

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМА
ГАЗОФАЗНОГО САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ
ПРИ ГОРЕНИИ ПИРОКСИЛИНА И ПОРОХА Н**

А. К. Филоненко
(Москва)

В работе [1] показано, что в газофазном реагирующем потоке могут осуществляться два предельных режима протекания процесса — самовоспламенение и горение. Прямой эксперимент на пироксилине и порохе Н [2], а также проверка некоторых закономерностей, выведенных теоретически [3], показали, что при давлении 15—40 *ати* в газофазной стадии горения у этих веществ осуществляется режим самовоспламенения. Из теории [1] следует, что при изменении условий протекания процесса принципиально возможен переход режима самовоспламенения в режим горения, что на примере горения конденсированных взрывчатых веществ вызвало бы переход ведущей стадии горения из конденсированной фазы в газовую.

Для выяснения режима, в котором происходит процесс, требуется знание кинетических констант высокотемпературных газофазных реакций: энергии активации E и предэкспонента k_0 , которые чаще всего неизвестны. Определение этих эффективных кинетических констант возможно из условия [1]

$$\xi_m = \frac{\varphi(\beta, \gamma)}{\delta} \approx \frac{1}{\delta}; \quad (1)$$

где все параметры берутся для газовой фазы: $\varphi(\beta, \gamma) \approx 1$,

$$\xi_m = \frac{c u_m x_m}{\lambda}; \quad (2)$$

$$\delta = \frac{Q \lambda \rho_0 E k_0 \exp\left(-\frac{E}{R T_0}\right)}{c^2 u_m^2 R T_0^2}; \quad (3)$$

c — теплоемкость, *кал/г·град*; u_m — массовая скорость горения, *г/см²·сек*; x_m — расстояние от конца дымогазовой зоны до максимума скорости тепловыделения, *см*; T_0 — температура темной зоны, $^{\circ}\text{K}$; λ — коэффициент теплопроводности, *кал/см·сек·град*; Q — тепловой эффект реакции, *кал/г*; ρ_0 — плотность при температуре T_0 , *г/см³*; $R = 2$ *кал/моль·град* — газовая постоянная.

Из (1), (2) и (3) получаем $\ln\left(\frac{x_m Q \rho_0}{c u_m R T_0^2}\right) = -\ln(E k_0) + \frac{E}{R T_0}$ и тангенс угла наклона прямой в координатах $Y = \ln\left(\frac{x_m Q \rho_0}{c u_m R T_0^2}\right)$ и

$X=1/RT_0$ дает энергию активации, зная которую можно найти также и k_0 .

$$\text{Путем сравнения } \delta \text{ и } \delta_{кр} = \left[1 + (0,34n + 0,16) \left(\frac{\beta}{\gamma} \right)^{3/2} \right] \frac{\gamma^n \exp\left(-\frac{1}{\gamma + \beta}\right)}{2n! (\gamma + \beta)^2 (n+1)}$$

(n — порядок реакции; $\beta = RT_0/E$; $\gamma = \frac{c R T_0^2}{Q E}$) определяется режим процесса в газовой фазе и наступление смены режимов ($\delta < \delta_{кр}$ — режим самовоспламенения; $\delta > \delta_{кр}$ — режим горения). Одним из наиболее существенных параметров, влияющих на соотношение δ и $\delta_{кр}$, является начальная температура газа T_0 в факеле пламени. Эта температура должна увеличиваться с ростом начальной температуры T_n горящего образца.

Цель данной работы — получение зависимости δ и $\delta_{кр}$ от температуры темной зоны и исследование возможности перехода режима самовоспламенения в режим горения в пламени пироксилина и пороха Н¹.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводились на цилиндрических образцах прессованной пироксилиновой массы диаметром 5 мм с плотностью $\rho = 1,53 \text{ г/см}^3$ при давлении азота 30 и 40 *ати* и начальных температурах образца —60, —40, —20, +20, +80, +110 и +150°С² в бомбе постоянного давления, снабженной кварцевыми окнами. Образцы бронировались раствором плексигласа в дихлорэтаноле и тщательно просушивались. Начальная температура образца задавалась с помощью термоблока, помещенного внутрь бомбы. Спирт (при охлаждении) и вода или глицерин (при нагревании) поступали в термоблок из термостата. Температура образца, градиент температуры вдоль него (не более 2—3° на всю длину) и по сечению, а также время охлаждения или нагревания до нужной температуры (не более 20 *мин*) определялись заранее термометрами, вклеенными в образец.

Для измерения температурного профиля факела пламени оптическим яркостным методом использовалась установка, аналогичная созданной в ИХФ АН СССР [5], с той лишь разницей, что датчиком служил германиевый фотодиод.

Градуировка установки по яркостной температуре осуществлялась подключенной к стабилизированному источнику питания эталонной вольфрамовой лампой СИ6-100 с плоской нитью накала, помещенной на место сжигаемого образца. Лампа калибровалась оптическим пирометром ОППИР-55. Определение профиля истинной температуры факела пламени делилось на две операции: 1) измерение яркостной температуры $T_я$; 2) измерение излучательной способности ϵ по формуле

$$\epsilon = \frac{E_{ист} - E_{ист + пл}}{E_{ист}},$$

где $E_{ист}$ — интенсивность излучения лампы; $E_{ист + пл}$ — интенсивность излучения, прошедшего через пламя. По каждой операции усреднялись

¹ Экспериментальные данные для пороха Н взяты из работы [4].

² При $P=40 \text{ ати}$ максимальная начальная температура была 140°С. При более высокой температуре образцы сгорали в стадии прогрева.

данные десяти отобранных осциллограмм. Истинная температура пламени рассчитывается по формуле, вытекающей из закона Вина,

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{я}} + \frac{\lambda_{эфф} \ln \epsilon}{c_2},$$

где $\lambda_{эфф} = 1,39 \text{ мк}$ — эффективная длина волны, на которой ведутся измерения; $c_2 = 1,44 \cdot 10^4 \text{ мк} \cdot \text{град}$ — константа; $T_{я}$ и ϵ — усредненные значения для каждой точки температурного профиля. Соответствие $T_{я}$ и ϵ по пространству достигается совмещением осциллограмм по меткам, фиксирующим начало и конец горения, которые также замеряют и скорость горения на базе около 2 см. Поступающие с усилителя сигналы записываются осциллографом Н-700.

Для уменьшения влияния задымленности среды к крышке бомбы подсоединился азотный баллон с тем же давлением, что и в бомбе, а термоблок был снабжен кварцевыми светопроводами, которые в опытах при низкой температуре для предотвращения обледенения обогрелись нихромовой спиралью.

За x_m в эксперименте по пироксилину бралось расстояние от поверхности¹ до пересечения касательной к наиболее крутому участку фронта пламени с линией максимальной температуры. Более трудоемкий метод нахождения x_m путем графического дифференцирования температурного профиля существенно не улучшает точности расчета. Координата поверхности горения находилась по резкому пику яркостной температуры, возникающему вследствие большой разницы излучательной способности поверхности и газа над ней.

Принятый метод нахождения излучательной способности путем просвечивания пламени применим для газовой фазы, но не пригоден для нахождения ϵ конденсированной фазы². Поэтому, а также вследствие неровностей и искривления фронта горения, значение ϵ вблизи поверхности нужно считать ориентировочным, а расчет температур вести с расстояний порядка 1 мм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Излучательная способность пламени растет при понижении начальной температуры образца и с ростом давления. В области, примыкающей к поверхности горения (в начале темной зоны), излучательная способность принимает наименьшее значение. Эта область наиболее прозрачна для $\lambda_{эфф}$, а последующее увеличение ϵ происходит, вероятно, за счет образования сажистых частиц, которые и делают видимым яркий факел пламени в конце темной зоны. Аналогичные результаты были известны для пороха Н [8, 9]. При рассмотрении распределения температуры над поверхностью горения (рис. 1 и 2) видно, что температура по всему профилю повышается с ростом P и $T_{н}$. Это показано на рис. 3 на примере одной из наиболее важных характеристик процесса — температуры темной зоны T_0 . При расчете δ и $\delta_{кр}$ использовались эмпирические зависимости T_0 от $T_{н}$ °К. Для 30 атм $T_0 = 800 + 0,5 T_{н}$, для 40 атм $T_0 = 800 + 0,7 T_{н}$, а также среднее значение $Q/c = 300^\circ \text{К}$, взятые из данных рис. 1 и 2. Несколько заниженное значение этой величины в области отрицательных температур, особенно при давлении 30 атм (см. рис. 1), возможно, объясняется влиянием дымового фона продук-

¹ Так как дымогазовая зона в этих условиях значительно меньше x_m [4, 6, 7], ею пренебрегали.

² По этому методу всегда $\epsilon_{к-фазы} = 1$; $E_{ист+пл} = 0$.

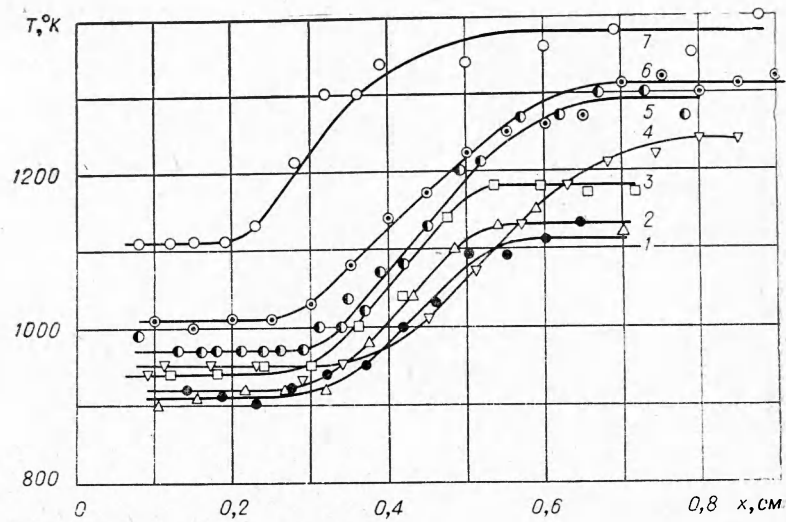


Рис. 1. Распределение температуры в газовой фазе при горении пироксилина под давлением 30 атм.
 1 — $T_H = -60^\circ \text{C}$; 2 — $T_H = -40^\circ \text{C}$; 3 — $T_H = -20^\circ \text{C}$; 4 — $T_H = 20^\circ \text{C}$;
 5 — $T_H = 80^\circ \text{C}$; 6 — $T_H = -40^\circ \text{C}$; 7 — $T_H = 150^\circ \text{C}$.

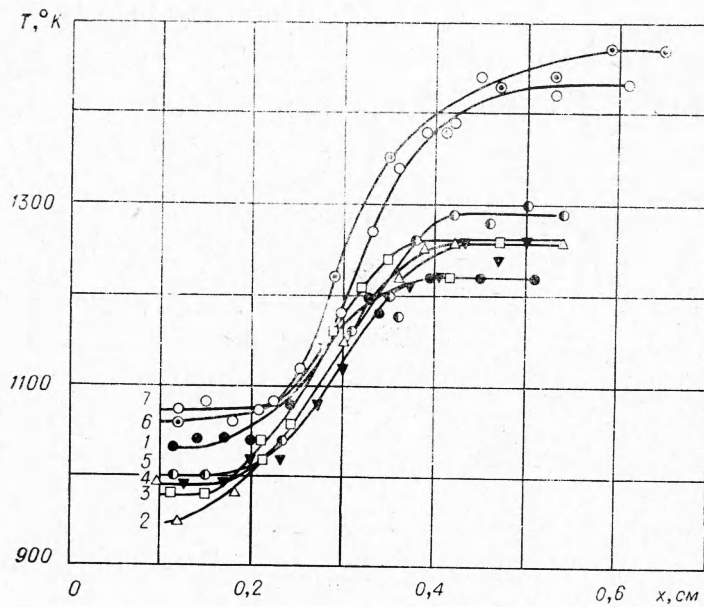


Рис. 2. Распределение температуры в газовой фазе при горении пироксилина под давлением 40 атм.
 1 — $T_H = -60^\circ \text{C}$; 2 — $T_H = -40^\circ \text{C}$; 3 — $T_H = -20^\circ \text{C}$; 4 — $T_H = 20^\circ \text{C}$;
 5 — $T_H = 80^\circ \text{C}$; 6 — $T_H = 110^\circ \text{C}$; 7 — $T_H = 140^\circ \text{C}$.

тов сгорания, который не удается полностью устранить при небольшой скорости горения. Дымовой фон в этих условиях начал влиять в конце горения, в результате чего регистрировалось заниженное значение максимальной температуры горения, а следовательно, и величины $Q/c = T_m - T_0$.

И, наконец, последняя характеристика, требуемая для расчета, — массовая скорость горения, представлена на рис. 4 в полулогарифмических координатах.

Используемые нами данные по горению пороха Н ($\rho = 1,6 \text{ г/см}^3$; $Q = 230 \text{ кал/г}$) под давлением 20 ати и различных начальных температурах, полученные методом тонких термодпар, собраны в таблице [4]. При построении данных в координатах X, Y полагалось: теплоемкость газа $c = 0,3 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$, его молекулярный вес $\mu = 28 \text{ г/м}$ и учитывалась зависимость плотности от температуры и давления $\rho_0 = P\mu/RT_0$.

Почти во всем диапазоне температур экспериментальные точки легли на прямые, соответствующие для пироксилина энергии активации 20 ккал/моль и предэкспоненту 10^6 1/сек , а для пороха Н — 45 ккал/м и 10^7 1/сек (рис. 5). Отклонения от прямой при наименьших значениях T_0 (в области низких начальных температур) для веществ со сходным химическим составом и исследованных разными методами нельзя считать случайными. Скорее всего это является признаком меняющегося механизма горения.

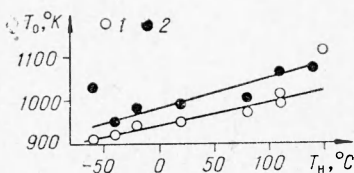


Рис. 3. Зависимость температуры темной зоны от начальной температуры при горении пироксилина.

1 — $P=30 \text{ ати}$; 2 — $P=40 \text{ ати}$.

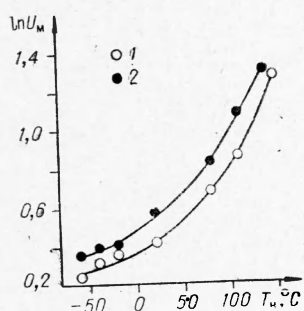


Рис. 4. Зависимость массовой скорости горения пироксилина от начальной температуры.

1 — $P=30 \text{ ати}$; 2 — $P=40 \text{ ати}$.

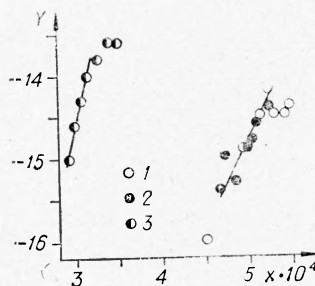


Рис. 5. Определение энергии активации и предэкспонента для реакции в газовой фазе при горении пироксилина и пороха Н в режиме самовоспламенения.

1 — пироксилин, $P=30 \text{ ати}$;
2 — пироксилин, $P=40 \text{ ати}$;
3 — порох Н, $P=20 \text{ ати}$.

Знание кинетических констант позволяет определить параметры β и γ , провести сравнение δ и $\delta_{кр}$, а также проследить за изменением этих параметров при изменении температуры темной зоны T_0 ¹. Соответствующие данные представлены на рис. 6, 7, из которых видно, что исследуемый процесс находится глубоко в режиме самовоспламенения ($\delta_{кр} \gg \delta$).

¹ $\delta_{кр}$ слабо зависит от n [1], поэтому при расчете $n=1$. При расчете δ полагали $\lambda = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Т}_0^{0,5} \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$.

Определяемые величины	$T_H, ^\circ\text{C}$						
	-150	-100	-50	0	+50	+100	+140
$u_M, \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$	0,288	0,304	0,344	0,415	0,56	0,785	1,22
$x_M, \text{см}$	0,40	0,44	0,48	0,52	0,58	0,64	0,69
$T_0, ^\circ\text{K}$	1430	1470	1530	1590	1630	1670	1710

Однако наблюдается некоторое сближение δ и $\delta_{\text{кр}}$ при уменьшении температуры темной зоны (уменьшение начальной температуры образца) и увеличение давления.

Так как режим самовоспламенения характерен для многостадийного процесса горения при ведущей стадии в к-фазе, то такое сближение свидетельствует об увеличении роли газовой фазы, что находится в соответствии с современными представлениями о механизме горения таких

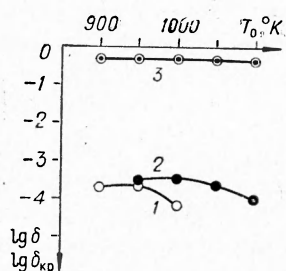


Рис. 6. Зависимость δ и $\delta_{\text{кр}}$ от температуры темной зоны для пироксилина.
1 — $P=30$ ати; 2 — $P=40$ ати;
3 — $\delta_{\text{кр}}$.

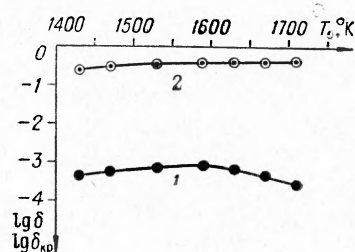


Рис. 7. Зависимость δ и $\delta_{\text{кр}}$ от температуры темной зоны для пороха Н.
1 — δ ; 2 — $\delta_{\text{кр}}$.

систем [10, 11]. Для выяснения возможности смены режимов сравнение δ и $\delta_{\text{кр}}$ иногда достаточно провести в одной точке $T_{0\text{max}}$ — температуре, при которой параметр δ принимает максимальное значение. Эта температура находится из условия $d\delta/dT_0=0$. С учетом зависимостей $\lambda(T_0)$, $\rho_0(T_0)$, $u_M(T_0)$ эта температура

$$T_{0\text{max}} = \frac{-1,25 + \sqrt{1,56 + \frac{2\alpha' E}{R}}}{2\alpha'}, \quad (4)$$

где

$$\alpha' = \frac{d T_H}{d T_0} \alpha = \frac{d T_H}{d T_0} \frac{d \ln u_M}{d T_H}.$$

Расчет параметров β и γ в среднем дает следующие значения: для пироксилина при давлении 30 ати $\beta=0,08$, $\gamma=0,25$; при давлении 40 ати $\beta=0,12$, $\gamma=0,38$; для пороха Н $\beta=0,07$, $\gamma=0,15$.

В работе [1] указывалось, что при таких больших значениях β и γ нет резкой границы между режимами самовоспламенения и горения. Переход одного режима в другой должен наступить плавно. По-видимому, рассмотренный процесс, находясь в режиме самовоспламенения, примыкает к этой области, причем с увеличением давления «размазывание» границы между режимами увеличивается, так как β и γ растут.

В работе [3], используя зависимость $x_m(u_m)$ для горения пироксилина при комнатной температуре и давлении 30 *ати*, было определено произведение¹ $k = k_0 E \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \simeq 10^6$ кал/м·сек. Проверка этого комплекса по известным теперь значениям k_0 , E и T_0 дает тот же порядок величины. Энергия активации для пламени пороха Н, полученная здесь и в работе [4] другим методом, также находится в хорошем согласии (45 ккал/моль и 40 ккал/моль соответственно).

Автор благодарит лаборанта В. И. Мушкаева за большой объем проделанной экспериментальной работы.

ВЫВОДЫ

1. По результатам измерения температурного профиля в газовой фазе при разных давлениях и начальных температурах было подтверждено, что реакция в газовой фазе при горении пироксилина и пороха Н протекает в режиме самовоспламенения.

2. Предложен метод определения эффективных кинетических констант (энергии активации и предэкспонента) газозафазных реакций в режиме самовоспламенения. Получены следующие значения: для пироксилина ($P=30-40$ *ати*) $k_0=10^6$ 1/сек, $E=20$ ккал/моль; для пороха Н ($P=20$ *ати*) $k_0=10^7$ 1/сек, $E=45$ ккал/моль.

3. Для горения пироксилина и пороха Н показано, что при изменении начальной температуры не удается перевести процесс в газовой фазе из режима самовоспламенения в режим горения. При отрицательных начальных температурах обнаружено увеличение роли газозафазных реакций.

4. Следствие больших значений параметров β и γ для пироксилина и пороха Н резкой границы перехода от одного режима к другому при горении этих веществ не существует.

Поступила в редакцию
6 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 1, 143.
2. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 3, 560.
3. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Изв. АН СССР, серия хим., 1963, 8, 1509.
4. А. А. Зенин, О. И. Нефедова. ФГВ, 1967, 3, 1, 43.
5. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, Г. В. Лукашеня. ЖФХ, 1961, 35, 5, 1142.
6. R. Klein, M. Menester et al. J. Phys. and Coll. Chem., 1950, 54, 847.
7. Г. Б. Манелис, А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1960, 133, 2.
8. Л. Н. Гальперин, В. М. Мальцев, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1959, 127, 1, 131.
9. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, Г. В. Лукашеня. Докл. АН СССР, 1960, 135, 4, 913.
10. П. Ф. Похил, О. Н. Нефедова, А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1962, 145, 4.
11. Г. В. Лукашеня. Канд. дисс. ИХФ АН СССР, М., 1965.

¹ При расчете в работе [3] мы пользовались значениями T_0 и Q , взятыми из других работ. Аналогичный расчет, проделанный автором, результат существенно не изменил.