

9. L. H. Caveny, R. L. Glick. J. Spacecraft and Rockets, 1967, 4, 1.
10. Л. К. Гусаченко.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972; ПМТФ, 1973, 3.
11. В. М. Бобылев, С. В. Бриль и др. ФГВ, 1974, 10, 3.
12. С. С. Рыбанин, Л. Н. Стесик. ФГВ, 1974, 10, 5.
13. Я. Б. Зельдович, М. А. Ривин, Д. А. Фрайк-Каменецкий. Импульс реактивной силы пороховых ракет. Н., Оборонгиз, 1963.
14. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 2, 3.
15. V. L. Crawford, Jr. C. Huggett a. o. J. Analyt. Chem., 1947, 19, 9.
16. L. Вгусе, V. L. Crawford, Jr. a. o. J. Phys. and Colloid Chem. 1950, 54, 6.
17. Р. Д. Гекклер.— В сб.: Жидкие и твердые ракетные топлива. М., ИЛ, 1959.
18. В. Н. Вилюнов, А. П. Руднев. ПМТФ, 1972, 6.
19. R. L. Glick, R. E. Askins. Пат. США, кл. 60—254 (F 02 k), № 3452544, заявл. 27.12.1966, опубл. 1.07.1969.
20. В. Н. Вилюнов, А. П. Руднев.— В сб.: Материалы четвертой научной конференции Томского университета по математике и механике. Т. II. Томск, Изд-во ТГУ, 1974.
21. Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1963, 1.
22. Б. В. Новожилов. ФГВ, 1967, 3, 1.

О ДВУХ РЕЖИМАХ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ КАПЕЛЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ

У. И. Гольдшлегер, С. Д. Амосов

Для экспериментального изучения воспламенения и горения капель углеводородных топлив в окислительной среде чаще всего применялась методика подвешенной капли. При этом для наблюдения за процессом обычно использовались различные методы фоторегистрации (см. например, обзоры [1, 2]). В работе [3] для исследования процессов испарения и воспламенения капли была применена гравиметрическая методика. Использование этих экспериментальных методик позволяет определить следующие параметры процесса: время задержки воспламенения (по появлению видимого пламени), критические значения температуры среды в зависимости от начального размера капли, изменение размеров капли и границы пламени в процессе горения.

Однако эти характеристики не дают достаточной информации для детального понимания всей совокупности физико-химических процессов, протекающих вблизи поверхности капли при ее испарении. Поэтому для получения более ясной и полной картины о характере процесса необходимо измерение профилей температур и концентраций при воспламенении и горении капли. В настоящей работе предпринята попытка измерения при помощи микротермопар температур газовой фазы вблизи испаряющейся капли.

Методика эксперимента

Изучение закономерностей испарения и воспламенения капель углеводородных топлив парафинового ряда (*n*-гептана и *n*-декана спектральной чистоты) проводилось в атмосфере неподвижного воздуха.

Капля исследуемого вещества, подвешенная на тонкой нити, вводилась в полость электропечи с заданной температурой среды. Ввод осуществлялся за счет быстрого (время ввода $\sim 0,2$ с) перемещения печи по направляющим с помощью противовеса. Печь была выполнена из кварцевого стекла в форме цилиндра диаметром 70 мм и длиной 200 мм, обогреваемого электрической спиралью и снабженного для уменьшения тепловпотерь обмоткой теплового экрана. Для визуальных

наблюдений и киносъемки процесса на торцах печи были предусмотрены смотровые окна. Температура задавалась и регулировалась при помощи специальной схемы автоматического регулирования и платиновых термодатчиков, укрепленных на внутренней стенке кварцевого цилиндра, что позволило поддерживать постоянство температуры на стенке печи с точностью $\sim 0,1^\circ\text{C}$.

Для измерения поля температур вокруг испаряющейся капли использовались хромель-алюмелевые и вольфрам-ренийевые термопары (ВР5-ВР20) толщиной ~ 5 мкм. Измерения в основном проводились в горизонтальной плоскости, проходящей через центр капли в области симметричного расположения зоны пламени.

Гребенка термопар монтировалась на специальных сборках, которые крепились к асбоцементным вставкам, закрывающим торец цилиндра. При этом следили, чтобы центр капли и спаи всех термопар находились на одной прямой. Чтобы устранить провисание проводов за счет нагрева, в сборках были предусмотрены пружины, которые удерживали термопары в натянутом состоянии. Термопары устанавливались в печи стационарно на определенном расстоянии друг от друга (вблизи поверхности через 1—2 мм, вдали — через 4 мм). Для того, чтобы следить за перемещением и структурой зоны пламени в ходе процесса, использовался термопарный зонд, который мог перемещаться в пространстве с заданной скоростью. В этом случае термопара имела П-образную форму (площадка ~ 2 мм), концы которой для жесткости конструкции приваривались к проволоке того же состава диаметром 0,3 мм.

Для измерения размера (массы) капли и окружающего ее пламени использовалась гравиметрическая методика [3, 4] и фоторегистрация процесса. При гравиметрических измерениях капля подвешивалась к коромыслу быстродействующих весов¹, конструкция которых позволяла проводить практически безынерционные измерения веса капли (постоянная времени блока весов $\sim 0,03$ с) в режимах испарения и горения. В ходе процесса непрерывно записывалось изменение веса капли, находящейся в нагретом газе.

Особое внимание в эксперименте было уделено конструкции и материалу подвеса, на котором помещалась капля исследуемого вещества, а также удовлетворению общепринятых граничных условий математической модели воспламенения и горения капли (см., например, [5]).

При математической постановке задачи обычно принимается, что в начальный момент времени капля попадает в неограниченную газообразную окислительную среду, причем температура и концентрация на бесконечности в ходе процесса остаются постоянными. Очевидно, что реализовать такие условия в эксперименте практически невозможно, хотя ясно, что положение «бесконечности» (размеры печи) и нежелательный подвод тепла по нити подвеса могут оказать значительное влияние на ход процесса. В связи с этим были проведены предварительные эксперименты, в которых исследовалась зависимость критических условий воспламенения от диаметра печи и влияние подвода тепла по нити подвеса на скорость испарения капли. Эти эксперименты показали, что

1) для капель с начальным диаметром $d_n = 0,8 \div 2,5$ мм положению «бесконечности» (имеет место независимость критических условий воспламенения от диаметра печи) соответствует 30—40 диаметров капли;

2) при использовании в качестве подвесов тонких нитей из нихромовой проволоки диаметром ~ 10 мкм и кварцевых нитей диаметром ~ 25 мкм скорость испарения капель как в инертной атмосфере при максимальной температуре опытов, так и в процессе горения на воздухе постоянна во времени при уменьшении размера капли до $d_n = 300$ мкм, т. е. подводом тепла по нити подвеса для капель $d_n > 300$ мкм

¹ Подробное описание конструкции и работы весов изложено в [4].

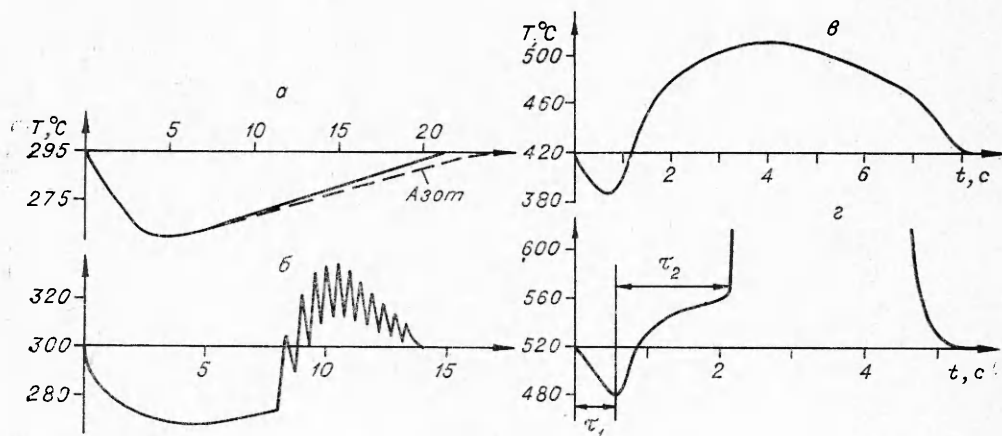


Рис. 1. Изменение температуры газовой фазы во времени при испарении капли *n*-декана ($d_n \approx 2$ мм) в воздухе.

$T_0, ^\circ\text{C}$: а) 295, б) 300, в) 420, г) 500.

можно пренебречь. При дальнейшем уменьшении диаметра капли наблюдается увеличение скорости испарения, и для верной оценки результатов необходимо учитывать подвод тепла по нити подвеса.

Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены характерные термопарные записи температуры в точке, находящейся на расстоянии ~ 5 мм от центра капли; на чальный диаметр капли был постоянен и составлял ~ 2 мм.

Измерения температуры вокруг испаряющейся капли показали, что закономерности и механизм протекания процесса существенно зависят от температуры окружающей среды. В исследуемом диапазоне температур можно качественно выделить четыре режима протекания процесса (рис. 1).

$T_0 < 300^\circ\text{C}$. В ходе процесса наблюдается незначительное понижение температуры среды, обусловленное испарением капли. По окончании испарения температура среды принимает первоначальное значение. Профили температур при испарении в атмосфере азота и воздуха подобны, а времена жизни капли близки: их максимальное отличие наблюдается при приближении к верхней границе области ($T_0 \approx 300^\circ\text{C}$).

$T_0 \approx 300—330^\circ\text{C}$. При $T_0 > 300^\circ\text{C}$ характер процесса меняется — после периода индукции участок понижения температуры сменяется резким взрывным ростом, и температура среды становится выше начальной. При этом термопара регистрирует периодические колебания температуры, частота которых с увеличением T_0 возрастает, а амплитуда уменьшается.

В области $T_0 \approx 330—490^\circ\text{C}$ испарение сопровождается значительными разогревами газовой фазы ($\sim 100^\circ\text{C}$), но в отличие от предыдущего случая колебания температуры отсутствуют. Следует отметить, что в интервале $T_0 \approx 300—490^\circ\text{C}$ повышение температуры не сопровождается появлением видимого свечения.

$T_0 \approx 490—600^\circ\text{C}$. На рис. 1, г видно, что в этой области температур воспламенение капли имеет четко выраженный двухстадийный характер. Вслед за резким ростом температуры, после стадии «инертного» испарения, продолжается плавный прирост температуры, заканчивающийся воспламенением и появлением видимого пламени. Характерная особенность этого режима: время «инертного» испарения (при увеличе-

нии T_0 от 490 до 600°C τ_1 уменьшается от 1,0 до 0,6 с) всегда меньше периода индукции второй стадии процесса (на границах области τ_2 составляет соответственно 2,6 и 1,0 с).

Полученные экспериментальные данные не дают однозначного ответа, являются ли замеченные явления результатом окислительных реакций, протекающих в газовой фазе, или они связаны с тепловым режимом гетерогенной реакции окисления углеводородов [6], протекающей на поверхности термодпар. В связи с этим были проведены эксперименты, в которых термодпары запаивались в тонкий кварцевый капилляр (известно [6], что кварц обладает малой каталитической активностью) с наружным диаметром ~ 100 мкм, а капля подвешивалась на кварцевой нити. Эти эксперименты показали, что характер и закономерности протекания процесса, описанные выше, остались прежними. Небольшое искажение хода температурных кривых и уменьшение абсолютных значений разогревов можно объяснить увеличением инерционности датчика. На незначительное влияние гетерогенных реакций на основные закономерности процесса также указывает хорошее соответствие между температурными кривыми, полученными при измерении различными термодпарами.

Обсуждение результатов

Приведенные результаты свидетельствуют о существенном влиянии на закономерности процесса окислительных реакций, протекающих в паровой фазе вблизи поверхности капли при ее испарении, и могут быть объяснены с позиций газофазного окисления углеводородов (см., например, [7, 8] и цитированную в них литературу).

При рассмотрении кинетики и механизма реакции окисления углеводородов (предварительно приготовленные смеси) принято выделять две области, обычно различающиеся как кинетическими особенностями, так и продуктами реакции: низкотемпературного окисления, включающую область холодного пламени, и высокотемпературную область. Такое качественное разделение по областям возможно и при испарении капли *n*-декана. Действительно, как следует из рис. 2, на котором представлена зависимость максимальных разогревов газовой фазы $\Delta T_{\max} = (T_{\max} - T_0)$ от температуры среды T_0 , границе низкотемпературного окисления соответствует $T_0 \approx 300^\circ\text{C}$, высокотемпературной — $T_0 \approx 490^\circ\text{C}$.

Увеличение ΔT_{\max} на границе первой области, вероятно, связано с холоднопламенным режимом протекания реакции, а замеченное периодическое изменение температуры соответствует визуально наблюдаемому в статических условиях проведения эксперимента с предварительно приготовленными смесями пульсирующим холодным пламенем [7]. Отсутствие же свечения при испарении капли, вероятно, обусловлено значительной скоростью массопереноса в газовой фазе, вследствие чего возбужденные молекулы, образующиеся в зоне реакции, «размазываются» по пространству, и их концентрация оказывается меньшей, чем это необходимо

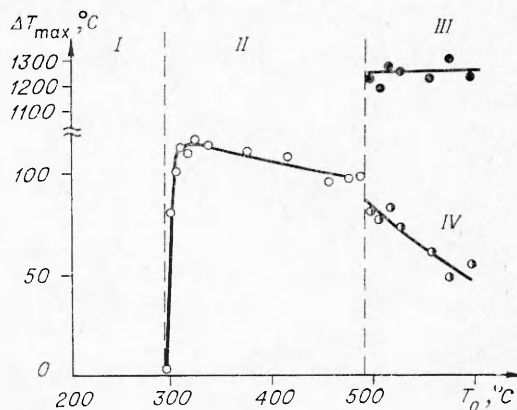


Рис. 2. Зависимость максимальных разогревов газовой фазы от температуры среды.

I — инертное испарение; II — область холодных пламен; III — область видимого пламени; IV — разогрев первой стадии.

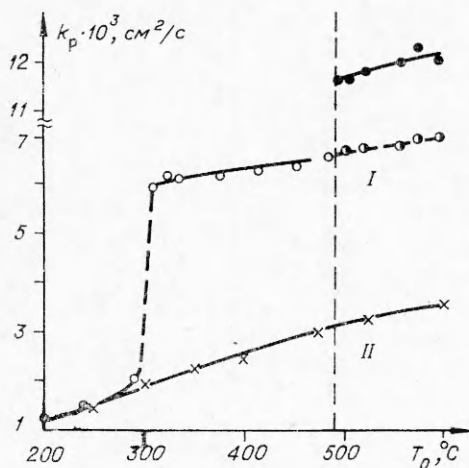


Рис. 3. Зависимость равновесных значений константы скорости испарения от температуры среды.
I — холоднотемпературное горение; II — горение в среде азота.

области отрицательного температурного коэффициента скорости реакции [8].

Наиболее интересная особенность испарения капли в окислительной среде — это двухстадийное воспламенение (см. рис. 1, з), которое существует при переходе в высокотемпературную область. По аналогии с имеющимися представлениями о природе двухстадийного воспламенения предварительно приготовленных смесей [8], можно предположить, что и при воспламенении капли срыву теплового равновесия (появлению видимого высокотемпературного пламени) предшествует холоднотемпературное горение. Во время этой стадии образуются сравнительно легко окисляющиеся продукты реакции, дальнейшее превращение которых, вероятно, и приводит к высокотемпературному воспламенению. Характер зависимости ΔT_{\max} от T_0 на стадии холоднотемпературного горения, вероятно, подтверждает высказанную в [7] гипотезу о наличии зоны отрицательного температурного коэффициента реакции и внутри области высокотемпературного воспламенения.

Проведенные гравиметрические измерения показали однозначную связь между температурой зоны пламени (см. рис. 2) и равновесным значением константы скорости испарения $k_p = d(d_s^2)/dt$ (рис. 3)². На рис. 3 для сравнения приведены значения k_p при испарении капли в атмосфере азота.

Анализ экспериментальных данных показал, что при испарении капли углеводородных топлив можно выделить два режима горения: область холодного пламени ($T_0 = 300\text{--}490^\circ\text{C}$) и область видимого высокотемпературного пламени ($T_0 > 490^\circ\text{C}$), причем «горячему» пламени предшествует холоднотемпературное горение с более низкой скоростью испарения (штриховая линия на рис. 3). При сопоставлении результатов, представленных на рис. 2 и 3, видно, что при переходе в область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции ΔT_{\max} уменьшается, в то время как k_p в этой области практически постоянно. Это объясняется тем, что скорость испарения капли определяется не величи-

для появления видимого свечения. Интересно отметить, что если при проведении экспериментов в статических условиях обычно наблюдалось несколько периодических пламен (не более 5—6 [8]), то в данном случае количество пульсаций определялось лишь массой капли. Поэтому можно ожидать, что использование капли постоянного размера (пористый шар с непрерывной подачей реагента) даст возможность более детально исследовать это явление.

На рис. 2 видно, что между низко- и высокотемпературной областями воспламенения расположена область, в которой ΔT_{\max} с ростом температуры среды уменьшается. Такой ход зависимости ΔT_{\max} от T_0 можно объяснить наличием для углеводородов

² Аналогичный вид зависимости $k_p(T_0)$ при испарении капли *n*-гептана был получен в [3]. Проведенные термометрические измерения при испарении капли *n*-гептана $d_n \approx 2$ мм показали: области пульсирующего режима соответствует $T_0 = 305\text{--}350^\circ\text{C}$, области отрицательного температурного коэффициента реакции — $T_0 = 350\text{--}510^\circ\text{C}$, что находится в хорошем соответствии с границами областей, найденными в [3].

ной ΔT_{\max} , а абсолютным значением температуры в зоне пламени, которая в этом температурном интервале несколько возрастает (T_{\max} изменяется от 450 до 550°C).

Полученные результаты указывают на сложный характер и механизм протекания химической реакции в газовой фазе при испарении капли, что накладывает определенные ограничения на класс систем, к которым могут быть применимы существующие теоретические представления по воспламенению капли [5].

Авторы благодарят А. Г. Мержанова за ценные замечания при обсуждении полученных результатов.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
16/VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Williams. Oxidation and Combustion reviews, 1968, 3, 1.
2. A. V. Hedley, A. S. M. Nuguzaman, G. F. Martin. J. of the Inst. of Fuel, 1971, XLIV, 360.
3. Ю. М. Григорьев.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
4. Л. Н. Гальперин, Ю. Р. Колесов, Н. А. Зеленев. Измерит. техника, 1971, 4.
5. В. Н. Bloshenko, A. G. Merzhanov и др.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
6. Л. Я. Марголис. Гетерогенное каталитическое окисление углеводов. Л., «Химия», 1967.
7. В. Я. Штерн. Механизм и окисление углеводов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1960.
8. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кипетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ МАГНИЯ

В. И. Шевцов, В. П. Фурсов, Л. Н. Стесик

В ходе исследования дисперсности конденсированной фазы, которая образуется при горении составов, содержащих магний, было установлено, что при давлениях 20 атм и выше конденсированные продукты горения состоят в основном из субмикронных частиц. Это свидетельствует о протекании реакции окисления магния в паровой фазе [1, 2]. В области давлений менее 20 атм частицы окиси магния представляют собой бесформенные образования: осколки полых сфер, чешуйки, агломераты. Следовательно, при низких давлениях режим горения частиц магния существенно отличается от парофазного.

В связи с этим было проведено исследование процесса окисления одиночных частиц магния в воздухе при атмосферном давлении. Частица магния, размер которой предварительно определялся под микроскопом, помещалась в кварцевую трубку с внутренним диаметром 2,5÷3 мм, длиной 30 мм и толщиной стенки 0,1—0,3 мм. Трубка нагревалась нихромовой спиралью, намотанной по наружной поверхности. Температура воздуха в трубке регистрировалась платинородиевой термопарой с диаметром спаев 0,1—0,2 мм, который располагался рядом с частицей на расстоянии, составлявшем несколько ее диаметров. Сигнал с термопары записывался с помощью потенциометра ЭПП-09. Визуальные наблюдения за поведением частицы магния при нагревании, кино- и фотосъемка, а также фоторегистрация свечения частицы осуществлялись через лупу ТЛА.