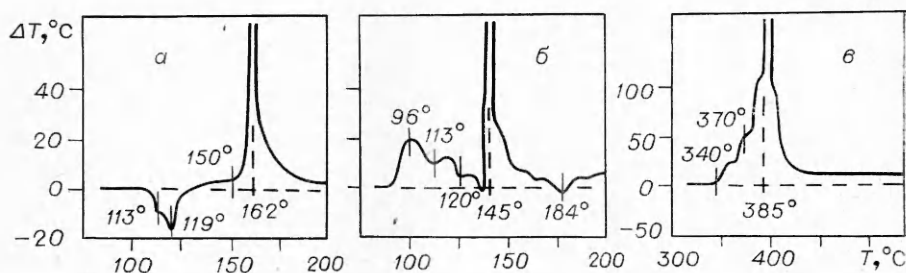


Рис. 1. Термограммы самовоспламенения смесей серы с окислителями. а) сера + KClO_3 ($\omega = 25$ град/мин); б) сера + I_2O_5 ($\omega = 15$ град/мин); в) сера + KClO_4 ($\omega = 5$ град/мин).

относительной плотностью $\delta \approx 0,5$ помещались в кварцевую пробирку внутренним диаметром 4 мм. Эталонем служила окись алюминия. Вся измерительная ячейка вместе с печью программированного нагрева располагалась в герметичной камере объемом 40 л. С целью определения пределов самовоспламенения и горения по давлению ряд экспериментов проводился при пониженных давлениях. Скорость нагрева изменялась в пределах 5—25 град/мин. Процесс самовоспламенения изучался также визуально с помощью микроскопа с нагревательным столиком. При этом на тонкую прессованную таблетку окислителя помещался кусочек серы.

Обработка температурных кривых (см. рис. 2) проводилась аналогично работе [8], что позволило определить кроме температуры самовоспламенения T_0 саморазогрев ΔT и максимальную температуру горения $T_{\max} = T_0 + \Delta T_{\max}$, а также длительности фронта воспламенения t_f , саморазогрева t_p и стационарного участка кривой. Пространственное местоположение вспышки определялось путем изменения координаты спая термопары. За координату вспышки принималось, согласно [8], сечение, в котором ΔT максимальна, а длительность фронта минимальна. Установка спая термопары на фиксированном расстоянии от места вспышки позволяла оценить линейную скорость горения по величине стационарного участка кривой рис. 2 [8].

Типичные термограммы самовоспламенения двойных смесей приведены на рис. 1. Сера начинает интенсивно взаимодействовать с KClO_3 и I_2O_5 после перехода в жидкое состояние и растекания по поверхности окислителя. Температуры самовоспламенения этих смесей соответствуют температурам, при которых сера имеет минимальную вязкость и полностью растекается по окислителю (145—160°C). Ярко выраженный эндотермический пик при 113°C на рис. 1, а соответствует плавлению серы [5]. Из термограммы видно, что саморазогрев смеси начинается после плавления серы в процессе растекания ее по порам. При скоростях нагрева до 15 град/мин экзотермическое взаимодействие между компонентами, очевидно, начинается в точке фазового перехода ромбической серы

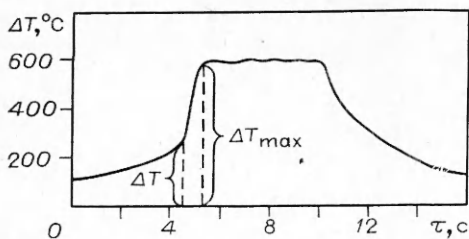


Рис. 2. Температурная кривая воспламенения и горения смеси серы с KClO_4 .

в моноклинную (см. рис. 1, б), т. е. при 95,4°C [5], поскольку экзотермический эффект полиморфного превращения серы, оцененный по отношению площадей пиков [7] для смесей серы с окислителем и с эквивалентным количеством инертного наполнителя (Al_2O_3), почти на порядок меньше. Этот факт, который можно объяснить объемным расширением серы при полиморфном превраще-

Влияние природы окислителя и скорости нагрева на характеристики самовоспламенения в смесях с серой при $p = 1$ ата

Окислитель	Температура разложения окислителя, °С	Скорость нагрева, град/мин	Температура самовоспламенения, °С	Саморазогрев, °С	Длительность участка саморазогрева, с	Максимальная температура горения, °С	Линейная скорость горения, мм/с
KClO ₃	—	5	150±1	90±1	1,91	>1400	30
	400	15	158±1	92±1	2,03		48
	[6]	25	162±1	105±1	2,18		60
KClO ₄	530	5	385±5	205±5	186	980±15	0,8
	619	15	390±5	215±5	129	990±15	0,9
	[9]	25	395±5	215±5	124	1015±15	1,2
I ₂ O ₅	—	5	145±1	84±1	0,12	395±5	1,8
	360	15	145±1	90±1	0,11	405±5	1,8
	[10]	25	147±1	89±1	0,11	415±5	1,9

нии, согласуется с точкой зрения на роль фазовых переходов при взаимодействии компонентов пиросоставов, изложенной в [6].

Предшествующий самовоспламенению смеси серы с йодноватым ангидридом (см. рис. 1, б) эндотермический эффект наблюдается и для чистого окислителя при температурах 102—140°С и, по-видимому, связан с незначительным разложением окислителя. В смесях с KClO₄ при плавлении серы полного растекания не происходит, сера находится в виде отдельных капель до температуры 160°С. В интервале температур 160—300°С вязкость серы резко возрастает в связи с изменением ее внутренней структуры. Максимально вязкой, почти резиноподобной (вязкость почти в 10⁴ раз больше, чем при 160°С) сера становится при 190°С, затем ее вязкость начинает уменьшаться и при $T > 300$ °С она вновь становится легкотекучей [5]. Визуально наблюдаемое полное растекание серы по поверхности KClO₄ происходит при 340—370°С, что соответствует началу реакции между компонентами (см. рис. 1, в). В процессе реакции между расплавом серы и KClO₄ окислитель частично растворяется в жидкой сере с выделением газов. При этом, по-видимому, на границе раздела между компонентами образуется промежуточный расплав сложного состава. Длительный саморазогрев на термограмме рис. 1, в соответствует реакции в расплаве, в ходе которой значительное количество компонентов успевает прореагировать еще до воспламенения.

Основные характеристики процессов самовоспламенения, усредненные из 3—5 опытов, приведены в таблице, откуда видно, что температуры самовоспламенения изученных смесей в 1,5—2,5 раза ниже температур разложения соответствующих окислителей. Значения температур самовоспламенения для смесей с KClO₃ и KClO₄, определенные в настоящей работе, оказались значительно ниже значений, приведенных в [6] (220 и 440°С соответственно), которые определялись, по-видимому, по задержкам воспламенения, т. е. в условиях высоких скоростей нагрева. С увеличением скорости нагрева температура самовоспламенения обычно возрастает, что наблюдалось и в описанных опытах.

Минимальное давление, при котором первичная вспышка переходит в горение, для смесей с KClO₃ равно 400 мм рт. ст., а для смесей с KClO₄ — 570 мм рт. ст. Смеси с I₂O₅ воспламеняются и горят даже при $p < 0,5$ мм рт. ст., причем в отличие от смесей с KClO₃ и KClO₄ температура самовоспламенения их снижается до 128—135°С с уменьшением давления до 1 мм рт. ст.

Таким образом, в двойных смесях серы с данными окислителями к самовоспламенению приводит экзотермическая реакция расплава серы с твердым окислителем при растекании его по поверхности окислителя. Высокую чувствительность содержащих серу пиросоставов к тепловым и механическим воздействиям [6], по нашему мнению, можно объяснить именно легкоплавкостью и высокой текучестью серы.

Поступила в редакцию
9/II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. М., Наука, 1975.
2. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6, 945.
3. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов и др. ФГВ, 1978, 14, 5.
4. Г. В. Иванов, А. М. Викторенко и др. ФГВ, 1979, 15, 2.
5. В. В. Некрасов. Основы общей химии. Т. I. М., Химия, 1973.
6. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М., Машиностроение, 1964.
7. Г. О. Пилоян. Введение в теорию термического анализа. М., Наука, 1964.
8. А. В. Николаев, А. Н. Михеев, Ф. Я. Гимельштейн. ФГВ, 1978, 14, 3.
9. В. М. Мальцев, М. И. Мальцев, Л. Я. Кашпоров. Основные характеристики горения. М., Химия, 1977.
10. F. Solymosi. Thermal. Anal. Proc. 4-th Int. Conf. Thermal. Anal., Budapest, 1974, vol. 1. Budapest, 1975, 433—444.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О СФЕРИЧЕСКОЙ ДЕФЛАГРАЦИИ ДЛЯ БОЛЬШИХ СКОРОСТЕЙ ГОРЕНИЯ

В. А. Горев, С. Н. Мирошников, Я. К. Трошин
(Москва)

Решается задача о сферической дефлаграции в газовой смеси для режимов горения, когда видимая скорость пламени постоянна и лежит в интервале от скорости звука в исходной газовой смеси до скорости детонации Чемпепа — Жуге. Впереди фронта пламени движется ударный фронт, скорость которого также постоянна, но больше, чем у пламени. На фронте пламени должны выполняться законы сохранения энергии, импульса и массы [1]

$$\pi = \kappa - \sigma + q \cdot 1/h_2 M^2; \quad (1)$$

$$\pi = 1 + \gamma \cdot \varepsilon^2 / h_2 \cdot (1 - \sigma); \quad (2)$$

$$\varepsilon = \beta / \sigma; \quad (3)$$

$$\varepsilon^2 = h_3 / \sigma^2. \quad (3a)$$

Выражение (1) есть уравнение Гюгоньо, (2) — уравнение прямой Михельсона, (3) и (3a) — выражения закона сохранения массы; (3) применяется в режимах до дефлаграции Чемпена — Жуге, (3a) — после.

Для описания состояния газа в работе используются следующие обозначения: p — давление; V — удельный объем; $\rho = 1/V$ — плотность; S — скорость горения по частицам; Q — тепловой эффект реакции; R_1 и \dot{R}_1 — радиус и скорость ударного фронта; a — скорость звука; u — скорость газа; γ — показатель изэнтропы; индекс 0 везде относится к газу перед ударной волной, 1 — после, 2 — непосредственно перед фронтом