

В. И. Лисицкий, А. Г. Мержанов

(Москва)

О ЗАЖИГАНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ ПОТОКОМ ГОРЯЧЕГО ГАЗА

При исследованиях процессов зажигания взрывчатых веществ и порохов потоком горячего газа (см., например, [1]) не уделялось должного внимания анализу условий теплообмена между исследуемым веществом и окружающей средой. В связи с этим полученные данные относятся к неопределенным условиям эксперимента и не могут быть использованы для теоретических обобщений. Поэтому основное требование к методике, изложенной в данной работе, заключалось в осуществлении четких, воспроизводимых, поддающихся расчету или непосредственному измерению и регулированию условий теплообмена между веществом и потоком газа.

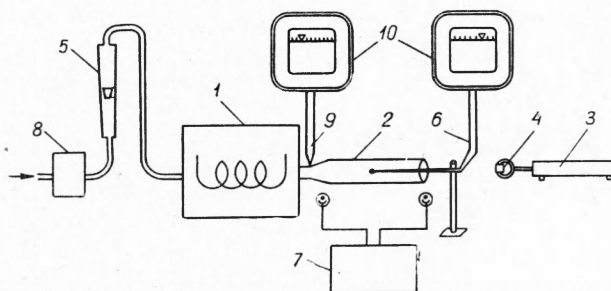


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — печь; 2 — реакционный сосуд; 3 — пневматическое подающее устройство; 4 — образец взрывчатого вещества; 5 — ротаметр; 6 — подвижная термопара; 7 — фотоэлектрическое устройство; 8 — влагоотделитель; 9 — термопара для регулирования температуры (хромель—копкль); 10 — потенциометры.

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 1. Газ из баллона или воздушной сети продувался через печь и попадал в реакционный сосуд, в который с помощью специального пневматического устройства вводился образец исследуемого вещества. Реакционный сосуд теплоизолирован и снабжен обмоткой теплового экрана, предназначенной для ликвидации осевых и радиальных градиентов температуры в потоке. Расход газа измерялся ротаметром, температура газового

потока T_0 — подвижной термопарой. Точность поддержания и измерения температуры $\pm 1,5^\circ \text{C}$. Специальное фотоэлектрическое устройство фиксировало моменты ввода образца в сосуд и воспламенения (по свечению).

Введение образца в сосуд практически не изменяло установившуюся температуру потока на выходе из сосуда вплоть до воспламенения образца. Время ввода образца $0,1 \text{ сек}$; такая же погрешность при измерении задержки зажигания t_3 . При использовании в качестве рабочего газа воздуха применялся влагоотделитель. Установка допускала возможность предварительного подогрева и охлаждения образцов. Образцы изготавливались в виде цилиндрических таблеток и вводились в сосуд так, чтобы ось цилиндра была перпендикулярна скорости потока (поперечное обтекание). Для ликвидации угловых эффектов при обтекании к торцам образца приклеивались таблетки из асбоцемента такого же диаметра; при этом тщательно контролировалось отсутствие выступов у образца, так как небольшой выступ ($\sim 0,5 \text{ мм}$) из-за интенсификации теплообмена у кромки приводит к существенному уменьшению времени задержки зажигания (в несколько раз). Длина таблеток l соответствовала насыщению кривой $t_3(l)$ при наименьшей температуре опытов.

Поскольку зажигание является существенно нестационарным процессом, то при анализе условий теплообмена между образцом и потоком принципиальное значение приобретает вопрос о применимости обычных стационарных представлений о коэффициенте теплоотдачи. Очевидно, что ответ на поставленный вопрос связан с соотношением между временами задержки воспламенения и нестационарного развития пограничного слоя при обтекании t_n .

Если $t_3 \gg t_n$, то процесс теплопередачи в газе развивается квазистационарно и условия опыта можно характеризовать величиной коэффициента теплоотдачи α . Согласно Больтце [2],

$$t_n \approx 0,18 \frac{d}{u},$$

где d — диаметр образца; u — скорость набегающего потока. Установка использовалась для работы в режиме, при котором $k = \frac{t_n}{t_3} \ll 1$. Например, при обтекании воздухом для $d = 1,2 \text{ см}$, $u = 121 \text{ см/сек}$, $T_0 = 300^\circ \text{C}$, $t_3 = 42 \text{ сек}$, $k \approx 4 \cdot 10^{-5}$.

Условие $k \ll 1$ (критерий квазистационарности) означает, что путь, который проходит частица газа за время задержки зажигания, намного больше диаметра образца.

В условиях опыта теплообмен образца с окружающей средой осуществляется как конвекцией (с потоком газа), так и излучением (со стенками сосуда). Как следует из теории теплообмена [3], конвективный коэффициент теплоотдачи на лобовой образующей цилиндра¹ можно рассчитать по формуле:

$$\alpha_k = 1,14 \lambda \left(\frac{u}{d \cdot \nu} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{\nu}{a} \right)^{0,371}, \quad (1)$$

где u — скорость набегающего потока; λ — коэффициент теплопровод-

¹ Как показали визуальные наблюдения, именно в этом месте начинается воспламенение.

ности; ν — кинематическая вязкость; a — температуропроводность газа; d — диаметр образца.

Если роль излучения невелика, что имеет место при не очень высоких температурах, то лучистый теплообмен приближенно также можно охарактеризовать величиной коэффициента теплоотдачи:

$$\alpha_u \approx \sigma \varepsilon \bar{\psi} T_{\text{ст}}^3, \quad (2)$$

где σ — постоянная Стефана — Больцмана; ε — степень черноты поверхности образца; $T_{\text{ст}}$ — температура стенки сосуда (равная температуре газа); $\psi = 1 + \frac{T}{T_{\text{ст}}} + \left(\frac{T}{T_{\text{ст}}}\right)^2 + \left(\frac{T}{T_{\text{ст}}}\right)^3$; $\bar{\psi} \approx 2,75$; T — температура поверхности образца.

Совместное действие конвекции и излучения определяется выражением:

$$\alpha = \alpha_k + \alpha_u. \quad (3)$$

В условиях опытов α_u/α не превышало 30%. Описанная установка позволяет проводить исследование самовоспламенения теплового взрыва, зажигания и закономерности в переходной области [4].

Настоящая работа посвящена изучению процесса зажигания. Наименьшие температуры опытов, соответствующие зажиганию, подбирались из условия независимости t_3 от d при $\alpha = \text{const}$.

В качестве рабочей газовой среды в опытах использовались воздух, азот, аргон и углекислый газ. Величины, характеризующие процесс, изменялись в пределах: $T_0 = (250 \div 370)^\circ \text{C}$; $d = (0,6 \div 1,8) \text{ см}$; $u = (90 \div 270) \text{ см/сек}$; $\text{Re} = 150 \div 550$; $t_3 = (15 \div 95) \text{ сек}$.

В качестве объекта исследования был выбран пироксилин № 1 — модельное вещество для исследования процессов воспламенения неле-

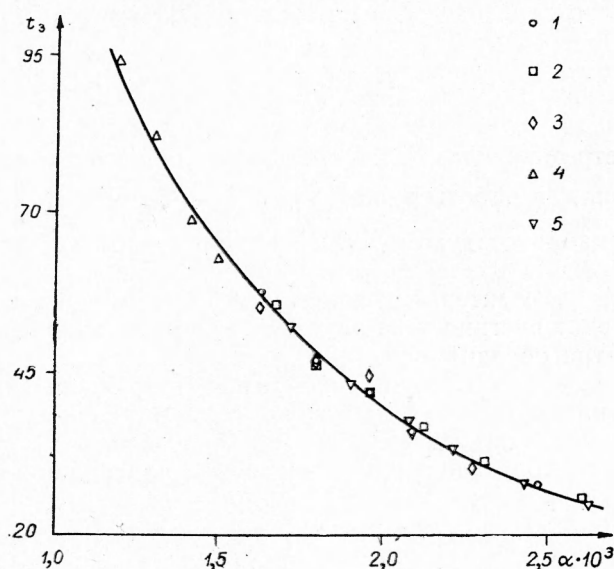


Рис. 2. Зависимость времени задержки t_3 (сек) зажигания от коэффициента теплоотдачи α (кал/см² · сек · град).

Эксперименты: 1 — с воздухом или азотом при различных скоростях набегающего потока; 2 — с воздухом для разных диаметров образца; 3 — с воздухом и зеркальной вставкой; 4 — в потоке аргона; 5 — в потоке углекислого газа.

тухих конденсированных веществ. Модельные свойства пироксилина обусловлены рядом факторов [5]; главные из них: отсутствие фазовых превращений, определяющая роль реакций в конденсированной фазе и знание кинетических параметров. Задача эксперимента — исследование зависимости t_3 от величин α , T_0 и T_n (T_n — начальная температура образца). В опытах использовались прессованные образцы плотностью $1,5 \text{ г/см}^3$. Воспроизводимость результатов хорошая. Наибольшие отклонения от среднего значения не превышают 6%. Обычно проводилось 3—4 одинаковых опыта.

Зависимость t_3 от α изучалась при температурах газа 300°C (рис. 2) и 350°C и $T_n = 25^\circ \text{C}$. Величина α изменялась путем использования различных газов (через теплофизические константы), а также путем изменения скорости потока, диаметра образца и коэффициента лучистого теплообмена. Последняя величина менялась введением в сосуд стеклянной оболочки, посеребренной с внутренней стороны (при этом полагалось $\alpha_u = 0$). Тот факт, что все экспериментальные точки, соответствующие различным значениям u , d , λ , a , ν , ϵ , лежат на одной кривой (см. рис. 2), свидетельствует о возможности использования приведенных формул (1)—(3) для описания процесса зажигания в данных условиях. Чисто тепловое действие окислительной воздушной среды (пироксилин — вещество с отрицательным кислородным балансом, и продукты его термического разложения способны к окислению) связано с тем, что к воспламенению пироксилина приводит начальная стадия экзотермического превращения, протекающая без выделения газообразных продуктов [5, 6]. Зависимость, представленная на рис. 2, имеет вид

$$t_3 \sim \alpha^{-1,64}.$$

Такое же соотношение имеет место и при $T_0 = 350^\circ \text{C}$. Зависимость t_3 от T_n изучалась при $T_0 = 300^\circ \text{C}$ и $\alpha = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ кал/см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$. Величина T_n изменялась от 25 до 120°C . Эта зависимость (рис. 3) может быть представлена в виде $t_3 \sim (T_0 - T_n)^2$.

Связь t_3 с температурой газового потока исследовалась при $T = 25^\circ \text{C}$, $\alpha = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ кал/см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ и приведена ниже. Ее можно представить в виде $t_3 \sim \exp\left(\frac{A}{RT_0}\right)$ (спрямляется в обычно используемых координатах $\lg t_3; \frac{1}{T_0}$). Однако возможность такого спрямления связана,

$T_0, ^\circ \text{C}$	$t_3, \text{сек}$	$T_0, ^\circ \text{C}$	$t_3, \text{сек}$
290	45,4	330	27,3
300	40,0	340	24,4
310	34,3	350	22,2
320	31,3		

видимо, со сравнительно узким температурным интервалом экспериментов и является следствием сильных нелинейных свойств скорости реакции. Как будет показано ниже, такое представление зависимости $t_3(T_0)$ не отражает истинной связи t_3 с кинетическими параметрами

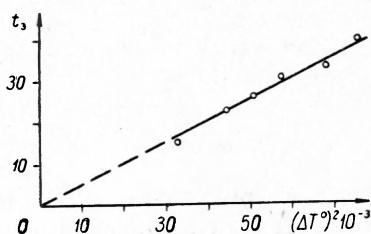


Рис. 3. Зависимость времени задержки t_3 (сек) от начального температурного напора.

процесса, а величина A (которая в данном случае равна 8500 кал/моль) не является энергией активации реакции, приводящей к воспламенению.

Обработку экспериментальных данных проведем в рамках теории подобия. Анализ уравнений зажигания, запись которых не представляет трудностей, приводит к установлению следующих критериев подобия:

$$\Theta_n = \frac{E}{RT_0^2} (T_0 - T_n); \quad H = x \left[\frac{RT_0^2}{E} \frac{1}{Qk_0\lambda} \exp(E/RT_0) \right]^{1/2};$$

$$\beta = \frac{RT_0}{E}; \quad \gamma = \frac{C\rho}{Q} \frac{RT_0^2}{E},$$

где C — удельная теплоемкость; ρ — плотность вещества; Q — тепловой эффект реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель.

Безразмерное время задержки зажигания можно представить в виде

$$\tau = \frac{Qk_0}{C\rho} \frac{E}{RT_0^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \cdot t.$$

Температурный напор источника Θ_n является основным параметром в теории зажигания и представляет собой отношение начальной разности температур к характеристическому температурному интервалу. Очевидно, что зажиганию свойственны большие значения Θ_n . Критерий H характеризует условия теплообмена между образцом и окружающей средой и, по существу, является аналогом известного критерия Био (в случае зажигания в качестве определяющего размера используется не радиус образца, а величина

$$x_0 = \left[\frac{\lambda}{Qk_0} \frac{RT_0^2}{E} \exp\left(\frac{E}{RT_0}\right) \right]^{1/2},$$

характеризующая ширину зоны химической реакции). Смысл параметров β и γ известен из теории теплового взрыва.

Для расчета безразмерных параметров были использованы следующие значения величин: $Qk_0 = 6,35 \cdot 10^{21} \text{ кал/см}^3 \cdot \text{сек}$ и $E = 48500 \text{ кал/моль}$ [5]; $\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$; $\lambda = 3 \cdot 10^{-4} \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$; $C = 0,31 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ (по нашим измерениям).

Интервал изменения безразмерных параметров, соответствующий условиям наших опытов, таков:

$$\Theta_n = 13,29 \div 20,31; \quad H = 1,7 \cdot 10^{-4} \div 1,2 \cdot 10^{-3}; \quad \beta \approx 0,025; \quad \gamma \approx 0,008.$$

При обработке экспериментальных данных искалась зависимость τ_3 от Θ_n и H . Параметры β и γ вследствие их малости и в соответствии с выводами теории теплового взрыва не учитывались.

Результаты эксперимента представлены в виде следующей критериальной эмпирической формулы:

$$\tau_3 = 0,016 \Theta_n^2 H^{-m}, \quad (4)$$

где $m = 1,64$.

Как видно из рис. 4, эта формула хорошо описывает все данные опытов (все экспериментальные точки в координатах $\lg \frac{\tau_3}{\Theta_n^2}$; $\lg H$ ложатся

на одну прямую). Структура формулы подобрана на основе данных по зависимости t_3 от T_H при $\alpha = \text{const}$,

$$T_0 = \text{const} \text{ и } t_3 \text{ от } \alpha \text{ при } T_0 = \text{const}; T_H = \text{const}.$$

Результаты экспериментального исследования зажигания пироксилина, представленные в критериальной форме, имеют теоретический интерес и, вероятно, могут быть применимы для расчета t_3 для других конденсированных объектов при отсутствии фазовых превращений.

Возможно, что формула (4) справедлива в более широком, нежели исследованном, интервале изменения параметров. Однако ясно, что предельные режимы: $H = \infty$ (идеальный теплообмен на поверхности) и $H = 0$ (отсутствие теплообмена с окружающей средой) этой формулой не описываются. Степенные формулы типа (4) могут выражать закономерности зажигания лишь при выполнении условия:

$$\tau_3(\infty) \ll \tau_3(H) \ll \tau_3(0).$$

К сожалению, в настоящее время количественная

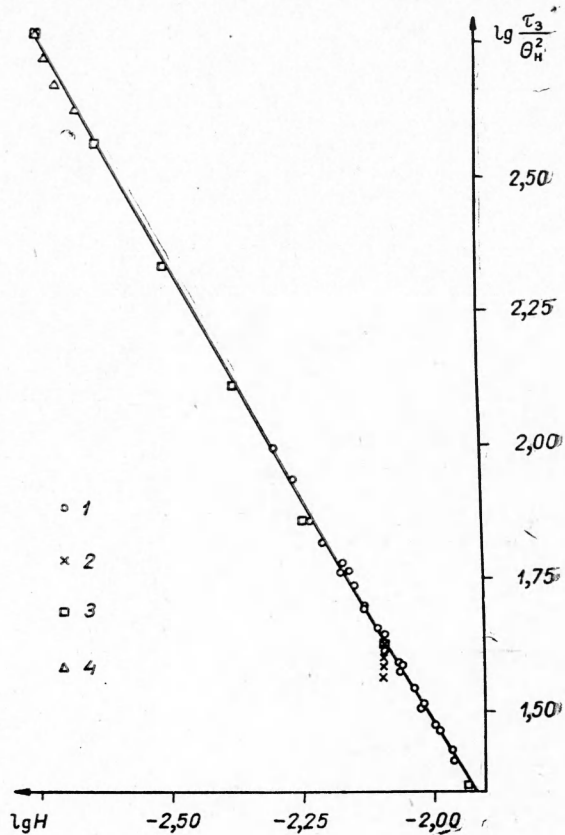


Рис. 4. Зависимость τ_3 от θ_n и H .
1 — экспериментальные точки для $T_0 = 300^\circ \text{C}$, $T_H = 25^\circ \text{C}$ и различных α ;
2 — $T_0 = 300^\circ \text{C}$, разные значения T_H , $\alpha = 1,96 \cdot 10^{-3}$;
3 — разные температуры T_0 , $\alpha = 1,96 \cdot 10^{-3}$;
4 — $T_0 = 350^\circ \text{C}$, разные α .

теория зажигания нелетучих конденсированных веществ конвективным тепловым потоком не разработана. Расчеты Фрезера и Хикса [7, 8] не могут быть применены к описанию результатов данных опытов, так как они проведены в другом (и притом очень узком) интервале изменения параметров ($\theta_n = 4,4 \div 5,3$; $H < 10^{-4}$; $\beta = 0,18$).

Формула (4) указывает на возможность определения кинетических параметров быстротекающих реакций разложения в конденсированной фазе из опытов по зажиганию. Действительно, из (4) следует:

$$\lg \frac{t_3 \cdot T_0^{2+m}}{(T_0 - T_H)^2} = \lg \frac{a}{(Qk_0)^{1-m/2}} + bE \cdot \frac{1}{T_0},$$

$$\text{где } a = 0,016C \cdot \rho \lambda^{m/2} \alpha^{-m} \left(\frac{E}{R} \right)^{1+m/2};$$

$$b = \frac{0,4343}{R} \left(1 - \frac{m}{2} \right).$$

Результаты эксперимента при $\alpha = \text{const}$ должны спрямляться в этих координатах; при этом параметры прямой определяют величины Qk_0 и E . В качестве иллюстрации на рис. 5 приведены данные таблицы 1, спрямленные по указанной схеме. Значения кинетических параметров, соответствующие этой прямой, таковы: $E = 48000 \text{ кал/моль}$; $Qk_0 = 5,4 \cdot 10^{21} \text{ кал/см}^3 \cdot \text{сек}$. Интересно отметить, что значения энергии активации распада пироксилина, полученные различными методами в существенно различных температурных интервалах, оказались одинаковыми ($140\text{--}165^\circ \text{C}$; $E = 47000 \text{ кал/моль}$ [6]; $223\text{--}255^\circ$; $E = 48500 \text{ кал/моль}$ [5]; $290\text{--}350^\circ \text{C}$; $E = 48000 \text{ кал/моль}$ — по нашим измерениям).

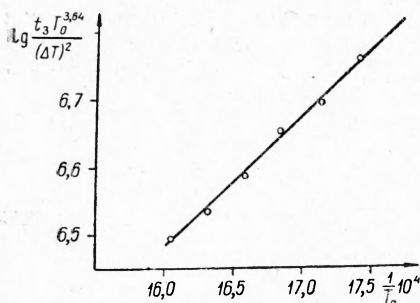


Рис. 5. Связь характеристик зажигания пироксилина в полулогарифмических координатах.

Указанная схема определения кинетических параметров справедлива для веществ, реагирующих в конденсированной фазе, при отсутствии в системе каких-либо фазовых превращений.

Спрявление экспериментальных данных в координатах $\lg t_3; \frac{1}{T_0}$ (см., например, [1]) теоретически не обосновано, а определяемая из наклона прямой эффективная величина A физического смысла не имеет.

Авторы благодарят В. В. Барзыкина и А. Э. Аверсона за обсуждение результатов и В. П. Федурова за помощь при проведении опытов.

Поступила в редакцию
18/1 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Brian and C. A. Me Dowell. Trans. Far. Soc., 1949, 45, 212.
2. E. Boltze. Grenzschichten an Rotationskörpern in Flüssig Reiten mit Kleiner Reibung. dissert., Göttingen, 1908.
3. Г. Гребер, С. Эрк и У. Григуль. Основы учения о теплообмене. М., ИЛ, 1958.
4. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 1963, 148, 1.
5. Ю. М. Григорьев, И. Э. Максимов, А. Г. Мержанов. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1.
6. Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов, М. П. Смирнов, Ф. И. Дубовицкий. Кинетика и катализ, 1962, 3, 1.
7. J. H. Frazer and B. L. Hicks. J. Phys. and Colloid Chem. 1950, 54, 872.
8. B. L. Hicks. J. Chem. Phys, 1954, 22, 412.