

приведем результаты расчета основных характеристик волны горения в монодисперсной системе гексан — кислород при $p = 5 \cdot 10^6$ Н/м², $T_n = 400$ К и следующих значениях физико-химических констант: $N = 4,8 \cdot 10^{10}$ м⁻³, радиус пузырька $r = 10^{-4}$ м, $m_n = 0,2$, $S = 6 \cdot 10^3$ м⁻¹, $q_T = 4,2 \cdot 10^4$ кДж/кг, $E = 1,26 \cdot 10^5$ кДж/кмоль, $z_T = 4 \cdot 10^{12}$ кг/(м³ · с), $c_1 = 3,4$ кДж/(кг · град), $c_2 = 1,7$ кДж/(кг · град), $q_n = 3,2 \cdot 10^2$ кДж/кмоль, $z_n = 2,6 \cdot 10^9$ Н/м², $\rho_2^0 = 550$ кг/м³, $\rho_{1n} = 17,7$ кг/м³, $\lambda = 2,1 \cdot 10^{-3}$ кДж/(м · с · град), $\alpha = 4,2 \times 10^{-3}$ кДж/(м² · с · град), $\delta = 0,08$, $Se = 6 \cdot 10^{-3}$. Рассчитано по (17) значение скорости распространения волны горения составляет $u_r = 1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с².

Структура волны, определяемая протяженностью характерных зон и значениями температур фаз на их границах, характеризуется следующими данными: температура воспламенения $T_{1*} = 472$ К, максимальная температура $T_{1m} = 3980$ К, конечная температура $T_k = 687$ К, температура жидкости в зоне реакции $T_{2*} = 520$ К, ширина зоны прогрева $l_{пр} = 4,6l \approx 2 \cdot 10^{-2}$ м, химической реакции $l_* = \frac{c_1 \rho_{1n} u_r R T_{1*}^2}{q_T z_T m_n E} \exp(E/RT_{1*}) \approx 2 \cdot 10^{-3}$ м, тепловой релаксации $l_{рел} = 4,6c_1 \rho_{1n} u_r / \alpha S \approx 1,4 \cdot 10^{-2}$ м. Как видно, линейные размеры значительно превосходят масштаб неоднородности системы (диаметр пузырька), что оправдывает принятое в работе представление фаз в виде взаимопроникающих континуумов.

Поступила в редакцию
20/XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вольфкович, А. П. Егоров, Д. А. Эпштейн. Общая химическая технология. М.—Л., Химия, 1952.
2. Р. И. Нигматулин. Основы механики гетерогенных сред. М., Наука, 1978.
3. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 1.
4. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД РЕГИСТРАЦИИ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОГО РЕЖИМА ГОРЕНИЯ

Е. В. Леваков, С. А. Пелесков, В. П. Сорокин
(Москва)

В работах [1, 2] теоретически рассмотрено распространение фронта экзотермической реакции в конденсированной среде, показано, что при определенных соотношениях теплофизических и кинетических параметров системы фронт распространяется в автоколебательном режиме. Последний характеризуется периодическими пульсациями температуры во фронте горения и скорости распространения фронта.

Фотооптическая регистрация автоколебательного режима горения, применяемая в экспериментах, является единственным методом [3] и имеет существенные недостатки: фиксируется режим горения только на поверхности образца и регистрация возможна лишь в оптически прозрачных средах. В данной работе предлагается термоэлектрический метод регистрации пульсаций температуры во фронте при автоколебательном режиме горения.

² Близкие к этой величине значения скорости горения характерны и для других гетерогенных систем, например для металлических порошков, горящих в атмосфере газообразного окислителя [4].

Отработка метода производилась на смесях молибдена с бором различного состава, которые готовились из порошков молибдена (ТУ48-19-105-73) и бора (ТУ6-02-585-70) перемешиванием в шаровой мельнице в среде аргона. Полученную смесь запрессовывали последовательными порциями в металлическую или кварцевую трубку с внутренним диаметром 20 и внешним 30 мм. Высота каждой прессовки составляла не более половины диаметра. Схематически образец показан на рис. 1.

В качестве термоэлектродов использовались тонкие (диаметром 0,1—0,3 мм) проволочки из разных материалов, запрессованные вдоль оси образца. Изучены термоэлектроды из меди, копеля, хромеля, нихрома, константана, алюмеля, платины, сплавов вольфрама с 5 и 20% рения. Термоток регистрировался шлейфовым осциллографом К-109. Полоса частот используемых гальванометров в 5—10 раз превышала частоту регистрируемых колебаний тока. По полученным осциллограммам изменения тока определялись скорость горения, частота пульсаций и средняя величина отклонения линии записи от нулевого положения, которая пропорциональна току в измерительной цепи.

Сущность предлагаемого метода заключается в следующем: при горении смеси образуется полустебная термопара со «спаем» в зоне фронта, электродами которой являются продукты горения 7 и термоэлектрод 3 (см. рис. 1). Изменения температуры в зоне контакта термоэлектрода с продуктами горения должны вызывать соответствующие изменения термо-ЭДС такой термопары.

Опыты показали наличие пульсаций тока в измерительной цепи. Типичная осциллограмма приведена на рис. 2. В момент поджига происходит резкое увеличение тока и после некоторого переходного периода устанавливаются регулярные пульсации, продолжающиеся до конца горения образца. После окончания горения пульсации исчезают и происходит плавное и очень медленное уменьшение тока в цепи.

Предполагалось, что кроме изменения термо-ЭДС, пульсации тока могли вызываться и другими причинами, а именно: механическим расслоением продуктов и связанным с этим нарушением контакта термоэлектрода с продуктами реакции; плавлением материала термоэлектрода с последующим периодическим отрывом капель от него; изменением сопротивления в цепи вследствие каких-либо причин; химическим взаимодействием материала термоэлектрода с компонентами смеси; вспышками отдельных частиц или их агрегатов вблизи термоэлектрода.

Для выяснения влияния этих процессов на пульсации тока при горении образца проведен ряд опытов. Рассмотрение полученных данных показало, что частота и форма пульсаций не зависят от материала термоэлектрода, а определяются только составом горящей смеси. Следовательно, возникновение пульсаций нельзя объяснить химическим

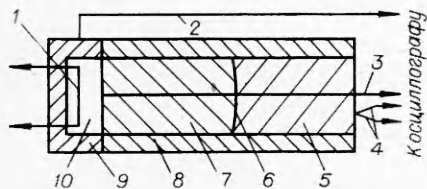


Рис. 1. Образец для изучения режима горения термоэлектрическим методом.

1 — электровоспламенитель; 2 — токо-съемный электрод; 3 — термоэлектрод; 4 — термопара; 5 — исходная смесь; 6 — фронт горения; 7 — продукты горения; 8 — металлическая или кварцевая трубка; 9 — металлический стаканчик для поджигающей смеси; 10 — поджигающая смесь (окись вольфрама с цирку-нием стехиометрического состава).

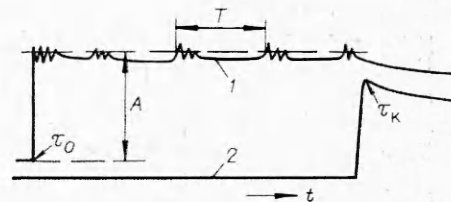


Рис. 2. Осциллограмма пульсаций термотока при горении смеси молибдена с бором.

1 — линия записи тока при горении образца; 2 — линия записи термопары, фиксирующей конец горения; A — средняя величина отклонения (тока); τ_0 — момент загорания основной смеси; τ_k — конец горения; T — период пульсации, t — время.

взаимодействием или плавлением материала электрода (поскольку термоэлектроды из платины и сплавов вольфрама с рением не плавятся в волне горения).

Включение в измерительную цепь постоянной ЭДС вызвало увеличение среднего тока, но абсолютная величина амплитуды пульсаций при этом осталась прежней. Из этого следует, что сопротивление измерительной цепи во время опыта, если и изменяется, то медленно и плавно. Толщина слоя, сгорающего за год пульсацию, для смесей, сильно разбавленных бором ($Mo + 2,5B$; $Mo + 3,5B$), много больше размеров частиц в смеси, и сгорание этого слоя происходит одновременно по всему сечению образца. Следовательно, вспышки частиц вблизи термоэлектрода не могут быть причиной пульсаций.

Установлено также, что средняя величина тока в измерительной цепи определяется материалом термоэлектрода. Причем знак тока (знак отклонения линии записи) во всех случаях совпадал со знаком ЭДС данного материала относительно платины. Для материалов с меньшим коэффициентом термо-ЭДС наблюдалась и меньшая величина среднего тока (за исключением термоэлектродов из нихрома и хромеля). Для ряда материалов (копель, константан, алюмель, манганин, хромель) наблюдалось количественное соответствие между величиной среднего тока и величиной ЭДС при температуре плавления материала электрода. Для остальных материалов такого соответствия не зафиксировано. Это, возможно, связано с тем, что коэффициенты термо-ЭДС взяты для интервала $0-100^{\circ}C$ и не учитывался температурный ход этой зависимости, а также из-за того, что при горении возникают несколько ЭДС, которые определяют величину среднего тока.

Из осциллограммы, приведенной на рис. 2, видно, что непосредственно после сгорания смеси в образце ток плавно уменьшается, не испытывая резких изменений, и, следовательно, процесс, вызывающий появление тока в цепи, не изменяется. С другой стороны, после окончания горения никаких других источников тока в образце, кроме ЭДС, быть не может. Поэтому и в процессе горения ток в цепи вызван последними. ЭДС возникают в зонах контакта разнородных материалов. Места их возникновения показаны на рис. 3.

Очевидно, что ЭДС E_1 , E_2 и E_3 (рис. 3) во время опыта могут изменяться только медленно и плавно; E_4 исключаются при сжигании смеси в кварцевой оболочке, но пульсации тока в этих опытах также возникали. Таким образом, пульсации тока могут быть связаны только с изменениями ЭДС E_5 , которые вызываются пульсациями температуры при последовательном прохождении стадий прогрева, сгорания и последующего охлаждения слоя смеси в автоколебательном режиме распространения фронта.

Процессы, происходящие во время нестационарного сгорания прогретого слоя и приводящие к пульсациям тока, довольно сложны. Вспышка прогретого слоя сопровождается повышением температуры и одновременным образованием продуктов реакции, что приводит к увеличению ЭДС в месте контакта продуктов реакции с термоэлектродом. Термоток к тому же может зависеть от изменения электросопротивле-

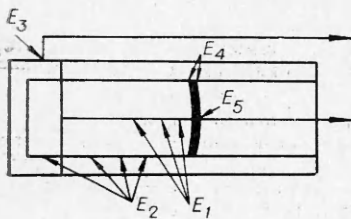


Рис. 3. Схема мест возникновения термоэлектродвижущей силы при горении смеси. ЭДС: E_1 — между термоэлектродом и продуктами горения за фронтом, E_2 — между продуктами горения и оболочкой образца за фронтом, E_3 — между токопроводящим электродом и оболочкой, E_4 — между оболочкой и образующимися при сгорании очередного прогретого слоя продуктами горения, E_5 — между термоэлектродом и образующимися при сгорании очередного прогретого слоя продуктами горения.

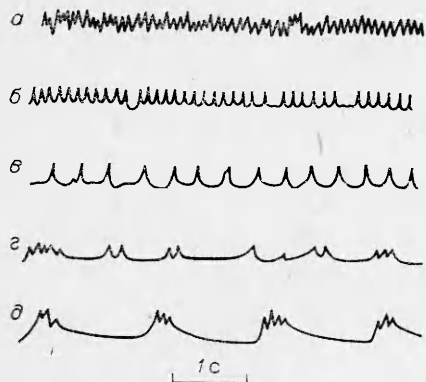


Рис. 4. Осциллограмма пульсаций термотока при горении смесей молибдена с бором разного состава (фронт перемещается слева направо).

а) Mo+B; б) Mo+2B; в) Mo+3B; г) Mo+3,4 B; д) Mo+3,6B.

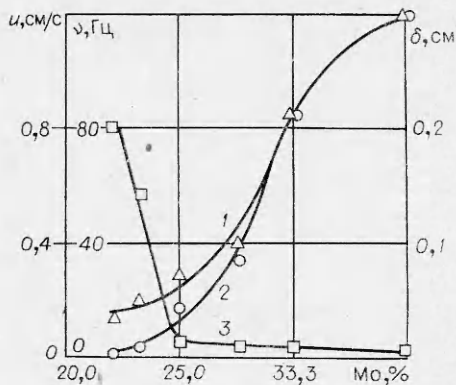


Рис. 5. Зависимость скорости горения (u), частоты пульсаций (v) и размера пульсаций (δ) от атомного содержания молибдена в смеси.

1 — скорость горения; 2 — частота пульсаций; 3 — размер пульсаций.

ния в этом слое. Но, как показано выше, пульсирующего изменения сопротивления измерительной цепи при горении не происходит. Следовательно, пульсации тока обусловлены изменениями ЭДС при образовании продуктов реакции и изменением их температуры во время нестационарного сгорания прогретого слоя.

Данный метод сравнивался с фотооптическим. При этом термоэлектрод располагался на поверхности смеси, и в зоне расположения электрода регистрировался автоколебательный режим горения фоторегистратором ФР-14. Средняя частота пульсаций, полученная обоими методами, была одинаковой. Анализ данных, полученных предлагаемым методом, позволяет провести сравнение с результатами теоретического рассмотрения автоколебательного режима горения [1, 2, 4].

На рис. 4 приведено несколько осциллограмм с разным соотношением компонентов. Видно, что по мере разбавления смеси бором (уменьшение температуры горения) увеличивается период колебаний, они становятся все более релаксационными, структура колебаний при этом усложняется. С увеличением периода колебаний увеличивается в основном время депрессии, время сгорания прогретого слоя тоже растет, но гораздо медленнее. При достаточно низкой температуре горения появляются релаксационные колебания, когда на одном периоде происходит несколько всплесков температуры, т. е. сгорание прогретого слоя происходит существенно нестационарно. Такая связь структуры пульсаций с температурой горения предсказана теорией [1, 2]. Вид одиночной пульсации также соответствует теоретическому. После депрессии происходит резкий всплеск температуры, вызванный сгоранием прогретого слоя, а затем медленный спад вследствие теплоотвода в зону прогрева и в продукты горения.

На рис. 5 приведены зависимости скорости горения, частоты пульсаций и размера пульсации (расстояния, на которое перемещается фронт горения за одну пульсацию) для смесей разного состава. Видно, что размер пульсации уменьшается с увеличением скорости и, следовательно, температуры горения очень резко, что качественно согласуется с выводами теории [4]. Для количественного сравнения необходимо знать температуру горения смесей.

Предлагаемый метод регистрации параметров автоколебательного режима горения по сравнению с фотооптическим имеет следующие

преимущества: позволяет регистрировать процесс горения в непрозрачных оболочках; обладает лучшим пространственным разрешением; дает возможность измерять параметры в любой точке по сечению образца; обладает большей информативностью, так как позволяет следить за динамикой и структурой пульсаций; сравнительно прост по аппаратурному оформлению.

Поступила в редакцию
25/III 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1974, 7, 1, 19.
2. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1973, 9, 5, 613.
3. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4, 892.
4. В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. ПМТФ, 1974, 6, 107.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ГОРЕНИЯ β -АЗИДОЭТАНОЛА

*С. П. Канахин, М. С. Кожух, А. Н. Кулагин,
Н. П. Токарев
(Москва)*

Систематическое изучение горения органических азидов начато сравнительно недавно [1]. Для некоторых веществ этого класса исследованы предельные условия горения [2, 3]. При этом получены величины критического диаметра и скорости горения на пределе распространения пламени в зависимости от давления при одной температуре в трубках двух-трех диаметров. Для всех изученных соединений, как и у нитроглицерина [4], между областями нормального и турбулентного режимов горения имеется интервал давлений, в котором горение не распространяется.

Цель настоящей работы — исследование предельных условий горения β -азидоэтанола, включающее измерение критических (предельных) значений скорости, диаметра образца и максимальной температуры горения в зависимости от давления и начальной температуры вещества.

Азидоэтанол получался азидированием этиленхлоргидрина в водной среде [5] с последующей перегонкой полученного продукта под вакуумом ($p = 30$ гПа, $T_{\text{кип}} = 344$ К). Вещество идентифицировалось по показателю преломления $n_D^{20} = 1,4610$. Опыты при давлениях ниже атмосферного проводились в вакуумной установке, а при повышенных давлениях — в приборе постоянного давления ППД-300. Азидоэтанол сжигался в термостатируемых ячейках из молибденового стекла. Они представляли собой цилиндрическую или коническую (сужающуюся или расширяющуюся книзу) трубку, окруженную рубашкой, через которую во время опыта прокачивался теплоноситель заданной температуры.

Применение сужающихся книзу конических трубок, погруженных в воду, для определения критического диаметра нормального горения $d_{\text{кр}}$ традиционно. В области $d_{\text{кр}} < 1,5$ мм использовались тонкостенные $\delta_{\text{ст}} \approx 0,2$ мм конуса, помещенные в воду. Диаметр затухания образца в этом случае измерялся с помощью микроскопа. Критический диаметр возмущенного горения определялся в конических трубках, расширяющихся книзу, так как общепринятая методика [4] определения верхне-