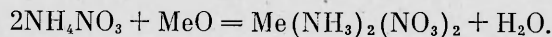


$2\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{MeO}$ и диамины нитратов соответствующих металлов, которые могут получаться в расплаве по реакции



Скорости горения при 5 МПа и расчетные теплоты горения смесей и комплексных соединений приведены в таблице. Видно, что комплексные соединения по теплоте и скорости горения занимают промежуточное положение между смесями нитрата аммония с металлами и оксидами металлов. Так же, как у смесей на основе НА, наибольшая скорость горения наблюдается у комплексного диамина нитрата меди (II).

Поступила в редакцию 27/VI 1984,
после доработки — 17/X 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Каст. ВВ и средства воспламенения. М.: ОНТИ, 1934.
2. Encyclopedia of Explosives (and related item)/Ed. B. T. Fedoroff. V. 1. N. Y., 1960.
3. С. Б. Ратнер. Горный журнал, 1947, 5, 24.
4. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1973.
5. А. П. Глазкова. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.
6. А. Р. Glaskova. Explosifs, 1967, 1, 5.
7. А. А. Шидловский. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1958, 3, 108.
8. Б. Ю. Розман. ЖПХ, 1960, 33, 6, 1258.
9. A. G. Keenan, K. Notz e. a. J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 3168.
10. A. G. Keenan, J. J. Ferrer. J. Phys. Chem., 1972, 76, 20, 2844.
11. В. В. Горбунов, А. А. Шидловский, Л. Ф. Шмагин. ФГВ, 1971, 7, 4, 607.

НОРМАЛЬНЫЕ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ АММИАКА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

И. В. Андреева, А. И. Эльнатанов
(Москва)

Исследованию горения смесей, содержащих аммиак, посвящен ряд работ [1—6]. Кроме теоретического значения их результаты могут быть использованы в промышленности и, в частности, в технологическом процессе окисления аммиака кислородом для получения азотной кислоты.

Цель настоящей работы — определение нормальных скоростей S_n распространения пламени в смесях аммиака с кислородом и с кислородом и азотом при атмосферном и повышенном давлении p .

При исследовании зависимости $S_n(p)$ выбирали составы, которые значительно отличаются от предельных. Благодаря этому стало возможным не учитывать подъем пламени из-за свободной конвекции [7], которая особенно сильно проявляется при малых скоростях распространения пламени вблизи пределов [8].

Опыты со смесями аммиак — кислород — азот проводили в сферическом сосуде диаметром 140 мм. Смесь поджигали в центре сосуда, переплавляя нихромовую проволоку диаметром 0,15 мм. Энергия поджигания составляла 5—10 Дж. Смеси готовили в смесителе и подавали в вакуумированный сосуд, содержание аммиака определяли методом вакуумированных колб [9]. Давление измеряли индукционными датчиками ДД-10 с разными пределами измерений, с индукционным усилителем ИД-2И. Начальные давления $p_0 = 1$ и $7 \cdot 10^5$ Па, а температура 293 К.

Результаты определения конечных давлений взрыва $p_{\max}$ и скоростей нарастания давлений приведены в табл. 1. Видно, что отношение $p_{\max}/p_0$ для смесей, близких к стехиометрическому составу, превышает значения, характерные для дефлаграционного горения составов горючее — кислород,

Таблица 1

Состав смеси, %			$p_0 \cdot 10^{-5}$, Па	$p_{\max} \cdot 10^{-5}$, Па	$p_{\max}/p_0$
NH ₃	O ₂	N ₂			
23,0	77,0	—	1	11,5	11,5
23,0	77,0	—	7	62,5	9,9
41,4	58,6	—	1	15,7	15,7
41,4	58,6	—	7	112	16
52,4	47,6	—	1	14,2	14,2
52,9	47,1	—	1	19	19
68,8	31,2	—	1	16,7	16,7
71,3	28,7	—	1	16,7	16,7
74,6	25,4	—	1	10	10
75,9	24,1	—	7	40	9,3
23,7	38,1	38,2	1	11,5	11,5
23,7	38,1	38,2	7	66,5	10,4
29,0	35,5	35,5	1	13	13
29,0	35,5	35,5	7	75,5	12,4
40,6	29,7	29,7	1	15	15
40,6	29,7	29,7	7	92,5	14,3
49,1	25,4	25,5	1	15,3	15,3
49,1	25,4	25,5	7	92	13,1
55,2	22,4	22,4	1	15,8	15,8
55,2	22,4	22,4	7	68	10,6

и достигает в отдельных опытах 17. Это можно объяснить способностью смесей, содержащих аммиак и кислород, детонировать [10], несмотря на небольшую нормальную скорость дефлаграционного распространения пламени. Для таких медленно горящих смесей известно [11], что при невысоких величинах p_0 пламя плавно распространялось до стенок сосуда. Кривая нарастания p подтверждала плавный характер процесса. При более высоких давлениях пламя, пройдя некоторый путь, начинало резко ускоряться, на кривой записи давления появлялись колебания возрастающей амплитуды. Опыты показывают, что при достаточно большом p_0 возникает ударная волна, усиливающаяся по мере пересечения ею фронта пламени после отражения от стенок.

При горении аммиачно-кислородных смесей возникали колебания, которые обнаруживались по характерному резкому свистящему звуку, а также по появлению на кривой регистрации давления синусоидальных колебаний большой частоты и незначительной амплитуды. Можно предположить, что важнейшим фактором, определяющим возможность возникновения колебаний, является диффузионное расслоение компонентов.

Можно также допустить, что в пламени происходит расслоение смеси на зоны относительно горячих и холодных газов, которые позднее постепенно перемешиваются и приводят к образованию хаотичных волн давления [12].

Нормальные скорости распространения пламени рассчитывали по методу Льюиса [12] при $p = (1, 5, 10, 20, 40) \cdot 10^5$ Па; значение S_n , соответствующее давлению $1 \cdot 10^5$ Па, вычисляли методом графического экстраполирования, пренебрегая изменением температуры исходной смеси на начальной стадии распространения пламени. Температура исходной смеси и S_n находились по формулам

$$T_n = T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}, \quad (1)$$

$$S_n = \frac{dr_i}{dr} \left(\frac{r_i}{r_b} \right)^2 \left(\frac{p_0}{p} \right)^{1/\gamma}, \quad (2)$$

где T_0 — начальная температура смеси; T_n — температура исходной сме-

Таблица 2

$p \cdot 10^{-5}$, Па	T , К	S_n , см/с при [NH ₃], %				
		23	35	50	65	75
1	293	32	78	140	75	27
5	440	26	75	128	57	21
10	540	24	72	123	51	17
20	420	22	68	116	46	13
40	480	20	63	110	42	10

П р и м е ч а н и е. Окислитель — кислород.

Таблица 3

$p \cdot 10^{-5}$, Па	T, К	S_n , см/с при $[\text{NH}_3]$, %				
		23	30	40	47	55
1	293	30	53	74	68	26
5	460	27	48	70	64	23
10	550	25	44	65	52	20
20	390	23	43	62	45	17
40	470	21	42	60	42	14

Примечание. Окислитель — смесь $\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{N}_2) = 0,5$.

сп; p_0 — начальное давление; p — давление в определенный момент времени; r_i , r_b — радиусы несгоревшего газа и пламени; γ — отношение удельных теплоемкостей; τ — время.

Диаграммы p — τ использовали для расчета r_i и r_b по формулам, приведенным в [12]. Значения S_n приведены в табл. 2 и 3. Сравнение полученных результатов с данными работы [13] показало хорошее совпадение как для аммиачно-кислородных смесей, так и для составов аммиак — кислород — азот.

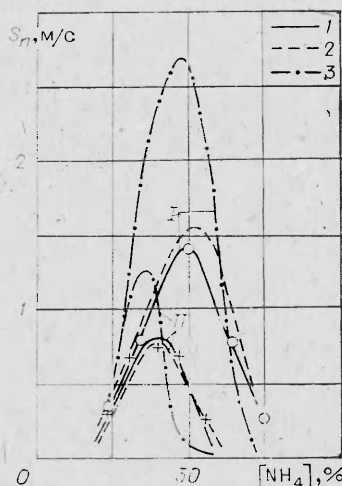
На рисунке в качестве примера приведены экспериментально определенные нормальные скорости распространения пламени аммиака в кислороде и смеси $\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{N}_2) = 0,5$ при $p = 0,1$ МПа и $T = 293$ К. С учетом погрешности определения S_n , оцениваемой в $\pm 15\%$, наши данные и данные [13], полученные методом плоскопламенной горелки, практически совпадают.

Максимальное различие рассчитанных и экспериментальных значений S_n составляет 1,5—2. Это расхождение следует признать вполне удовлетворительным, так как оно объясняется погрешностями, вносимыми в расчетную формулу при экстраполяции константы скорости реакции в область высоких температур горения, которые увеличиваются с ростом содержания кислорода в смеси. Как видно из рисунка, для обедненных составов расчетная зависимость S_n повторяет ход экспериментальных кривых. В области обогащенных составов, где высока концентрация атомарного водорода, а концентрация ОН уменьшается, расчетные значения S_n становятся меньше экспериментальных. Это расхождение, по-видимо-

Таблица 4

Содержание NH_3 , %	m_{1-10}	m_{1-20}	m_{1-40}
В смеси NH_3 — O_2			
23	—0,12	—0,12	—0,13
35	—0,04	—0,05	—0,06
50	—0,06	—0,06	—0,06
65	—0,17	—0,16	—0,16
70	—0,20	—0,24	—0,25
В смеси NH_3 — O_2 — N_2 ($\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{N}_2) = 0,5$)			
23	—0,11	—0,12	—0,13
30	—0,08	—0,07	—0,13
40	—0,06	—0,06	—0,06
47	—0,12	—0,14	—0,06
55	—0,11	—0,14	—0,17

Примечание. Индекс при m соответствует диапазону давлений.



Зависимость нормальной скорости распространения пламени от состава для смесей NH_3 — O_2 (I) и NH_3 — O_2 — N_2 (II); ($\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{N}_2) = 0,5$).

1 — экспериментальные данные; 2 — эксперимент [13]; 3 — расчет [5].

му, обусловлено неучетом реакций водородного цикла, вклад которых становится существенным при наличии избытка горючего. С увеличением p значение S_n уменьшается. Известно, что

$$S_n \sim p^{\nu/2-1} = p^m, \quad (3)$$

где ν — порядок реакции; p — давление, 10^{-5} Па.

Полученные экспериментальные данные позволили определить константу m в интервалах давлений $(1 \div 10) \cdot 10^5$ Па, $(1 \div 20) \cdot 10^5$ Па, $(1 \div 40) \cdot 10^5$ Па (табл. 4). Коэффициент m удовлетворительно сохраняет свое постоянство для смесей одного состава в разных интервалах давлений, а характер влияния состава соответствует изменению нормальных скоростей распространения пламени (ср. с табл. 2 и 3).

Сопоставление полученных величин m с данными [13] для медленно горящих смесей углеводород — воздух показывает, что они хорошо дополняют друг друга. Значения m , приведенные в табл. 4, хорошо согласуются с данными [4]: с ростом нормальной скорости распространения пламени m увеличивается.

*Поступила в редакцию 19/VII 1984,
после доработки — 5/XI 1984*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Заказнов, Л. А. Куршева, З. П. Федина. ФГВ, 1978, 14, 6, 22.
2. В. Н. Кривулин и др. ФГВ, 1975, 11, 6, 890.
3. F. Maslanko. Petrochemia, 1977, 17, 4, 107.
4. И. В. Андреева, А. И. Эльпатапов. Производство азотных удобрений. Тр. ГИАП, № 17. М., 1982.
5. В. Л. Зайдман. Канд. дис. М.: МФТИ, 1982.
6. И. В. Андреева, А. И. Эльпатапов. — В кн.: Горючесть веществ и химические средства пожаротушения. Вып. 6. ВНИИПО, 1979.
7. В. С. Бабкин, А. В. Вьюн. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
8. Л. А. Ловачев и др. Пределы воспламенения. Препринт ИХФ АН СССР, № 112. М., 1972.
9. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып. 2. М.: ГНТИ хим. лит., 1956.
10. V. Cardillo. La Revista dei Combustibili, 1980, 4, 2, 78.
11. К. П. Щелкин, Я. К. Трошин. Газодинамика горения. М., 1963.
12. Б. Люис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
13. В. Ф. Заказнов, Л. А. Куршева. ЖПХ, 1980, 53, 8, 1865.
14. Б. С. Бабкин, Л. С. Козаченко, И. Л. Кузнецов. ПМТФ, 1964, 3, 145.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПЛОСКОГО ПЛАМЕНИ С НЕЛИНЕЙНЫМ ЭФФЕКТОМ НОРМАЛЬНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ГОРЕНИЯ

Б. Е. Рогоза

(Днепропетровск)

В последние годы в связи с выводом замкнутого интегрированного дифференциального уравнения эволюции фронта пламени достигнут существенный прогресс в моделировании гидродинамической неустойчивости плоской волны горения. В частности, в рамках вычислительного эксперимента продемонстрированы эффекты формирования двух- и трехмерных ячеистых структур на первоначально гладком плоском пламени [1].

Однако в приближении гидродинамики медленного горения, когда исключены эффекты диссипации, численное решение уравнения эволюции искривленного пламени некорректно (и даже безотносительно к физической неустойчивости). Дело в том, что в силу эффекта нормального распространения горения нарушается гладкость фронта после прохождения каустики. Формирование линий излома сопровождается сильной