

ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА.
IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

А. Г. Струнина, В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов
(Москва)

В работах [1—3] теоретически рассмотрены закономерности теплового взрыва в динамических условиях — при линейном изменении температуры окружающей среды со временем. В данной работе излагаются результаты экспериментального исследования этих закономерностей.

Опыты проводились в реакционных сосудах с малым коэффициентом теплоотдачи [4] (т. е. в условиях, когда в зоне реакции практически отсутствует градиент температуры).

Температура T_0 окружающей среды (теплоносителя) изменялась по линейному закону $T_0 = T_n \pm wt$. Начальная температура T_n поддерживалась постоянной лишь в течение времени, необходимого для прогрева вещества до этой температуры. Линейное изменение T_0 достигалось путем вращения с постоянной скоростью головки контактного термометра термостата. Опыты по линейному охлаждению проводились только с веществами, разлагающимися в изотермических условиях с самоускорением; при этом T_n не превышала некоторой температуры T_n^* [2], при которой еще возможно квазистационарное протекание предвзрывного разложения в статических условиях.

Ниже приводятся результаты экспериментального исследования закономерностей теплового взрыва при нагреве и охлаждении тетрила, пикоксилина и дины.

1. **Тетрил** представляет собой удобную модель для исследования, так как основные характеристики теплового взрыва в статических условиях [4, 5] и кинетика его термического разложения [6] хорошо изучены. Скорость тепловыделения при разложении тетрила может быть описана законом автокаталитической реакции 1-го порядка $\frac{dq}{dt} = Q k_0 e^{-E/RT} \times (1 - \eta) (\eta + \eta_0)^{-1}$ со следующими значениями параметров: тепловой эффект $Q = 520 \text{ ккал/см}^3$, энергия активации $E = 38 \text{ ккал/моль}$, предэкспонент $k_0 = 3,98 \cdot 10^{15} \text{ 1/сек}$, критерий автокаталитичности $\eta \approx 0,18$. Энергия активации начальной реакции и энергия автокаталитической для тетрила близки, и поэтому можно считать, что η_0 не зависит от температуры.

Тетрил исследовался в расплавленном состоянии, отношение высоты столбика вещества (l) к диаметру (d) равнялось 2.

¹ Изменением объема вещества в ходе процесса пренебрегаем, так как для тетрила оно не превышает 23%.

Линейный нагрев. Изучение закономерностей теплового взрыва тетрила в условиях линейного повышения температуры окружающей среды проведено в диапазоне скоростей нагрева (ω) 0,8—17,4 °/час ($d=0,8$ см, критическая статическая температура 146°С). Результаты эксперимента показывают, что при скоростях нагрева, меньших критической (равной в данном случае 2,4 °/час), имеет место безвзрывное разложение тетрила с небольшим разогревом, являющимся функцией скорости. При больших скоростях всегда наступает взрыв. Зависимость величины максимального разогрева, достигаемого в невзрывных опытах, от скорости нагрева, такова:

ω , °/час	ΔT_{\max} , °С
0,8	5,8
0,9	7,2
1,9	12,2

В табл. 1 проведено численное сравнение экспериментальных и расчетных значений критической скорости нагрева ω_* и соответствующей ей критической динамической температуры T_{0*} . Расчет ω_* проводился по формуле

$$\omega_* = \frac{RT_*^2}{E} \cdot k_0 e^{-E/RT_*} \cdot \omega_* = 2,69 \omega_* \text{ °/час.} \quad (1)$$

Таблица 1
Экспериментальные и расчетные значения критических характеристик тетрила в условиях нагрева

Характеристики тетрила	Эксперимент	Расчет	
		квазистационарное приближение	псевдоизотермическое приближение
ω_* , °/час	2,4	4	1,5
T_{0*} , °С	147,5	147,5	147,5

Безразмерная скорость ω_* в квазистационарном приближении [1] определяется выражением

$$\omega_* = \frac{(1 + \eta_0) \cdot \nu}{\nu^2 - 1} \cdot e = 1,481,$$

в псевдоизотермическом

$$\omega_* = \frac{(1 + \eta_0) \cdot \nu}{\nu^2 - 1} = 0,545.$$

Параметр ν есть функция только η_0 : $\eta_0 \cdot e^\nu = \frac{\nu + 1}{\nu - 1}$ (для тетрила $\nu \approx 2,55$). Истинное значение критической скорости нагрева, как видно из таблицы, лежит между двумя приближенными.

Критическая динамическая температура рассчитывалась по формуле

$$T_{0*} = \frac{RT_*^2}{E} \cdot \theta_{0*} + T_* = 9,24 \theta_{0*} + 146^\circ \text{С.}$$

θ_{0*} и в квазистационарном и в псевдоизотермическом приближении равно $\ln \frac{\nu^2}{\nu^2 - 1}$ ($\theta_{0*} = 0,165$). На рис. 1, 1 представлена зависимость T_{0+} от скорости нагрева¹. Эта зависимость находится в соответствии с теоретическими выводами [1] (T_{0-} растет с увеличением ω , а кривая $T_{0+}(\omega)$ имеет мини-

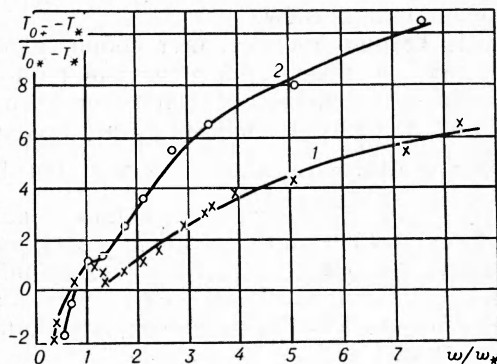


Рис. 1. Зависимость $T_{0\pm}$ тетрила (1) и пироксилина (2) от скорости нагрева.

T_0 — температура окружающей среды в момент достижения максимального разогрева системы, T_{0+} — в момент ее самовоспламенения.

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и расчетные значения температуры возникновения взрыва T_{0+} (и максимального разогрева T_{0-}) тетрила в зависимости от ω

ω/ω_*	$T_{0\pm}$			ω/ω_*	$T_{0\pm}$		
	эксперимент	квазистационарное приближение	псевдоизотермическое приближение		эксперимент	квазистационарное приближение	псевдоизотермическое приближение
0,313	143,0	143,0	—	2,375	148,3	147,1	147,1
0,392	144,0	143,5	—	2,900	149,7	147,7	147,5
0,788	146,5	147,2	—	3,330	150,5	148,1	147,9
1,166	147,5	146,2	146,9	3,917	151,7	148,7	148,3
1,292	146,8	146,0	146,4	5,040	152,5	149,4	148,8
1,330	146,6	146,1	146,3	5,458	152,5	149,7	149,0
1,696	147,2	146,4	146,4	7,250	154,1	150,2	149,6
2,100	147,7	146,8	146,8				

мум. Минимальное значение температуры возникновения взрыва приблизительно соответствует критической статической $T_{0\min} = 146,6^\circ\text{C}$). Численное сравнение экспериментальных и расчетных значений $T_{0+} = T_{0+}(\omega)$ проведено в табл. 2. Температура $T_{0\mp}$ определяется по выражению

$$T_{0\mp} = \frac{RT_*^2}{E} \theta_{0\mp} + T_*. \quad (3)$$

Безразмерная температура θ_{0-} в квазистационарном приближении рассчитывается по формуле

$$\theta_{0-} = \ln \frac{\omega^\nu}{1 + \gamma_0} - (\nu^2 - 1) \cdot \frac{\omega}{e(1 + \gamma_0)^\nu}.$$

(В псевдоизотермическом приближении величина θ_{0-} не определяется.) Безразмерная температура θ_{0+} рассчитывается в квазистационарном приближении из выражения

$$\gamma_0 (1 + \gamma_0)^2 \frac{\exp \left[(1 + \theta_{0+}) + \frac{1 + \gamma_0}{\omega} e^{(1 + \theta_{0+})} \right]}{\left\{ \gamma_0 \cdot \exp \left[\frac{1 + \gamma_0}{\omega} e^{(1 + \theta_{0+})} \right] + 1 \right\}^2} = \frac{e(1 + \gamma_0)^2}{4} + \omega \gamma,$$

в псевдоизотермическом

$$\gamma_0 \cdot \frac{\exp \left(\theta_{0+} + \frac{1 + \gamma_0}{\omega} e^{\theta_{0+}} \right)}{\left[\gamma_0 \cdot \exp \left(\frac{1 + \gamma_0}{\omega} e^{\theta_{0+}} \right) + 1 \right]^2} = \frac{1}{4}.$$

Как видно из табл. 2, поведение функции $T_{0+} = T_{0\mp}(\omega/\omega_*)$ лучше описывает формула, полученная в квазистационарном приближении. С увеличением ω/ω_* расхождение истинных и расчетных значений возрастает. Верхняя граница использования приближенных решений определяется точностью, предъявляемой к значению температуры возникновения взрыва.

Линейное охлаждение. Исследование закономерностей теплового взрыва тетрила в условиях снижения температуры окружающей среды проведено при различных значениях начальных температур ($T_n = 147 \div 153,5^\circ\text{C}$) в пределах диапазона квазистационарности ($d=1,24\text{ см}$, $T_* = 142,5^\circ\text{C}$).

Зависимость критической скорости охлаждения от начальной температуры определялась путем подбора начальной температуры T_{n*} для фиксированного значения ω . Разность между температурами, соответствующими взрывному и невзрывному протеканию процесса при всех скоростях охлаждения, равнялась $\sim 1^\circ$. Зависимость $T_{n*}(\omega)$ представлена на рис. 2, 1. Как и следовало ожидать [2], с увеличением ω начальная температура в критическом режиме (T_{n*}) увеличивается.

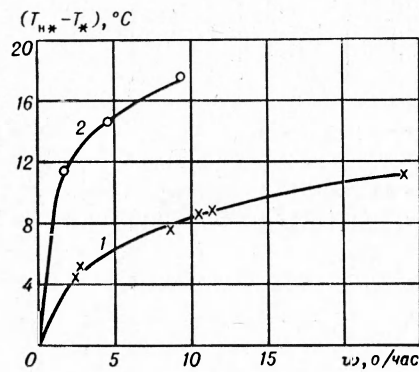


Рис. 2. Зависимость T_{n*} тетрила (1) и пироксилина (2) от скорости охлаждения.

Таблица 3
Экспериментальные и расчетные значения T_{n*} тетрила в зависимости от скорости охлаждения

$\omega, \text{ }^\circ/\text{час}$	$T_{n*}, \text{ }^\circ\text{C}$		
	эксперимент	точное решение	псевдоизотермическое приближение
2,5	147,0	147,3	148,4
2,8	147,5	147,5	148,5
8,6	150,0	149,5	—
10,6	151,0	149,9	—
11,4	151,5	150,2	—
24,0	153,5	151,4	—

В табл. 3 проведено сравнение экспериментально определенных значений T_{n*} с расчетными. Расчет зависимости $T_{n*}(\omega)$ производится по формуле псевдоизотермического приближения

$$\theta_{n*} = \ln \left[0,5 + \sqrt{0,25 + \frac{\omega^2}{(1 + \eta_0)^2}} - \frac{\omega}{1 + \eta_0} \ln \left(\eta_0 \cdot \frac{0,5 + \sqrt{0,25 + \frac{\omega^2}{(1 + \eta_0)^2}} + \frac{\omega}{1 + \eta_0}}{0,5 + \sqrt{0,25 + \frac{\omega^2}{(1 + \eta_0)^2}} - \frac{\omega}{1 + \eta_0}} \right) \right].$$

Переход от безразмерных переменных к размерным по формулам (1), (2). Этим выражением можно пользоваться в интервале скоростей охлаждения до $\omega = \frac{(1 - \eta_0)(1 + \eta_0)^2}{4\eta_0}$. В связи со слабой автокаталитичностью тетрила, этот интервал не охватывает всей области квазистационарного протекания предвзрывного разложения и поэтому в табл. 3 вместе с результатами расчета по этой формуле приведены значения T_{n*} , полученные на электронно-счетной машине. Расхождение между экспериментальными и расчетными значениями T_{n*} не превышает $\sim 2^\circ$.

В области взрывного разложения тетрила ($\omega < \omega_*$) при начальных температурах 147 и 151,5 $^\circ\text{C}$ определены зависимости температуры возникновения взрыва T_0 от скорости охлаждения. В табл. 4 проведено

численное сравнение экспериментально определенных значений T_{0+} с расчетными. Для начальной температуры 147°C этот расчет проделан по формуле псевдоизотермического приближения

$$\frac{\exp\left[\theta_{0+} + \frac{1 + \gamma_0}{\omega} (e^{\theta_{0+}} - e^{\theta_n})\right]}{\left[\gamma_0 + \exp\frac{1 + \gamma_0}{\omega} (e^{\theta_{0+}} - e^{\theta_n})\right]^2} = \frac{1}{4\gamma_0},$$

переход к размерным переменным по выражениям (1), (3). Расхождение не превышает $\sim 1,5^\circ$. При начальной температуре $151,5^\circ\text{C}$, где приближенная формула для тетрила не может быть использована (см. табл. 3), экспериментально определенные значения T_{0+} сравнивались с рассчитанными на электронно-счетной машине. Расхождение не превышает $\sim 2^\circ$.

2. Исследование закономерностей теплового взрыва **пироксилина** в динамических режимах представляет интерес с точки зрения сравнения их с аналогичными закономерностями для тетрила, так как у пироксилина при термическом разложении самоускорение реакции проявляется значительно сильнее, чем у тетрила.

Эксперимент проводился с прессованными образцами цилиндрической формы ($\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$). Отношение l/d во всех опытах равнялось 2.

Линейный нагрев. Исследование закономерностей теплового взрыва пироксилина в условиях нагрева проведено в диапазоне скоростей $1,2\text{--}15,2^\circ/\text{час}$ ($d = 0,5 \text{ см}$, $T_* = 152^\circ\text{C}$). Критическая скорость нагрева оказалась равной $2^\circ/\text{час}$. Расчет критической скорости по приближенным формулам на основе кинетических данных [7] дает завышенный результат. (ω_* по псевдоизотермическому приближению равна $2,4^\circ/\text{час}$, по квазистационарному — $6,5^\circ/\text{час}$.) Это объясняется, видимо, тем, что кинетические параметры [7], полученные в условиях свободного выхода продуктов разложения (насыпная плотность, навески $0,05\text{--}0,6 \text{ г}$), нельзя использовать для обработки результатов, полученных при затрудненном газоотводе (прессованные таблетки весом до 4 г), так как газообразные продукты оказывают каталитическое воздействие на процесс термического разложения пироксилина [7].

Определенная экспериментально зависимость $T_{0+} = T_{0+}(\omega)$ представлена на рис. 1, 2. В соответствии с теоретическими выводами эта зависимость более резкая, чем у тетрила, а минимальная температура взрыва приближается к критической динамической.

Линейное охлаждение. Закономерности теплового взрыва пироксилина в условиях охлаждения изучались в диапазоне квазистационарности при начальных температурах ($T_n = 148,5 \div 154,5^\circ\text{C}$ ($d = 1,2 \text{ см}$, $T_* = 137^\circ\text{C}$) и $T_n = 154,5 \div 164,5^\circ\text{C}$ ($d = 0,5 \text{ см}$, $T_* = 152^\circ\text{C}$). Зави-

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные значения температуры взрыва T_{0+} тетрила при различных скоростях охлаждения

ω/ω_*	$T_n = 147^\circ\text{C}$		$T_n = 151,5^\circ\text{C}$		
	$T_{0+}, ^\circ\text{C}$		$T_{0+}, ^\circ\text{C}$		
	эксперимент	псевдоизотермическое приближение	ω/ω_*	эксперимент	точное решение
0,158	146,6	146,9	0,158	150,8	151,1
0,395	145,9	146,6	0,166	150,7	151,0
0,550	145,3	146,3	0,210	150,6	150,8
0,660	145,0	146,1	0,350	149,5	150,4
0,750	144,5	145,9	0,540	149,1	149,5
			0,706	147,2	148,4
			0,842	145,5	147,3
			0,868	145,3	147,1

симость $T_{н*} = T_{н*}(\omega)$ (рис. 2; 2) у пироксилина более резкая, чем у тетрила.

Температура возникновения взрыва пироксилина как функция скорости охлаждения представлена на рис. 3. Как видно из этого рисунка, T_{0+} уменьшается с увеличением ω (при фиксированном значении T_n) и с уменьшением T_n (при фиксированном ω). Минимальное значение температуры взрыва соответствует критической динамической, которая увеличивается с ростом скорости охлаждения.

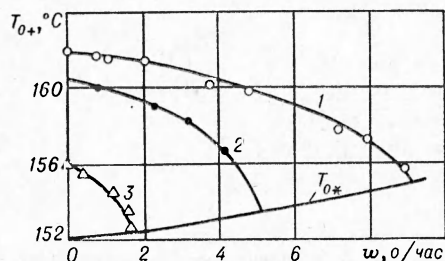


Рис. 3. Зависимость T_{0+} пироксилина от скорости охлаждения при: 1 — $T_n = 162^\circ\text{C}$; 2 — $T_n = 160,5^\circ\text{C}$; 3 — $T_n = 156^\circ\text{C}$.

диапазона квазистационарности. На рис. 4 эта зависимость изображена штриховой линией. Экспериментальные данные для пироксилина и тетрила находятся с ней в хорошем соответствии.

3. По данным работы [8], дина является веществом, кинетика тепловыделения которого описывается законом реакции первого порядка со следующими значениями параметров: предэкспонент — $3,8 \cdot 10^{18}$ 1/сек; энергия активации — 45 ккал/моль; тепловой эффект — 950 ккал/см³. По данным других исследователей [9], предэкспонент и энергия активации имеют иные значения: $2,49 \cdot 10^{13}$ 1/сек и $35,5$ ккал/моль соответственно. Причина такого расхождения не ясна. Возможно, она связана с различными условиями эксперимента в работах [8] и [9] (малые навески вещества, калориметрический метод в [8], большие навески, метод адиабатического саморазогрева в [9]).

В связи с тем, что все продукты термического распада дин являются газообразными, по скорости тепловыделения в единице объема она приближается к модели реакций нулевого порядка [10]. В условиях постоянно нарастающей температуры окружающей среды такая система, как было отмечено ранее [1], должна самовоспламениться при любых скоростях нагрева.

Эксперимент с диной проводился в реакционном сосуде $d=0,85$ см при двух значениях l/d (рис. 5, 1, 2) в диапазоне скоростей нагрева $0,8-55^\circ/\text{час}$. Кривые 3 и 4 на рис. 5 отражают аналогичную зависимость для реакции нулевого порядка, рассчитанную для случая $l/d=5$ на электронно-счетной машине

При теоретическом исследовании закономерностей теплового взрыва в условиях охлаждения было установлено, что зависимость $T_{0+} = T_{0+}(T_n, \omega)$, выраженная в виде $\frac{T_n - T_{0+}}{T_n - T_{0*}} = f(\omega/\omega_*)$, является универсальной, т. е. справедливой для любых веществ с автокаталитической кинетикой разложения при любом значении начальной температуры, не выходящем за пределы

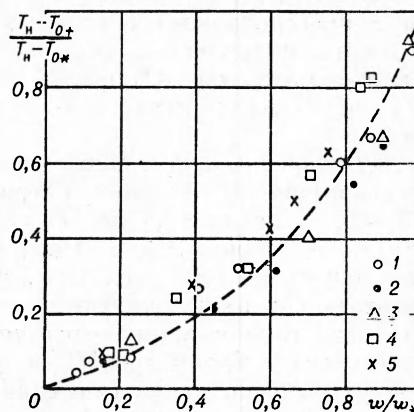


Рис. 4. Зависимость температуры взрыва тетрила и пироксилина от начальной температуры и скорости охлаждения.

Пироксилин: 1 — $T_n = 162^\circ\text{C}$; 2 — $T_n = 160,5^\circ\text{C}$; 3 — $T_n = 156^\circ\text{C}$. Тетрил: 4 — $T_n = 151,5^\circ\text{C}$; 5 — $T_n = 147^\circ\text{C}$.

по уравнению $\omega \gamma \frac{d\theta}{d\theta_0} = e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} - e \cdot (\theta - \theta_0)$ с использованием при

переходе к размерным переменным кинетических параметров [9] (кривая 3) и [8] (кривая 4). В области больших скоростей нагрева экспериментальные кривые имеют такой же вид, как и расчетные, причем линия 3 лучше отражает экспериментально определенную зависимость $T_{0+}(\omega)$. При малых скоростях нагрева экспериментальная кривая искажается, и при ω , меньших некоторого ω_* , самовоспламенения системы не происходит. Причина этого заключается в том, что выгорание вещества к моменту самовоспламенения увеличивается по мере уменьшения скорости нагрева (при $\omega \approx \omega_*$ объем дины перед вспышкой уменьшается приблизительно в 2 раза), что приводит к улучшению условий теплообмена системы с окружающей средой (вследствие влияния торцевых эффектов). В эксперименте при $l/d=1$ выгорание вещества более ощутимо, поэтому искажение кривой начинается при больших скоростях нагрева и величина ω_* также больше, чем в случае $l/d=5$. Интересно отметить, что температуры взрыва при $\omega \approx \omega_*$ и для $l/d=1$ и для $l/d=5$ равняются критической статической, имеющей место при $l/d=0,5$ и $l/d=2,5$ соответственно.

Дину в условиях линейного нагрева можно рассматривать как модель реакции нулевого порядка, но с учетом изменения объема в процессе разложения.

Изложенный выше материал позволяет заключить, что основные теоретические закономерности теплового взрыва в динамических режимах подтверждаются экспериментальными исследованиями.

Поступила в редакцию
19/1 1966

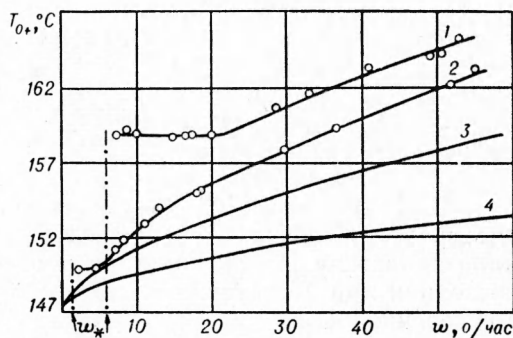


Рис. 5. Зависимость T_{0+} дины от скорости нагрева.
1 — $l/d=1$ ($T_*=154,5^\circ\text{C}$); 2 — $l/d=5$ ($T_*=147,5^\circ\text{C}$);
3, 4 — расчетные кривые.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, А. Г. Струнина. Научно-технические проблемы горения и взрыва. 1965, 1.
2. А. Г. Струнина, А. Г. Мержанов, З. Б. Майофис. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 2.
3. А. Г. Струнина, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1965, 3.
4. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. ЖФХ, 1964, 11.
5. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 128, 6.
6. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов, Г. Б. Манелис. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 10.
7. Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов, Л. П. Смирнов, Ф. И. Дубовицкий. Кинетика и катализ, 1962, III, 1.
8. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов, В. В. Барзыкин, Г. Б. Манелис. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 6.
9. D. Gross, A. V. Amster. 8 Sump. Comb., 1960.
10. Ф. И. Дубовицкий, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 6.