

Рис. 3. Влияние $\alpha = 1,0$ (1, 3, 5, 7), $\alpha = 3,2$ (2, 4, 6, 8) на чувствительность пламени к внешнему воздействию.
 f_M , Гц: а — 200, б — 1000. f_B , Гц: 1 — 415, 2 — 390, 3 — 610, 4 — 575, 5 — 208, 6 — 203, 7 — 415, 8 — 390.

На рис. 3 представлены уровни возмущений давления на резонансных частотах при воздействии на фронт пламени с частотой, более высокой по отношению к той, на которой регистрируется сигнал (рис. 3, а), и низкой (рис. 3, б), при различных значениях α . Видно, что с ростом α чувствительность горения к внешнему воздействию уменьшилась.

В проведенных экспериментах уровень пульсаций давления, генерируемых пламенем, составлял единицы паскалей. В реальных топочных устройствах уровни шумов на несколько порядков выше, поэтому обнаруженные эффекты могут проявляться в результате самовоздействия акустического шума, генерируемого пламенем, на процесс горения.

Автор благодарит В. Р. Кузнецова за полезное обсуждение работы, способствовавшее ее улучшению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патнэм А., Фолкнер Л. *Аэрокосмическая техника*, 1985, 3, 7.
2. Ballal D. R. *AIAA J.*, 1986, 24, 7.
3. Лукачев С. В., Матвеев С. Г. *Изв. вузов. Авиационная техника*, 1988, 2.
4. Власов Е. В., Гиневский А. С. Когерентные структуры в турбулентных струях п следов // *Итоги науки и техники/ВИНИТИ. Сер. МЖГ*, 1986, 20.

г. Москва

Поступила в редакцию 28/II 1989,
 после доработки — 29/I 1990

УДК 662.581

А. Н. ЛЕОНОВ, М. Б. ИСМАИЛОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НАТРИЯ С КИСЛОРОД-, ХЛОР- И СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Металлотермические процессы широко применяются во внепечной металлургии [1—3], пиротехнике [4—6], получении материалов методом СВС [7—9] и других отраслях техники, в связи с чем велик интерес к их исследованию. Однако такие процессы изучены слабо вследствие известных экспериментальных трудностей исследования реакций с участием конденсированных продуктов.

Взаимодействие азиды натрия с оксидами, хлоридами, сульфидами на практике имеет место при горении азотгенерирующих пиросоставов [5, 10, 11], известно горение смесей азиды натрия и металлов с образованием нитридов [12, 13]. В то же время смеси азиды натрия с окислителями представляют собой модельные системы, удобные для изуче-

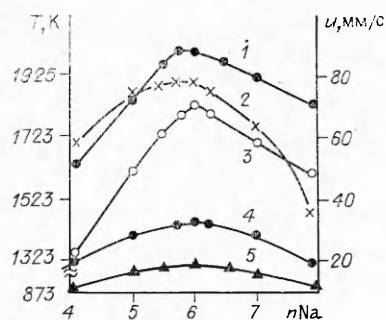


Рис. 1. Зависимость температуры (2, 4, 5) и скорости горения (1, 3) от содержания натрия в смесях $C_2Cl_6 + nNa$ (1, 2), $C_6Cl_6 + nNa$ (3, 4), $CdS + nNa$ (5).

ния металлотермических реакций. К их достоинствам можно отнести невысокую температуру горения, отсутствие оксидной пленки на чрезвычайно мелких частицах выделяющегося в зоне прогрева натрия. Азот, как правило, участия в реакциях не принимает.

Цель настоящей работы — экспериментальное изучение закономерностей взаимодействия натрия с кислород-, хлор- и серусодержащими окислителями в волне горения при различных соотношениях реагентов. Исследовались следующие окислители: оксиды кремния, железа (III), ванадия, молибдена, вольфрама, титана, гексахлорбензол, гексахлорэтан, сульфид кадмия. В качестве источника натрия использовали азид натрия. Реагенты имели марку ХЧ и дисперсность 15—40 мкм.

Смеси азиды натрия с сульфидом кадмия, гексахлорбензолом, гексахлорэтаном, оксидами кремния, железа, титана, а также забалластированную оксидом алюминия смесь азиды с оксидом ванадия прессовали под давлением $p = 200$ МПа в образцы диаметром 8 и длиной 25 мм. Порошкообразные насыпной плотности смеси азиды натрия с оксидами ванадия, молибдена и вольфрама помещали в кварцевые пробирки диаметром 15 и длиной 50 мм (прессованные образцы данных составов могут взрываться). Все образцы сжигали в среде азота при $p = 0,1$ МПа. Температуру горения T измеряли платина-платинородиевой термопарой, помещенной в середину образца, скорость горения u — методом перегорающих проволочек. Для определения T медленногорящих составов ($u < 10$ мм/с) использовали термопару диаметром 100 мкм, а быстрогорящих ($u > 10$ мм/с) — диаметром 20 мкм. Сравнительные эксперименты показали, что систематическая ошибка измерений не превышает 2%. Разброс экспериментальных данных при измерении температуры составил $\pm 4\%$, скорости горения — $\pm 6\%$. Газообразные продукты сгорания анализировались хроматографически, конденсированные — методом качественного рентгенофазового анализа (РФА). Результаты экспериментов приведены на рис. 1—5.

Эксперименты с оксидами и сульфидом показали, что выделяющийся при горении газ содержит 97—98% азота и 2—3% водорода (по

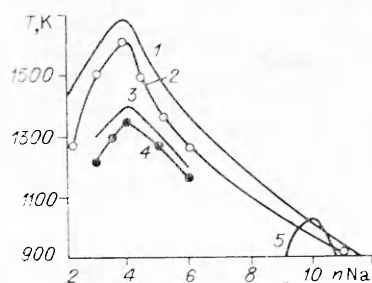


Рис. 2. Зависимость $T(nNa)$ в смеси $V_2O_5 + nNa$.

1 — расчет для реакции (12); 2 — эксперимент; 3 — расчет для реакции (12) с добавкой 50% Al_2O_3 (по массе); 4 — эксперимент с добавкой 50% Al_2O_3 ; 5 — расчет для реакции (6).

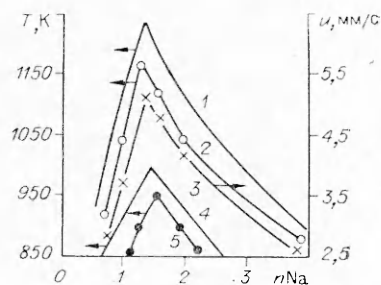


Рис. 3. Влияние nNa на T и u в смесях $SiO_2 + nNa$ (1—3) и $TiO_2 + nNa$ (4, 5).

1 — расчет для реакции (10); 2, 3, 5 — эксперимент; 4 — расчет для реакции (15).

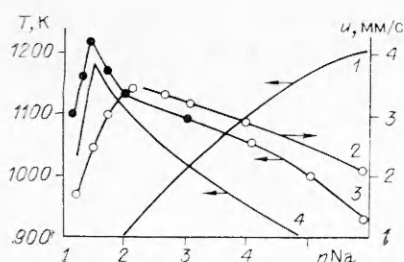


Рис. 4. Зависимость T и u от $n\text{Na}$ в смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + n\text{Na}$.
1 — расчет для реакции (5); 2, 3 — эксперимент; 4 — расчет для реакции (11).

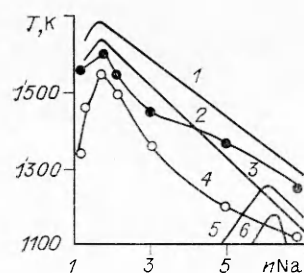
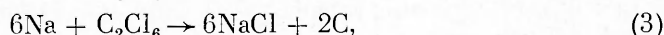
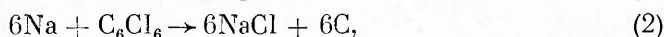
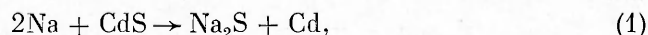


Рис. 5. Влияние $n\text{Na}$ на T в смесях $\text{MoO}_3 + n\text{Na}$ (1, 2, 5) и $\text{WO}_3 + n\text{Na}$ (3, 4, 6).
1, 3, 5, 6 — расчет для реакций (13), (14), (7) и (8) соответственно; 2, 4 — эксперимент.

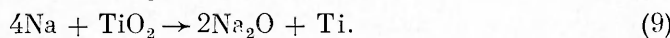
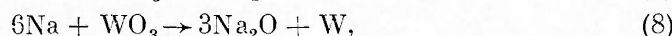
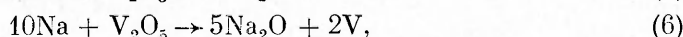
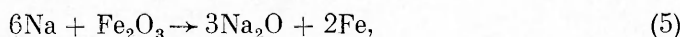
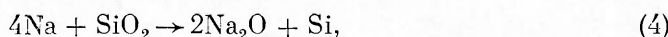
объему), оксиды азота и серы отсутствуют, количество выделившегося азота соответствует расчетному. Следовательно, горение азидов натрия с изучаемыми оксидами и сульфидом целиком определяется натрийтермическим восстановлением. Наличие в продуктах сгорания молекулярного водорода обусловлено примесями воды и гидроксида натрия в исходном азиде. Отметим, что при горении гексахлорбензола и гексахлорэтана имеет место значительное недогорание (расчет дает температуру горения на 200—300 К выше, чем эксперимент, наблюдается резкий запах хлора, на стенках реактора образуется слой натрия, дающий вспышку при взаимодействии с водой). Причина недогорания, по-видимому, заключается в том, что реагирующие вещества (натрий и гексахлорбензол или гексахлорэтан) находятся в газовой фазе и разбавлены азотом.

Из рис. 1 следует, что экспериментальные температурные кривые для смесей азидов натрия с сульфидом кадмия, гексахлорбензолом или гексахлорэтаном имеют максимум при стехиометрии реакций полного восстановления



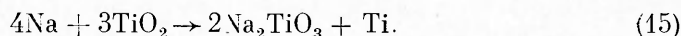
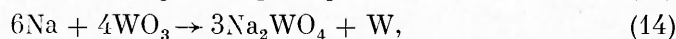
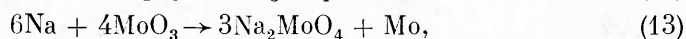
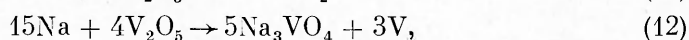
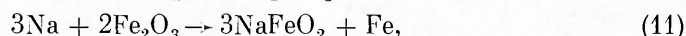
что свидетельствует о протекании в волне горения именно этих реакций. Результаты РФА подтверждают данный состав продуктов сгорания. Кроме того, из рис. 1 видно, что положение максимумов T практически совпадает с положением максимумов u . Это говорит об определяющем влиянии температуры на скорость горения для реакций (2) и (3).

Совершенно иные выводы можно сделать при рассмотрении экспериментальных данных о горении смесей азидов натрия с оксидами (см. рис. 2—5). Экспериментальные кривые существенно отличаются от рассчитанных для реакций полного восстановления как по температурам, так и по положению температурных максимумов:



Данные РФА также свидетельствуют, что при любых соотношениях восстановителя и окислителя полностью оксиды в условиях горения не восстанавливаются, в продуктах сгорания содержатся сложные оксиды: силикаты, ферраты, ванадаты, молибдаты, вольфраматы, титанаты.

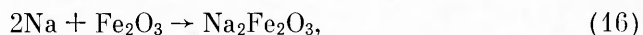
На основании хода экспериментальных температурных кривых и данных РФА можно записать реакции образования сложных натриевых оксидов следующим образом:



Для проверки корректности экспериментов с оксидами ванадия, молибдена и вольфрама, проведенных на образцах насыпной плотности, экспериментально изучено горение образцов, спрессованных из смеси азиды натрия с оксидом ванадия, забалластированной на 50 % оксидом алюминия дисперсностью 50—100 мкм. Полученные данные (см рис. 2) показывают, что экспериментальная температурная кривая для спрессованных образцов мало отличается от рассчитанной для реакции (12) и по положению максимума соответствует экспериментальной кривой для насыпных образцов. Этот факт позволяет считать эксперименты с насыпными образцами достаточно корректными.

Данные рис. 3 свидетельствуют, что при горении оксида кремния максимумы температуры и скорости горения отмечаются при мольном соотношении $\text{Na} : \text{SiO}_2 = 4 : 3$, стехиометрическом — для реакции (10). Термодинамический расчет показывает, что данная реакция наиболее вероятна и наиболее экзотермическая. Результаты РФА подтверждают наличие метасиликата натрия в шлаке при всех соотношениях реагентов. Полученные данные позволяют сделать вывод: 1) в исследованном интервале соотношений натрия и оксида кремния имеет место реакция (10); 2) определяющее влияние на скорость имеет температура горения.

На рис. 4 видно, что максимум T оксида железа наблюдается при $\text{Na} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 : 2$, стехиометрическом — для реакции (11). По результатам РФА продуктами горения при данном соотношении реагентов являются феррат натрия и металлическое железо. Из рис. 4 также следует, что максимум скорости горения оксида железа имеет место при $\text{Na} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2 : 1$. Такое соотношение — это стехиометрия восстановления трехвалентного железа до двухвалентного. Брутто-реакция, определяющая скорость горения, может быть записана следующим образом:



т. е. волна горения оксида железа включает быструю и сильноэкзотермическую стадию присоединения натрия и относительно медленную и малоэкзотермическую стадию догорания. Скорость горения определяется первой стадией, тогда как температура устанавливается после прохождения стадии догорания.

Таким образом, в результате экспериментального изучения взаимодействия азота натрия с сульфидом кадмия, гексахлорбензолом, гексахлорэтаном, оксидами кремния, железа (III), ванадия, молибдена, вольфрама и титана в режиме горения установлено, что хлор и серусодержащие окислители восстанавливаются полностью вследствие неспособности к образованию прочных промежуточных соединений. Все изученные оксиды при горении образуют сложные натриевые оксиды, полного восстановления не происходит при любом содержании восстановителя.

Показано, что горение оксида кремния отличается от горения оксида железа тем, что максимум температуры горения наблюдается при том же соотношении реагентов, что и максимум скорости, а метасиликат натрия содержится в продуктах сгорания при всех соотношениях реа-

гентов. Первое отличие объясняется тем, что кремний не образует, как железо, устойчивых низших оксидов. Второе отличие объясняется чрезвычайно высокой термодинамической устойчивостью и прочностью метасиликата натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лякишев Н. П. Аллюминотермия.— М.: Металлургия, 1978.
2. Самсонов Г. В., Перминов В. П. Магниотермия.— М.: Металлургия, 1971.
3. Ситтинг М. Натрий, его производство, свойства и применение.— М.: Госатомиздат, 1961.
4. Goetz G. Pat. 4062708, USA, 1977.
5. Valentin D. Pat. 3996079, USA, 1976.
6. Шидловский А. А. Основы пиротехники.— М.: Машиностроение, 1973.
7. Мержанов А. Г. // Физическая химия, современные проблемы.— М.: Химия, 1983.
8. Боровинская И. П., Новиков Н. П. // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка, 1975.
9. Певзнер Р. Л. Термитовые огнеупоры.— М.: Промстройиздат, 1951.
10. Lundstrom N. Pat. 03865660, USA, 1975.
11. Kirchoff G. Pat. 04203787, USA, 1980.
12. Косолапов В. Т., Левашов А. Ф., Марков Ю. М. и др. // Тугоплавкие нитриды.— Киев, 1983.
13. Косолапов В. Т., Шмельков В. В., Левашов А. Ф. и др. // Вторая Всесоюз. конф. по технологическому горению.— Черноголовка, 1978.

г. Алма-Ата

*Поступила в редакцию 20/II 1989,
после доработки — 11/XII 1989*

УДК 536.46 + 621.386

**Е. Н. БЕЛЯЕВ, П. Г. БЕРЕЖКО, В. А. ГОЛУБЕВ, В. В. ОСТРОВСКИЙ,
В. Ф. ПРОСКУДИН**

УСТАНОВКА ИМПУЛЬСНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ПРОСВЕЧИВАНИЯ ГОРЯЩИХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

Импульсная рентгенография, позволяющая получать мгновенные снимки исследуемых объектов, дает широкие возможности для изучения самых различных меняющихся во времени процессов. Так, например, в [1] описан импульсный рентгеновский аппарат для изучения движущихся биологических объектов. Известны и другие области применения импульсной рентгенографии с использованием оригинальных импульсных рентгеновских аппаратов [2—4], в частности импульсное рентгеновское просвечивание горящего пиротехнического состава (ПТС) [4].

Весьма перспективно использование импульсной рентгенографии для исследования процессов горения ПТС. Химические превращения в зоне фронта горения ПТС обычно резко изменяют плотность образца в этой зоне, что в большинстве случаев легко просматривается импульсным рентгеновским просвечиванием. По сравнению с традиционными методами изучения распространения волны горения в образце из ПТС такой способ не требует вводить в образец какой-либо зонд, датчик или световод, искажающий в той или иной степени естественный ход процесса горения. Причем для любого заданного момента можно получить информацию о положении фронта горения, его конфигурации, форме конденсированных (обычно расплавленных) частиц продуктов реакции, вылетающих из зоны фронта горения (если горение сопровождается образованием именно таких продуктов), а также о состоянии еще не сгоревшей части образца (возможное появление трещин, каверн и т. п.).

© 1990 Беляев Е. Н., Бережко П. Г., Голубев В. А., Островский В. В., Проскудин В. Ф.