

ЛИТЕРАТУРА

1. Полак Л.С., Овсянников А.А., Оловецкий Д.И. и др. Теоретическая и прикладная плазмохимия. — М.: Наука, 1975.
2. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. — М.: Наука, 1984.
3. Light C.C. The effect of vibrational excitation on the reaction of O (3P) with H₂ and the distribution of vibrational energy in the product OH // J. Chem. Phys. — 1978. — 68, N 6. — P. 2831.
4. Ravishankara A.R., Wine P.H., Langford O.A. Absolute rate constant for the reaction OH(V = 0) + O₃ → HO₂ + O₂ over the temperature range 238—257 K // Ibid. — 1979. — 10, N 2. — P. 984.
5. Ramakrishna M., Babu S.V. Steady state dissociation of shock heated HF, HCl and CO in excess Ar // Ibid. — 1978. — 68, N 1. — P. 163.
6. Jaffe R.L. Rate constants for chemical reactions in high temperature non-equilibrium air // AIAA Paper. — 1985. — N 85—1038.
7. Brown R.O. A theoretical study of vibrationally induced reactions in combustion processes // Combust. Flame. — 1985. — 62, N 1. — P. 1.
8. Химия горения / Под ред. У. Гардинера. — М.: Мир, 1988.
9. Dougherty E. P., Rabitz H. Computational kinetics and sensitivity analysis of hydrogen-oxygen combustion // J. Chem. Phys. — 1980. — 72, N 12. — P. 6511.
10. Даутов Н.Г., Старик А.М. К вопросу о выборе кинетической схемы при описании детонации в смеси H₂ + воздух за ударными волнами // ТВТ. — 1993. — 31, № 2. — С. 292.
11. Егоров Б.В., Маркачев Ю.Е. Роль колебательной кинетики в сверхзвуковых течениях продуктов сгорания водорода в воздухе. — М., 1990. — (Препр. ЦАГИ, № 18.)
12. Васильев В.М., Куликов С.В., Скребков О.В. О расчете химического и колебательно-неравновесного течения многокомпонентного газа через сопло // ПМТФ. — 1977. — № 4. — С. 13.
13. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. — М.: Наука, 1980.
14. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. — М.: Наука, 1982.
15. Бирюков А.С. Кинетика физических процессов в газодинамических лазерах // Тр. ФИАН. — 1975. — Т. 83. — С. 13.
16. Гурвич Л.В., Хачкурзов Г.А., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. — М.: Изд-во АН СССР, 1978. — Т. 1.
17. Левин В.А., Старик А.М. О некоторых методах получения инверсной заселенности по колебательным уровням молекулы H₂O // Неравновесные течения газа с физико-химическими превращениями. — М.: Изд-во МГУ, 1980. — С. 4.
18. Старик А.М., Хмелевский А.Н. Кинетика колебательного энергообмена в парах воды // Хим. физика. — 1993. — 12, № 4. — С. 456.
19. Blauer J.A., Nickerson C.R. A Survey of vibrational relaxation rate data for processes important to CO₂-N₂-H₂O infrared plume radiation. AIAA Paper. — 1974. — N 74—536.
20. Зуев А.П., Лосев С.А., Осипов А.И. и др. Колебательно-поступательный обмен энергией при столкновениях трехатомных молекул // Хим. физика. — 1992. — 11, № 1. — С. 4.
21. Молчанов Ю.С., Старик А.М. Анализ кинетики колебательного энергообмена в продуктах сгорания углеводородов в воздухе и в закиси азота при расширении в сверхзвуковых соплах // Тр. ЦИАМ, 1987. — № 1162.
22. Finzi J., Novis F.E., Panfilov V.N. et.al. Vibrational relaxation of water vapor // J. Chem. Phys. — 1977. — 67, N 9. — P. 4053.
23. Zitter P.F., Masturzo D.E. Vibrational relaxation H₂O from 295 to 1020 K // Ibid. — 1989. — 90, N 2. — P. 977.

111250, г. Москва,
ЦИАМ им. П.И. Баранова

Поступила в редакцию 15/XI 1993

УДК 546

В.А. Горшков, И.И. Саков, В.И. Юхвид

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ И СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ FeO — Al

Определены максимальные температуры горения системы FeO—Al под давлением газа термоэлектрическим методом с использованием различных вариантов защиты термопар. Показана возможность использования данной методики для изучения процессов горения высокоэкзотермических жидкофазных систем.

Горение высокоэкзотермических плавящихся СВС-систем имеет ряд своих особенностей:

© В.А. Горшков, И.И. Саков, В.И. Юхвид, 1994.

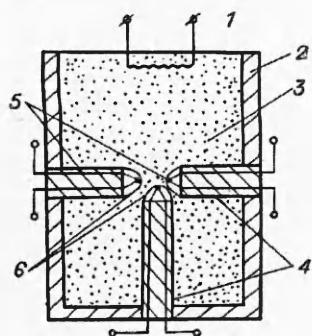


Рис. 1. Схема измерения максимальных температур горения системы FeO—Al; $p_0 = 5$ МПа.
1 — иницирующая спираль; 2 — кварцевый стаканчик; 3 — шихта; 4 — алундовая соломка; 5 — термопара (ВР 5/20); 6 — защитный элемент.

горение сопровождается интенсивным диспергированием реакционной массы, величина которого при атмосферном давлении достигает 100 %;

образование жидкой фазы приводит к интенсивному движению вещества, теплопереносу и массообмену как во фронте, так и за фронтом горения;

после прохождения фронта горения по исходной смеси в жидкофазных продуктах происходит фазоразделение вследствие различия их плотности.

Перечисленные факторы требуют организации горения таких смесей в тугоплавких формах в герметичных сосудах под избыточным давлением газовой среды [1, 3]. Все это затрудняет изучение процесса горения, особенно термопарные измерения, широко применяемые в СВС-процессах [4].

В настоящей работе впервые сделана попытка измерения температур в высокотемпературных жидкофазных системах с помощью термопар на примере модельной системы FeO — Al.

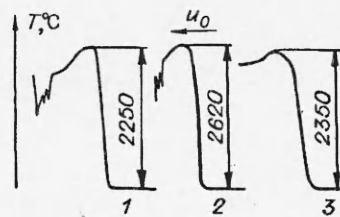
Эксперименты проводили в герметичном сосуде (БПД) объемом 3,5 л при начальном давлении аргона $p_0 = 5$ МПа. Исходные составы готовили из химически чистого оксида железа и алюминия марки АСД-1 с размерами частиц менее 10^{-3} см и засыпали по 20 г в кварцевые стаканчики диаметром 2 см и толщиной стенки 0,1—0,15 см. Содержание Al в исходной смеси $\alpha_{Al} = M_{Al}/M_0 \cdot 100$ % варьировали в широких пределах (M_{Al} , M_0 — масса алюминия и исходной смеси). Смесь воспламеняли вольфрамовой или никромовой спиралью. Характер горения изучали визуально, а также с помощью фоторегистратора ФР-11. Для систем, горящих с плоским фронтом в стационарном режиме со скоростью $u_0 < 1$ см/с, использовали формулу $u_0 = H/\tau$, где H — высота смеси, τ — время горения, измеряемое секундомером. Фазоразделение характеризовали полнотой выхода металлической фазы в слиток $\eta_{\phi} = M_{сл}/M_0 \cdot 100$ %, где $M_{сл}$ — масса металлического слитка; M_0 — масса смеси.

Температуру горения T_r рассчитывали в предположении идеальности компонентов системы, адиабатичности процесса и равновесности химических и фазовых превращений по методике [5]. Максимальные температуры в исследуемой системе измеряли по термопарной методике светолучевым осциллографом Н-071.4М и термопарами ВР 5/20. Градуировку прибора проводили с помощью потенциометра ПП-63. Показания снимали из центра смеси, при этом в каждом опыте использовали три термопары (рис. 1) и брали их среднее арифметическое значение. В случаях большого разброса в показаниях или разрушения термопар опыт повторяли.

При измерении температур в системах с T_r выше температур плавления реагентов и конечных продуктов $T_{пл}$ термопару защищали различными способами. Как видно из таблицы, наиболее эффективный способ защиты

Элементы защиты	Способ нанесения защиты	l_0 , мм	T_{max} , °C
ВР 5/20, $\Phi 2 \cdot 10^{-3}$ м	—	—	1670
Жидкое стекло MgO + MgCl ₂ BN	Обмазка, сушка при $T = 20 \div 80$ °C	0,5	1800
		0,5	1950
		0,5	2000
Кварцевый чехол	Стеклодувный метод	0,4	2620
		1,0	2550

Рис. 2. Вид осциллограмм для различных α_{Al} . Защитный элемент — кварцевый чехол ($l_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ см). $\alpha_{Al}, \%$: 1 — 20, 2 — 30, 3 — 35.



термопар в жидкофазных высокоэкзотермических системах — тонкостенные кварцевые чехлы.

Максимальную температуру T_{max} определяли из осциллограмм по наибольшему отклонению следа (рис. 2). При $T_r > T_{пл}$ в системе происходит (из-за различия плотностей) фазоразделение металлической и оксидной частей. При этом первая образует нижний слиток, а оксидная — верхний.

Как видно из рис. 3, система FeO — Al горит в широком интервале изменения содержания алюминия α_{Al} , причем пределы горения A_1 и фазоразделения B_1 в левой части совпадают, а в правой A_2 и B_2 очень близки. При изменении α_{Al} от 12 до 56 % система горит устойчиво с плоским фронтом в стационарном режиме. Кривые зависимостей температур и скорости горения от соотношения реагентов имеют одинаковый характер. Все они проходят через максимум, а левые ветви кривых имеют более «крутое» падение по сравнению с правыми. При $\alpha_{Al} > 30$ % экспериментально измеренные температуры превышают расчетные. Горение исследуемых систем сопровождается незначительным диспергированием реакционной массы и конечных продуктов (не более 3 %).

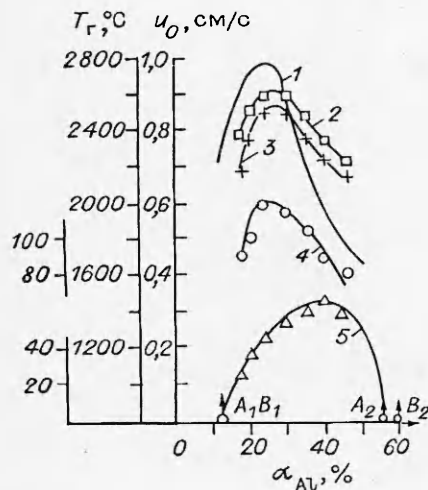
Рентгенофазовый анализ слитков показал, что в области фазоразделения получены следующие продукты: α -Fe, раствор Fe — Al, фазы Fe_3Al , FeAl, $FeAl_2$; раствор FeO — Al_2O_3 , Al_2O_3 . В интервале $\alpha_{Al} = 56 \div 60$ % конечные продукты получены в виде керметов.

Эксперименты показали, что практически вся область горения системы FeO — Al совпадает с областью фазоразделения, т.е. почти при всех значениях α_{Al} система находится в жидкофазном состоянии. Это делает невозможным измерение температур горения незащищенными термопарами, так как происходит их растворение. Использование защитных элементов (кварцевых чехлов) позволило измерить максимальные температуры в исследуемой высокоэкзотермической системе.

Для корректности применяемой в работе методике необходимо выполнение условия

$$K = \tau_{ин} / \tau_{охл} \ll 1, \quad (1)$$

где $\tau_{охл} \sim R_{\phi}^2 / a_p$ — время, в течение которого температура меняется незначительно; R_{ϕ} — радиус формы; a_p — коэффициент температуропроводности расплава;



$$\tau_{ин} = \tau_{ин}^1 + \tau_{ин}^2 \quad (2)$$

— время инерционности (релаксации) защищенной термопары; $\tau_{ин}^1 \sim r_T^2 / a_T$ — время релаксации термопары; r_T , a_T — радиус и коэффициент температуропроводности термопары; $\tau_{ин}^2 \sim l_0^2 / a_0$ — время релаксации защитного элемента (кварцевого чехла); l_0 , a_0 — толщина и коэффициент температуропроводности кварцевого чехла.

Рис. 3. Влияние содержания алюминия в смеси FeO — Al на процесс горения и фазоразделения η_{ϕ} .

1 — расчетная температура горения; 2 — максимальная температура; 3 — максимальная температура; 4 — скорость горения; 5 — полнота фазоразделения.

Для оценки K в (1) используются характерные для оксидных и металлических фаз значения параметров $R_{\phi} = 1$ см, $r_s = 10^{-2}$ см, $l_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ см, $a_p \approx 10^{-3}$ см²/с, $a_r \approx 10^{-2}$ см²/с, $a_0 \approx 10^{-3}$ см²/с [3, 4, 6].

Подставляя эти значения в (1) и (2), получим $K \approx 10^{-3} \ll 1$. Экспериментально измеренные максимальные температуры хорошо коррелируют с расчетными при $\alpha_{Al} = 12 \div 30$ % (см. рис. 3). При этом кривая (2), полученная при измерении термопарами с более тонкими кварцевыми чехлами ($l_0 = 0,4$ мм), находится ближе к расчетной 1, чем кривая 3 ($l_0 = 1$ мм). Так как при расчете температуры (см. рис. 3, 1) не учитывали теплотери, а экспериментальная кривая 2 дает заниженные значения, то величины T_r в системе должны находиться в области между кривыми 2 и 1.

Превышение экспериментальных температур над расчетными при $\alpha_{Al} > 30$ % объясняется тем, что при $\alpha_{Al} > \alpha_{Al}^{стex}$ ($\alpha_{Al}^{стex}$ — количество алюминия, необходимое для восстановления оксида железа) в системе появляется «лишний» алюминий, растворяющийся в восстановленном железе. В результате при больших α_{Al} выделяется заметное количество тепла, не учтенное в расчете величины T_r . Эксперименты показали хорошую корреляцию скорости и температур горения:

$$u_0^2 \sim e^{-E/RT_r}$$

Таким образом, в работе показано, что для изучения процесса горения высокоэнтальпических жидкофазных систем можно применять термоэлектрическую методику, используя различные варианты защиты термопар.

Авторы выражают благодарность А.А. Ширяеву за проведение термодинамических расчетов температуры горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. — 1980. — 255, № 1. — С. 120—124.
2. Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем // ФГВ. — 1983. — № 3. — С. 30—32.
3. Юхвид В.И. Структурная динамика систем окисел металла — алюминий — углерод в процессах горения и химического превращения // В сб.: «Проблемы структурной макрокинетики». — Черногловка, 1990. — С. 108—123.
4. Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // ФГВ. — 1978. — № 5. — С. 79—85.
5. Мержанов А.Г., Китаин М.М., Гольдшлегер У.И. и др. Термодинамический анализ взаимодействия окислов железа с метанкислородной смесью // Докл. АН СССР. — 1977. — 237, № 2. — С. 391—394.
6. Маурах М.А., Митин Б.С. Жидкие тугоплавкие окислы. — М.: Металлургия, 1979. — 109 с.

142432 п. Черногловка,
ИСМ РАН

Поступила в редакцию 13/1 1994

УДК 536.46 + 536.2

Г.Н. Исаков

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНЕ НА ПРИМЕРЕ СМЕСЕВОГО СОСТАВА ПММА + ПХА

Проведено математическое моделирование процессов зажигания гетерогенных систем при нестационарном тепло- и массообмене с учетом двухстадийной реакции термодеструкции окислителя и горючего-связующего, гетерогенной реакции окисления горючего вокруг зерен ПХА, интегрального тепловыделения от газофазных реакций через эффективные высоты отдельно взятых пламен, а также влияния продуктов терморазложения на радиационно-кон-

© Г.Н. Исаков, 1994.