

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ
И ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ЛЕТУЧИХ ВВ**

А. Г. Мержанов, Б. М. Слуцкер, А. С. Штейнберг
(Москва)

ВВЕДЕНИЕ

В литературе подробно описаны теоретические и экспериментальные исследования термического разложения и теплового взрыва нелетучих ВВ. Закономерности распада летучих ВВ до настоящего времени изучались без количественного учета эффекта испарения. На важную роль испарения при термическом распаде и вспышке летучих ВВ указывали А. Ф. Беляев и К. К. Андреев [1, 2]. Некоторые подходы к решению этого вопроса содержатся в работе [3].

В настоящей работе для простейшего случая (реакции нулевого и первого порядка) анализируется влияние этого процесса на макрокинетику термического разложения летучего ВВ в открытых системах. Отличительной чертой испарения, сопровождающей объемное термическое разложение жидкости, является тот факт, что процесс фазового перехода происходит, главным образом, не на внешней поверхности жидкости («зеркале»), а на внутренней поверхности пузырьков газа — продукта реакции, т. е. в объеме жидкости.

По мере своего роста пузырьки газа, вследствие больших значений параметров тепло- и массопереноса, непрерывно насыщаются паром исходной (или частично разложившейся) жидкости. Существенно, что в отличие от испарения с поверхности жидкости, налитой в открытый сосуд, когда скорость процесса лимитируется внешним тепло-массообменом, в рассматриваемом случае скорость испарения определяется, главным образом, кинетикой объемной реакции и значением влажности газо-продукта реакции. Иными словами, испарение носит объемный характер. В свою очередь, скорость химической реакции тесно связана с испарением, так как последнее протекает с поглощением тепла и приводит к уменьшению исходного вещества. Случай, когда испарение с внешней поверхности жидкости превалирует над объемным процессом (например, очень медленная реакция в тонком слое жидкости), в настоящей работе не анализируется, так как специфика процесса, связанная с объемным превращением жидкости, в этих условиях исчезает.

Таким образом, в дальнейшем будет рассматриваться процесс термического разложения жидкости, находящейся в открытом сосуде, сопровождающийся появлением газообразных продуктов реакции и испарением исходного вещества.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Рассмотрим кинетику убыли веса жидкости в условиях термогравиметрического опыта, проводимого при постоянной температуре. В квазистационарных условиях скорость общего уменьшения веса ($-dm/dt$) будет складываться из скорости образования газа dm_r/dt и скорости уноса исходной жидкости в виде пара dm_n/dt

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{dm_r}{dt} + \frac{dm_n}{dt}, \quad (1)$$

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{dm_r}{dt} \left(1 + \frac{dm_n}{dm_r} \right).$$

В случае сравнительно медленных скоростей процесса, характерных для типичных кинетических опытов, учитывая чрезвычайно большие скорости тепло-массообмена внутри пузырьков, связанные с малыми размерами последних, можно считать, что внутри пузырька успевает установиться равновесие. Нетрудно показать, что

$$\frac{dm_n}{dm_r} = \frac{\mu_n}{\mu_r} \cdot \frac{p_n}{p_r}.$$

Принимая, что $p_n + p_r = p_\infty$, а $p_n = p_0 \exp(-L/RT)$, получим:

$$\frac{dm_n}{dm_r} = \frac{\mu_n}{\mu_r} \cdot \frac{p_0 \exp(-L/RT)}{p_\infty - p_0 \exp(-L/RT)}, \quad (2)$$

где T — температура жидкости; p_∞ — давление в пузырьке газа, которое принимается равным давлению в окружающей среде; L — скрытая теплота испарения; p_0 — предэкспонент в выражении для упругости насыщенного пара исходной жидкости; μ_n и μ_r — молекулярные веса пара исходной жидкости и газа — продукта реакции; R — газовая постоянная.

Дифференцируя (2) и подставляя в (1), получим:

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{dm_r}{dt} \left[1 + \frac{\mu_n}{\mu_r} \cdot \frac{p_0 \exp(-L/RT)}{p_\infty - p_0 \exp(-L/RT)} \right]. \quad (3)$$

Используя для скорости образования газа выражение мономолекулярного закона

$$\frac{dm_r}{dt} = k(T) m, \quad (4)$$

получим формулу для эффективной константы скорости убыли массы:

$$k_{\text{эфф}} = k(T) \left[1 + \frac{\mu_n}{\mu_r} \cdot \frac{p_0 \exp(-L/RT)}{p_\infty - p_0 \exp(-L/RT)} \right]. \quad (5)$$

Аналогичным образом рассмотрим и кинетику тепловыделения в такой системе. Тепловой баланс складывается из тепла, выделяемого при разложении (образовании газа) и поглощаемого в процессе испарения:

$$\frac{dq}{dt} = Q_r \frac{dm_r}{dt} - L \frac{dm_n}{dt},$$

где Q_r — тепловой эффект, отнесенный к образующемуся газу.

Используя преобразования, аналогичные (1)–(4), получим выражение для скорости тепловыделения:

$$\frac{dq}{dt} = Q_r \frac{dm_r}{dt} \left[1 - \frac{L \mu_n}{Q_r \mu_r} \cdot \frac{p_0 \exp(-L/RT)}{p_\infty - p_0 \exp(-L/RT)} \right]. \quad (6)$$

Если брутто-реакция разложения может быть записана в виде aA (жидкость) $\rightarrow bB$ (газ) + cC (жидкость или твердое вещество), формула (6) тождественно преобразуется к виду

$$\frac{dq}{dt} = -Q \frac{dm_{\text{ж}}}{dt} \left[1 - \frac{Lb}{Qa} \cdot \frac{p_0 \exp(-L/RT)}{p_{\infty} - p_0 \exp(-L/RT)} \right]. \quad (7)$$

где $\frac{dm_{\text{ж}}}{dt}$ и Q относятся к распадающейся жидкости A .

Нетрудно заметить, что в рассмотренном случае величина измеряемого в опыте теплового эффекта процесса $Q_{\text{эфф}}$ будет зависеть не только от истинной величины Q_r , но также от температуры опыта и внешнего давления (при неизменном механизме химической реакции):

$$Q_{\text{эфф}} = Q_r \left[1 - \frac{L \mu_{\text{п}}}{Q_r \mu_r} \cdot \frac{p_0 \exp(-L/RT)}{p_{\infty} - p_0 \exp(-L/RT)} \right]. \quad (8)$$

Эта зависимость качественно проиллюстрирована на рис. 1. Очевидно, что при некоторых значениях температуры $T_{\text{ад}}$, не связанных с кинетикой разложения, но зависящих от величины P_{∞} и определяемых из уравнения

$$1 - \frac{L \mu_{\text{п}}}{Q_r \mu_r} \cdot \frac{p_0 \exp(-L/RT)}{p_{\infty} - p_0 \exp(-L/RT)} = 0,$$

тепловой эффект $Q_{\text{эфф}} = 0$ и процесс становится термонейтральным.

Анализируя выражения (5) и (6), определим условия, при которых влиянием объемного испарения на скорость процесса можно пренебречь (условия нелетучести):

для термогравиметрического опыта

$$\frac{\mu_{\text{п}}}{\mu_r} \cdot \frac{p_0 \exp(-L/RT)}{p_{\infty} - p_0 \exp(-L/RT)} \ll 1,$$

для термогравиметрического опыта

$$\frac{L}{Q_r} \cdot \frac{\mu_{\text{п}}}{\mu_r} \cdot \frac{p_0 \exp(-L/RT)}{p_{\infty} - p_0 \exp(-L/RT)} \ll 1$$

С учетом изложенного выше можно заметить, что для корректного исследования кинетики разложения летучих веществ в открытых системах рассмотренными методами достаточно в каждом конкретном случае оценить роль испарения в общем процессе. Такая оценка может быть выполнена расчетным путем с помощью соотношений (5), (8).

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ЛЕТУЧЕГО ВВ

Рассмотрим развитие теплового взрыва в объеме жидкого летучего ВВ. В общем случае реакция протекает неизотермически с саморазогревом. Ввиду очевидных математических трудностей, связанных с анализом теплового взрыва в жидкой фазе при наличии сложной неизотермичности по объему вещества (свободная конвекция, перемешивание пузырьками и т. д.), ниже рассматривается случай, когда температура во всем объеме в каждый момент времени одинакова. Иными словами, анализируется термически безградиентный процесс, реализуемый при малых коэффициентах теплоотдачи или достаточно интенсивном перемешивании жидкости. Следует подчеркнуть, что такой подход к анализу теплового взрыва в последнее время получил широкое распространение

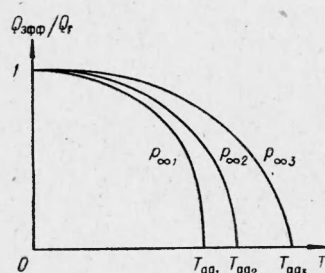


Рис. 1. Зависимость приведенного теплового эффекта $Q_{\text{эфф}}/Q_r$ от температуры опыта T_0 и внешнего давления P_{∞} ($p_{\infty 1} < p_{\infty 2} < p_{\infty 3}$).

сколько превышает значение T_i^* , соответствующее процессу без испарения. Из графика видно, что при прочих равных условиях взрывному пределу в летучей жидкости соответствует меньшее критическое значение теплоотдачи $\left(\frac{\alpha S}{V}\right)^*$, чем для вещества, в котором отсутствует объемное теплопоглощение. Характеристики процесса под взрывным пределом (пересечение кривой теплоотвода с кривой тепловыделения ниже точки перегиба) мало отличаются от параметров, соответствующих процессу без объемного испарения — стационарный разогрев в последнем случае несколько выше.

Особенный интерес представляет анализ поведения жидкости над взрывным пределом. Как известно, при тепловом взрыве температура неиспаряющегося вещества, находящегося над взрывным пределом, после некоторого периода индукции быстро растет до весьма высоких значений, приближающихся к адиабатической температуре реакции.

Принципиально иначе ведет себя жидкое летучее ВВ. Если по условиям теплоотвода жидкость находится над взрывным пределом (рис. 2, 3), то ввиду специфического вида функции тепловыделения будет реализован новый стационарный режим процесса, характеризующийся большим разогревом, существенно превышающим RT_0^2/E — максимальный разогрев, определяемый классической теорией для газов и нелетучих конденсированных систем.

Температура жидкости T в этих условиях определяется совокупностью кинетических констант, параметров процесса объемного испарения и условий теплопередачи и может быть найдена численным или графическим решением уравнения (9). Из графика видно, что температура жидкости T_s ограничена сверху значением $T_{ад}$, соответствующим адиабатическому процессу $\frac{\alpha S}{V}=0$ (см. рис. 1). Приравняв нулю выражение, стоящее в квадратных скобках в уравнении (9) и вводя в рассмотрение расчетную температуру кипения жидкости T_k , определяемую формулой

$$p_{\infty} = p_0 \exp(-L/RT_k),$$

получим выражение для $T_{ад}$:

$$T_{ад} = T_k - \frac{RT_k^2}{L} \cdot \frac{\ln(1 + Lb/Qa)}{1 + \frac{RT_k}{L} \ln\left(1 + \frac{Lb}{2Q}\right)}. \quad (10)$$

Принимая во внимание, что, как правило, $\frac{RT_k}{L} \ln\left(1 + \frac{Lb}{2Q}\right) \ll 1$, формулу (10) можно упростить:

$$T_{ад} = T_k - \frac{RT_k^2}{L} \ln\left(1 + \frac{Lb}{Qa}\right). \quad (11)$$

Из (10) и (11), а также рис. 1 можно заметить, что величина $T_{ад}$ растет с увеличением давления в окружающей среде, всегда оставаясь ниже температуры кипения T_k .

При температуре T_s идет очень бурная реакция с большим тепловыделением, приводящим к интенсивному парообразованию. При экспериментальных исследованиях такой режим трактуется как вспышка. Вспышка может сопровождаться ярким свечением, если образующаяся парогазовая смесь воспламеняется, или протекает беспламенно, если воспламенения не происходит. Вопрос о критических условиях воспламе-

нения парогазовой смеси представляет самостоятельный интерес и в данной работе не рассматривается. Отметим, что и в опытах по тепловому взрыву некоторых вторичных ВВ (тетрил, дина [4, 5]) наблюдалась как беспламенная вспышка, так и вспышка со свечением. В случае слабого эффекта испарения при сравнительно низких значениях T_0 переход от малых разогревов порядка RT_0^2/E к большим $\Delta T = T_s - T_0$ определяется реакцией в конденсированной фазе и критические условия такого процесса могут быть рассчитаны по обычным формулам теории теплового взрыва, не учитывающей эффекты летучести ВВ. Интересной особенностью процесса над взрывным пределом, не сопровождающегося вспышкой паров, является уменьшение стационарного разогрева ΔT с ростом T_0 (при $\frac{\alpha S}{V} = \text{const}$). Нетрудно заметить, что при переходе T_0 через $T_{ад}$ этот разогрев меняет знак и с дальнейшим увеличением T_0 процесс идет с недогревом, а температура жидкости приближается к расчетной температуре кипения.

РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

Вернемся к вопросу о критических условиях теплового взрыва жидкого летучего ВВ. Если при температуре T_0 упругость пара исходной жидкости много меньше давления в окружающей среде

$$p_{\text{нп}}(T_0) \ll p_{\infty}, \quad (12)$$

для расчета максимального разогрева на взрывном пределе $\Delta T_* = T_* - T_0$ можно воспользоваться в первом приближении следующим упрощенным выражением для скорости тепловыделения:

$$\begin{aligned} Q k_0 e^{-E/RT} \left[1 - \frac{L}{Q} \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{p_0 e^{-L/RT}}{p_{\infty} - p_0 e^{-L/RT}} \right] &\cong \\ &\cong Q k_0 e^{-E/RT} \left[1 - \frac{L}{Q} \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{p_0 e^{-L/RT}}{p_{\infty}} \right]. \end{aligned}$$

Проведя соответствующую замену в уравнении (9), дифференцируя обе его части и решая по Семенову [6] систему двух уравнений (равенство функций и производных в точке касания кривой тепловыделения и прямой теплоотвода), получим следующее выражение:

$$\Delta T_* = T_* - T_0 = \frac{RT_*^2}{E} \cdot \frac{1}{1 - \frac{L^2}{QE} \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{p_0}{p_{\infty}} e^{-L/RT_*}},$$

которое после несложных математических выкладок (разложение экспоненты $e^{-L/RT}$ вблизи $T = T_0 + \frac{RT_0^2}{E}$, аналогичное известному преобразованию Франк-Каменецкого) может быть приведено к виду:

$$\Delta T_* = \frac{RT_0^2}{E} \left[1 + \frac{L^2 b \exp(L/E)}{QE^a \exp(-L/RT_0)} \exp(-L/RT_0) \right]. \quad (13)$$

Используя выражение (13), можно вывести выражение для критического условия, которое в принятом выше предположении (12) имеет вид:

$$\frac{V Q k_0 e^{-E/RT}}{\alpha S} \cdot \frac{e E}{R T_0^2} \left[1 - \frac{L b}{Q a} \left(1 + \frac{L}{E} \right) \frac{e^{-L/RT_0}}{e^{-L/RT_*}} e^{L/E} \right] = 1.$$

Эта формула отличается от критического условия Семенова выражением, стоящим в левой части в квадратных скобках. Из нее следует, что в общем случае критические условия в летучем ВВ реализуются при меньших значениях внешнего теплоотвода — часть тепла уводится из системы объемным испарением. С другой стороны, если упругость паров жидкости много меньше давления в окружающей среде, или тепловой эффект реакции существенно выше теплоты фазового перехода, т. е.

$$e^{L/E} \frac{Lb}{Qa} \left(1 + \frac{L}{E}\right) \frac{e^{-L/RT_0}}{e^{-L/RT_k}} \ll 1,$$

критическое условие совпадает с условием Семенова, справедливым для процессов без объемного теплопоглощения.

Величина $e^{L/E} \frac{Lb}{Qa} \left(1 + \frac{L}{E}\right)$ для многих практически интересных систем порядка 1, поэтому для расчета критических параметров теплового взрыва этих веществ, по классической теории, не учитывающей объемного испарения, достаточно, чтобы выполнялось простое условие $p_{\text{нп}}(T_0) \ll p_{\infty}$. Рассмотрим теперь в более общем виде критические условия возникновения теплового взрыва (беспламенной вспышки) в жидком летучем ВВ. С этой целью уравнение теплового баланса в стационарных условиях перепишем в измененном виде, введя обобщенную функцию тепловыделения $F(T)$,

$$F(T) = \frac{\alpha S}{V} (T - T_0),$$

где

$$F(T) = Q\rho k_0 \exp(-E/RT) \left[1 - \frac{Lb}{Qa} \cdot \frac{p_0 \exp(-L/RT)}{p_{\infty} - p_0 \exp(-L/RT)}\right].$$

Обозначив через T_* температуру жидкости на взрывном пределе, используя метод Семенова, получим систему уравнений, определяющую критические условия:

$$F(T_*) = \frac{\alpha S}{V} (T_* - T_0),$$

$$F'(T_*) = \frac{\alpha S}{V}.$$

Эта система в неявном виде связывает между собой параметры процесса на взрывном пределе: температуру окружающей среды T_0 , приведенную теплоотдачу $\frac{\alpha S}{V}$ и температуру жидкости T_* . Ввиду сложности функции $F(T)$ невозможно получить в явном виде аналитические зависимости для разогрева и теплопередачи на взрывном пределе. Эти выражения, однако, принимают сравнительно простой вид при параметрической записи:

$$T_{0 \text{ кр}} = T_* - \frac{F(T_*)}{F'(T_*)},$$

$$\left(\frac{\alpha S}{V}\right)_{\text{кр}} = F'(T_*).$$

В связи с наличием перегиба на кривой $F(T)$ при некоторой температуре $T_*^{\text{пред}}$, определяемой уравнением $F''(T) = 0$, критические условия теплового взрыва реализуются лишь при $\frac{\alpha S}{V} < \left(\frac{\alpha S}{V}\right)_{\text{кр}}^{\text{пред}}$.

где $\left(\frac{\alpha S}{V}\right)_{\text{кр}}^{\text{пред}} = F'(T_*^{\text{пред}})$; при $\frac{\alpha S}{V} > \left(\frac{\alpha S}{V}\right)_{\text{кр}}^{\text{пред}}$ любому значению T_0 соответствует одно значение температуры жидкости. Аналогичное ограничение накладывается и на температуру окружающей среды. Критический переход возможен лишь при $T_0 < T_{0\text{кр}}^{\text{пред}}$, где

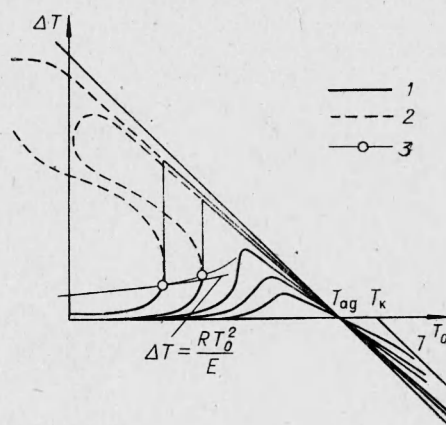
$$T_{0\text{кр}}^{\text{пред}} = T_*^{\text{пред}} - \frac{F(T_*^{\text{пред}})}{F'(T_*^{\text{пред}})}.$$

Своеобразная зависимость стационарных разогревов от параметров процесса качественно проиллюстрирована диаграммой, рассчитанной для модельной жидкости, и представлена на рис. 3.

Рис. 3. Зависимость разогрева жидкости ΔT от температуры окружающей среды T_0 (параметр — приведенный коэффициент внешней теплоотдачи $\frac{\alpha S}{V}$). Внеш-

нее давление $p_\infty = \text{const. } 0 = \left(\frac{\alpha S}{V}\right)_1 < \left(\frac{\alpha S}{V}\right)_2 < \left(\frac{\alpha S}{V}\right)_3 < \left(\frac{\alpha S}{V}\right)_4 = \left(\frac{\alpha S}{V}\right)_{\text{кр}}^{\text{пред}}; \left(\frac{\alpha S}{V}\right)_5 < \left(\frac{\alpha S}{V}\right)_{\text{кр}}^{\text{пред}} < \left(\frac{\alpha S}{V}\right)_6 < \left(\frac{\alpha S}{V}\right)_7 \rightarrow \infty$.

1 — устойчивые режимы; 2 — неустойчивые режимы; 3 — разогрев на взрывном пределе.



Поступила в редакцию
15/V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. хим., 1966, 35, 656.
2. А. Ф. Беляев, И. А. Юзефович. Докл. АН СССР, 1940, 27, 131.
3. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
4. А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин и др. ЖФХ, 1961, 35, 2083.
5. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. ЖФХ, 1964, 38, 2640.
6. Н. Н. Семенов. ЖРФХО, ч. физ., 1928, 60, 241.