

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-

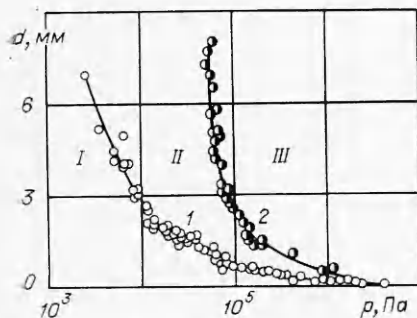


Рис. 1. Зависимость от давления критических диаметров нормального и турбулентного горения азидоэтанола:

1 — $d_{1кр}$; 2 — $d_{2кр}$.

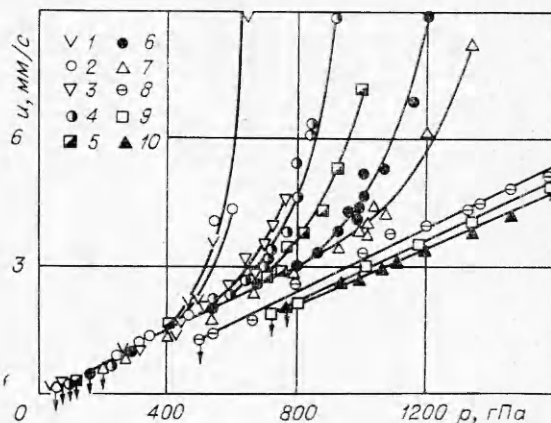


Рис. 2. Зависимость скорости горения азидоэтанола от давления в трубах диаметром, мм:

1 — 9,3, 2 — 6,2, 3 — 4,6, 4 — 3,5, 5 — 2,8, 6 — 2,0, 7 — 1,7, 8 — 1,04, 9 — 0,94, 10 — 0,72.

го предела горения в цилиндрических трубках под возрастающим давлением оказалась неприменимой в данных опытах.

Температура горения измерялась вольфрам-рениевыми микротермопарами ($\delta = 16$ мкм), помещавшимися в образец со стороны донной части ячейки (в случае достаточно больших диаметров) либо через верхнюю ее часть (при малых диаметрах).

Азидоэтанол легко воспламеняется от нихромовой спирали диаметром 0,2—0,3 мм во всем изученном диапазоне давлений ($2,5 \cdot 10^3$ — $4,1 \cdot 10^6$ Па). При горении на нормальном режиме происходит равномерное продвижение вниз по конусу или трубке поверхности горения жидкости, которая представляет собой вогнутый мениск. При этом стенки трубки покрываются ровным слоем конденсированных продуктов горения коричневого цвета, хорошо растворимых в воде. В переходной области горение азидоэтанола сопровождается сильным раскачиванием горячей поверхности. В развитом турбулентном режиме горение вновь приобретает видимую равномерность. Зажигание азидоэтанола ниже нижнего предела по давлению приводит к вспышке и затуханию горения.

Зависимости критических диаметров нормального и турбулентного горения β -азидоэтанола от давления представлены на рис. 1. Видно, что смена режимов горения азидоэтанола, т. е. переход с нормального (область II) на турбулентный (область III) происходит без потери способности вещества к горению. Подобная особенность горения для органических азидов установлена впервые. В определенной таким образом области нормального режима горения азидоэтанола изучена зависимость от давления скорости его горения в трубках различного диаметра (рис. 2). Представление указанных зависимостей в виде уравнений $u_m = A + Bp^\nu$ показало, что $\nu = 1$, $A \approx 0$, а B меняется незначительно вблизи своего максимального значения, равного $5120 \frac{\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с})}{\text{Н}/\text{м}}$ (для $d_{тр} = 2,8$ мм).

Результаты исследования зависимости от давления критических температур нормального и турбулентного режимов горения ($d_{тр} = 6,2$ мм) представлены на рис. 3 (кривые 3 и 2 соответственно). Указанные зависимости в совокупности с температурами фазовых переходов ($T_{пл}$ и $T_{кпл}$) позволяют выделить области: I — нераспространение горения, II — нормальный режим горения, III — турбулентный режим горения,

IV — парообразный азидоэтанол (кривая 1 — зависимость давления насыщенного пара азидоэтанола от температуры), *V* — твердый азидоэтанол. *I_z* — область, где значение критерия Зельдовича $Z > 1$, и горение,

Таблица 1
Зависимость от давления максимальной температуры горения β-азидоэтанола в трубках различного диаметра

<i>p</i> , гПа	<i>T</i> ₁ , К	<i>p</i> , гПа	<i>T</i> ₁ , К
<i>d</i> _{тр} = 1,7 мм		<i>d</i> _{тр} = 4,6 мм	
200	1146	78	1086
266	1158*	80	1093*
400	1168	133	1159*
		147	1162*
<i>d</i> _{тр} = 2,5 мм		266	1167*
147	1113*	400	1158
160	1116*		
266	1159*	<i>d</i> _{тр} = 6,2 мм	
400	1170	53	1093*
		140	1161*
<i>d</i> _{тр} = 2,8 мм		173	1162*
120	1106	266	1178
125	1120*	346	1182*
266	1183	400	1155*
400	1171*		

Примечание. Знаком * помечены средние значения из 3—6 измерений.

следовательно, не должно распространяться (кривая 4 проведена в предположении, что температурный коэффициент скорости горения не зависит от давления). В области *I_z* тем не менее горение имело место, в конических капиллярах при $T_0 = 293$ К оно наблюдалось до давления $4,1 \cdot 10^6$ Па.

Результаты термопарных измерений максимальной температуры горения в трубках различного диаметра в зависимости от давления представлены в табл. 1. Рост максимальной температуры горения с давлением наблюдается для трубок всех диаметров. При этом основное изменение температуры происходит до давления 130—200 гПа. Температура горения на нижнем пределе его распространения зависит от диаметра трубки, уменьшаясь с его ростом.

Полученные экспериментальные данные о горении азидоэтанола на нормальном режиме и вблизи пределов интересны в плане сопоставления их с выводами тепловой теории пределов распространения пламени Я. Б. Зельдовича [6—9]. Как известно, тепловая теория связывает наличие критических условий горения с величиной тепловых потерь, увеличение которых уменьшает скорость и температуру горения до предельных значений при затухании. В соответствии с этим экспериментальное возрастание скорости горения азидоэтанола при увеличении диаметра образца происходит до некоторого постоянного значения. Скорость горения, соответствующая участку независимости ее от диаметра, принимается, как правило, за адиабатическую. На основании полученных данных о величинах коэффициентов в законе скорости горения азидоэтанола для расчета адиабатической скорости в настоящем случае можно принять уравнение: $u_{ад}^м = 5120p$. При давлениях выше 800 гПа развитие пульсаций в трубках достаточно большого диаметра не позволяет азидоэтанолу достичь адиабатической скорости горения.

Сопоставим с адиабатической скоростью значения скоростей горения на пределе в трубках различного диаметра. Как известно из теории [8, 9], $u_{ад}/u_{кр} = \sqrt{e} = 1,65$. Результаты расчета, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что указанное отношение близко к предсказываемому теорией. Тепловая теория дает [9] и максимально возможное понижение температуры горения за счет теплоотдачи:

$$\Delta T_T = T_{ад} - T_{кр} = RT_{ад}^2/E$$

(здесь R — газовая постоянная, E — энергия активации). Экспериментальные и расчетные значения величины понижения температуры горения азидоэтанола на пределе распространения пламени даны в табл. 2. Расчет проводился в предположении, что ведущая реакция при горении азидоэтанола есть реакция медленного термического распада с энергией активации $E = 158$ кДж/моль. Экспериментально получены

Т а б л и ц а 2

Параметры предельных условий нормального режима горения β -азидоэтанола

$d_{\text{тр}}$, мм	$p_{1\text{кр}}$, гПа	$u_{1\text{кр}}$, мм/с	$u_{\text{ад}}$, мм/с	$u_{\text{ад}}/u_{1\text{кр}}$	$p_{2\text{кр}}$, гПа	$u_{2\text{кр}}$, мм/с		$T_{1\text{кр}}$, К	$T_{\text{ад}}$, К	$\Delta T_{\text{г}}$, К	$\Delta T_{\text{оп}}/\Delta T_{\text{г}}$	$u_{\text{ад}}^{\text{м}} d_{1\text{кр}}$, кг/(м·с)
						опыт	расчет					
0,72	780	2,06	3,40	1,65	—	—	—	—	—	—	—	0,39
0,94	720	1,89	3,13	1,67	—	—	—	—	—	—	—	0,32
1,04	500	1,19	2,18	1,89	—	—	—	—	—	—	—	0,295
1,7	200	0,52	0,87	1,66	1013	3,80	3,30	1146	1178	73	0,44	0,204
2,0	160	0,40	0,69	1,74	945	3,92	3,19	—	—	—	—	0,180
2,5	135	0,38	0,58	1,53	785	3,24	2,90	1113	1163	71	0,70	0,152
2,8	120	0,35	0,52	1,49	760	3,02	2,85	1106	1155	70	0,70	0,140
3,5	85	0,24	0,38	1,57	695	2,82	2,73	—	—	—	—	0,118
4,6	80	0,23	0,35	1,52	640	2,55	2,62	1086	1123	66	0,56	0,096
6,2	40	0,13	0,175	1,35	505	1,93	2,33	—	—	—	—	0,077
9,3	—	—	—	—	440	1,56	2,17	—	—	—	—	0,057

П р и м е ч а н и е. $u_{\text{ад}}$ рассчитывались для соответствующих значений $p_{1\text{кр}}$.

ное понижение температуры меньше теоретического в среднем на 40%.

Найденные зависимости адиабатической скорости горения и температуры горения от давления позволяют провести сравнение экспериментальных данных с одной из основных зависимостей тепловой теории пределов горения — зависимостью критического диаметра нормального горения от давления. Указанная зависимость описывается [9] уравнением

$$d_{1\text{кр}} = 4\lambda \sqrt{\text{Nu} \beta e \Delta T} / (c_p u_{\text{ад}}^{\text{м}}) \quad (1)$$

либо при учете тепловой инерционности прогретого слоя конденсированной фазы [10]

$$d_{1\text{кр}} = \frac{4\lambda}{c_p u_{\text{ад}}^{\text{м}}} \sqrt{\frac{\text{Nu} \beta e \Delta T}{e^Z (1-Z)}}, \quad (2)$$

где λ — теплопроводность газа; $\beta = d \ln u / dT_0$ — температурный коэффициент скорости горения; Nu — критерий Нуссельта; $\Delta T = T_1 - T_0$ — средняя разность температур между газом и стенкой трубки; $u_{\text{ад}}^{\text{м}}$ — массовая адиабатическая скорость горения; c_p — теплоемкость вещества; Z — критерий Зельдовича.

При расчетах по указанным уравнениям использовались следующие значения входящих в них величин: $\beta = 8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $\text{Nu} = 4$ [7], $c_p = 1,96 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{K)}$, $\lambda = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(м} \cdot \text{K)}$ (рассчитана для равновесного состава продуктов сгорания). Как видно из рис. 4, обе расчетные формулы достаточно хорошо описывают наблюдаемую в опыте закономерность; при этом кривая 2 практически совпадает с экспериментальными точками в интервале давлений 200—450 гПа. Однако предсказываемое выражением (2) резкое увеличение критического диаметра при $Z \rightarrow 1$ в опыте не имеет места так же, как для нитрогликоля [11].

Используя теорию подобия, Я. Б. Зельдович показал [9], что на пределе распространения пламени приблизительно справедливо равенство $\text{Pe} \approx \text{const}$, из которого вытекает и постоянство на пределе

$$u_{\text{ад}}^{\text{м}} d_{1\text{кр}} = \text{Pe}_{\text{кр}} \sqrt{e} \approx \text{const}.$$

Для азидоэтанола величина $u_{\text{ад}}^{\text{м}} d_{1\text{кр}}$ в трубках исследованных диаметров составляет 0,057 — 0,39 кг/(м·с) (см. табл. 2), что близко к теории и величинам, полученным для других органических азидов [3] и нитроэфиров [11].

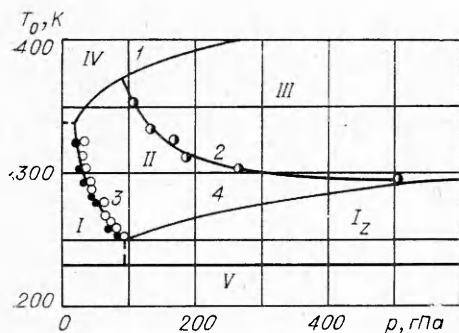


Рис. 3. Зависимость от давления критических начальных температур нормального и турбулентного горения азидоэтанола.

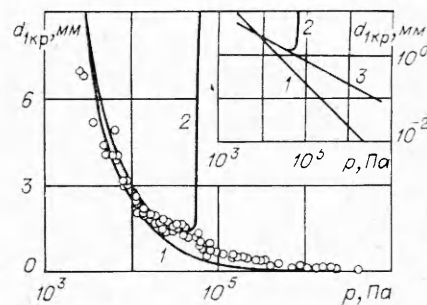


Рис. 4. Зависимость критического диаметра нормального горения азидоэтанола от давления. Сравнение опыта с расчетом.
1 — расчет по (1); 2 — расчет по (2); 3 — эксперимент.

Развитие неустойчивого режима горения, которое в случае азидоэтанола не приводит к прекращению горения, происходит, согласно [12], в результате развития возмущений на границе жидкость — пар при достижении предельной скорости горения. Значения предельных скоростей горения, полученные расчетом по модифицированному в [13] уравнению Ландау и экспериментально найденные, представлены в табл. 2, откуда видно, что указанные величины находятся в хорошем соответствии друг с другом. Аналогичный результат для ряда органических азидов получен ранее в [3].

Поступила в редакцию
2/VI 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Сергеев. Канд. дис., М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975.
2. В. В. Сергеев, М. С. Кожух. ФГВ, 1975, 11, 3.
3. М. С. Кожух, В. В. Сергеев. ФГВ, 1977, 13, 5.
4. К. К. Андреев, Г. Н. Беспалов.— В кн.: Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1963.
5. M. O. Forster, J. C. Withers. J. Chem. Soc., 1912, 101, 493.
6. Я. Б. Зельдович. Теория горения и детонации газов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1944.
7. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М., 1947.
8. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
9. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
10. Б. Н. Кондриков. ФГВ, 1969, 5, 1.
11. В. Э. Анников. Канд. дис. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.
12. Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1944, 14, 240.
13. К. К. Андреев. Докл. АН СССР, 1946, 54, 39.

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В СОСТАВЕ СМЕСЕВЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ ПРИ НИЗКИХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В. А. Бабук, В. П. Белов, Г. Г. Шелухин
(Ленинград)

В [1] установлено, что полнота сгорания алюминизированных смесевых конденсированных систем отличается при низких и высоких давлениях. При давлениях менее 1,5 — 2,5 МПа осуществляется ярко