

Использование частотных характеристик дает возможность применить наглядные и практически нетрудоемкие частотные методы теории автоматического регулирования для исследования как самой нестационарной скорости горения, так и динамики других более сложных систем, в которых нестационарное горение пороха является одним из определяющих динамических процессов. К таким системам можно отнести, например, горение пороха в замкнутом или полузамкнутом объеме.

Поступила в редакцию
11/III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1965, 4.
2. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1965, 6.
3. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1967, 1.
4. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12.
5. В. В. Солодовников и др. Теория автоматического регулирования. Кн. 1, М., «Машиностроение», 1967.
6. M. R. Devison, E. Baum. ARSJ, 1961, 31.
7. Н. Т. Кузовков. Теория автоматического регулирования, основанная на частотных методах. М., Оборонгиз, 1960.
8. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 2, 3.
9. В. В. Солодовников, Ю. И. Топчеев, Г. В. Крутикова. Частотный метод построения переходных процессов с приложением таблиц и номограмм. М., Гостехиздат, 1955.
10. Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1963, 1.

УДК 662.216.4

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИНЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

А. С. Штейнберг, Б. М. Слуцкер, А. Г. Мержанов

(Москва)

Кинетика термического разложения дины (динитроксиэтилнитрамина) изучалась в работах [1—3], тепловой взрыв — в работах [4—5]. Экспериментально было установлено [1], что при малых значениях m/V кинетика процесса хорошо описывается уравнением первого порядка

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0 t^{-E/RT} (1 - \eta) \quad (1)$$

с константами $k_0 = 4,3 \cdot 10^{18} \text{ сек}^{-1}$; $E = 45000 \text{ кал/моль}$. Здесь: m — масса вещества; V — объем реакционного сосуда; η — глубина превращения вещества; t — время; E — энергия активации; k_0 — предэкспоненциальный фактор; ρ — плотность вещества. В работах [2, 3] было показано, что с ростом параметра m/V происходит заметное возрастание скорости процесса, обусловленное автокаталитическим действием газообразных продуктов разложения. В предельном случае $m/V = \rho$ [7] этот эффект приводит не только к большому (на 2 порядка) увеличению скорости распада, но также и к значительному возрастанию теплового эффекта реакции (приблизительно в полтора раза). На изменение механизма

распада в этих условиях указывает и значительное уменьшение энергии активации. В частности, как показано в [7], эта величина в диапазоне глубин разложения ($0,1 < \eta < 0,3$) равна $E \approx 34$ ккал/моль с последующим снижением до $E \approx 32$ ккал/моль. Условия $m/V = \rho$ выполнялись проведением экспериментов по термическому разложению в замкнутых металлических ампулах. Естественно, что по ходу процесса в реакционном объеме происходило большое нарастание давления.

В связи с отсутствием надежных данных по составу газообразных продуктов невозможно количественно оценить упомянутое выше влияние давления на кинетику процесса. С этой точки зрения определенный интерес представляет исследование распада динитрата при фиксированном давлении в реакционном сосуде.

При пониженных давлениях изменение в макрокинетике распада динитрата, в частности, в механизме развития теплового взрыва может быть обусловлено и нехимическими факторами. Являясь классическим вторичным ВВ, плавящимся при $T = 55^\circ \text{C}$, динитрат в определенных условиях (низкое давление, повышенная температура) может вести себя как вещество с высокой летучестью. В работе [8] было показано, что для летучих ВВ возникновение и особенно протекание теплового взрыва могут существенно отличаться от аналогичных процессов, сопровождающих процесс распада нелетучих ВВ. Такое различие связано с влиянием так называемого «объемного испарения» — насыщения газообразных продуктов реакции паром исходной (или частично разложившейся) жидкости, приводящего к уменьшению эффективного теплового эффекта процесса по мере роста температуры вещества.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования термического разложения (по скорости тепловыделения) и теплового взрыва динитрата в диапазоне давлений 0,06—5 атм.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДИНИТРАТА

Схема калориметрической установки представлена на рис. 1. Кварцевый сосуд Дюара ($d_{\text{вн}} = 10$, $l = 70$ мм) с исследуемым веществом плотно, без зазора вставлялся в герметичный проточный термостат, соединенный с вакуумным насосом и мановакуумметром. Циркуляция теплоносителя (глицерина) в рубашке стального сосуда осуществлялась от ультратермостата «Vgrabender». В зависимости от диапазона рабочих давлений применялись вакуумный насос ВН-2 ($p \approx 0,2$ атм) и водоструйный насос ($0,2 \leq p \leq 1$ атм). При давлении выше 1 атм газ (азот) в термостат подавался через вентиль. Разогрев вещества измерялся дифференциальной медь-константановой термопарой и через усилитель Ф-116/1 записывался электронным потенциометром ЭПП-09. Один спай термопары в стеклянном капилляре помещался в реакционный объем, а другой в межрубашечное пространство проточного термостата. Основная константа прибора $\alpha S/V$ (α — коэффициент теплопередачи, S — поверхность реакционного сосуда), характеризующая теплообмен между веществом и термостатом, определенная методом «регулярного

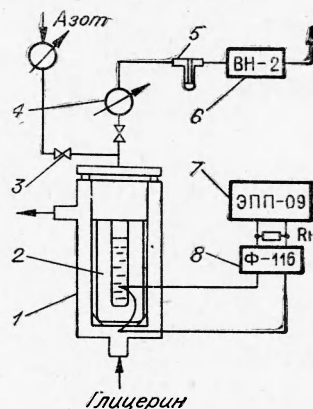


Рис. 1. Схема установки.

1 — герметичный проточный термостат; 2 — сосуд Дюара; 3 — вентиль; 4 — мановакуумметр; 5 — ловушка с жидким азотом; 6 — вакуумный насос; 7 — электронный потенциометр; 8 — фотоусилитель.

режима» [9], равна $3,6 \cdot 10^{-3}$ кал/см³·сек·град. Эксперименты проводились при давлениях: 0,05; 0,2; 0,4; 1 и 5 атм.

Во всех кинетических опытах развитие разогрева ΔT во времени было качественно одинаково и характеризовалось выходом этой величины на стационарное значение $\Delta T_{ст}$.

В работе [4] показано, что в связи с малой величиной конденсированного остатка, тепловыделение в единице объема при распаде дини идет по закону нулевого порядка, т. е. уравнение теплового баланса можно записать в виде

$$Q k_0 \exp [- E/RT (T_0 + \Delta T_{ст})] = \alpha s \Delta T_{ст}/V. \quad (2)$$

Указанное обстоятельство упрощает схему расчета значений константы скорости:

$$k(T) = \alpha S \Delta T_{ст} / V Q, \quad (3)$$

где $T = T_0 + \Delta T_{ст}$;

На рис. 2 в аррениусовской анаморфозе представлены результаты кинетических экспериментов, обработанные по уравнению (3) при $Q = 950$ кал/см³. Возможное влияние p на величину Q не учитывалось.

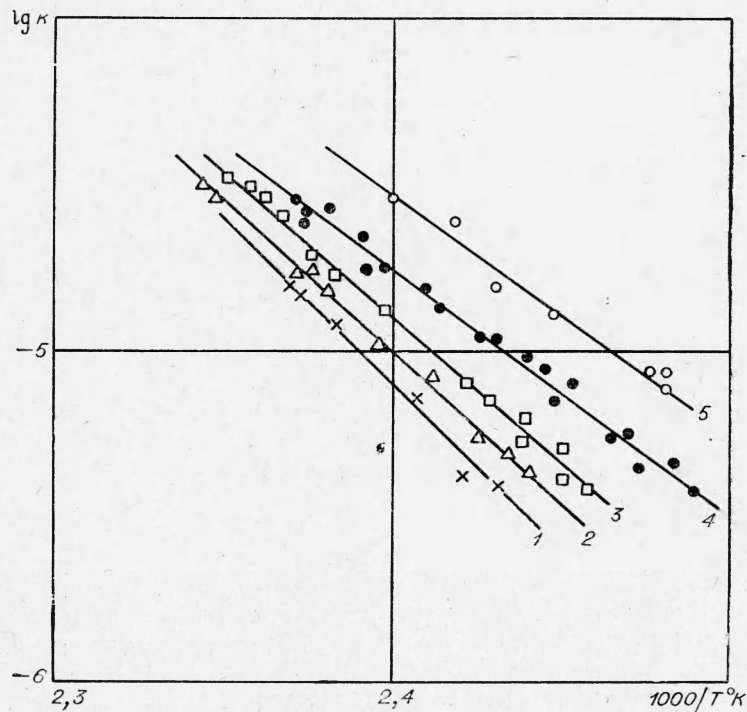


Рис. 2. Кинетика термического распада дини при различных давлениях (атм):
1 — 0,05; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 1; 5 — 5.

В зависимости от величины давления, которое на этих графиках является параметром, константы скорости при одинаковых значениях температуры различны: с ростом давления увеличивается и скорость распада; соответственно меняется и эффективная энергия активации.

На рис. 3 приведен график зависимости $E = E(p)$ по данным рис. 2. Энергия активации в пределе при малых давлениях близка к значению 45 ккал/моль, т. е. совпадает с величиной, определенной в волюметрических опытах при малых m/V [1]. С ростом давления уже при $p = 1$ атм эта величина уменьшается до $E \approx 35$ ккал/моль, оставаясь в дальнейшем постоянной по крайней мере до $p = 5$ атм. Значение $E = 35$ ккал/моль определено для $\eta \approx 0,1 \div 0,2$ в условиях $m/V = p$ [7], т. е. при давлениях, намного больших 5 атм¹. Полученные результаты могут быть объяснены каталитическим воздействием газообразных продуктов распада на общий процесс разложения расплавленной дины. Газообразные продукты распада находятся в жидкости в виде пузырьков. Повышение давления в рабочем объеме калориметра приводит к соответствующему увеличению давления в системе жидкость — газ (продукт реакции). По закону Генри возрастает и концентрация растворенных в жидкости газообразных продуктов, каталитическое действие которых увеличивает общую скорость распада. Таким образом, можно предположить, что кинетике термического разложения дины соответствуют два предельных значения энергии активации 45 ккал/моль (отсутствие автокатализа газообразными продуктами) и 35 ккал/моль (при максимальном выраженном автокатализе). Константа скорости распада дины при $p = 1$ атм при приведенном выше экспериментальном данным может быть представлена выражением вида:

$$k = 2,5 \cdot 10^{13} \exp(-35000/RT) \text{ сек}^{-1}. \quad (4)$$

Интересно отметить, что формула (1), полученная в работе [1] для $p \leq 1$ атм, находится в хорошем соответствии с выражением для константы скорости, определенным в описанных выше опытах при давлении, существенно меньшем атмосферного ($p = 0,05$ атм) (см. рис. 2, 1):

$$k = 3 \cdot 10^{18} \exp(-45000/RT) \text{ сек}^{-1}. \quad (5)$$

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ДИНЫ

Возникновение теплового взрыва в процессе термического разложения дины при атмосферном давлении ранее изучалось путем термостатирования вещества в стеклянном сосуде с принудительным перемешиванием, обеспечивающим значение параметра $\alpha S/V \approx (1-1,35) \cdot 10^{-2} \text{ ккал/см}^3 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ [4] и в условиях слабой внешней теплопередачи (в термостатированном сосуде Дюара) при $\alpha S/V \approx (1,4-7) \cdot 10^{-3} \text{ ккал/см}^3 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ [5].

В указанных работах определялись критические условия теплового взрыва по Семенову. Экспериментальные результаты по $T_{0\text{кр}}$ и $\Delta T_{\text{кр}}$ сравнивались с расчетными, полученными из уравнений:

$$\frac{\alpha S R T_{0\text{кр}}^2}{V E e} = Q k_0 e^{-E/RT_{0\text{кр}}} \quad (6)$$

и

$$\Delta T_{\text{кр}} = RT_{0\text{кр}}^2/E \quad (7)$$

с учетом кинетики [1].

¹ Задаваясь для оценки молекулярным весом продуктов распада дины $M \approx 100$, получим для условий эксперимента [7] при $\eta = 0,1$ $p \sim 150$ атм.

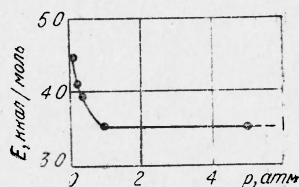


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации E от давления p .

В настоящей работе исследование условий возникновения теплового взрыва дини при различных давлениях проводилось по методике, аналогичной описанной выше.

Относительно качественной картины протекания процесса можно сделать следующие замечания. При низких давлениях ($p \approx 0,05$ атм) максимальные разогревы $\Delta T_{ст}$ в веществе не превышают $5,3^\circ\text{C}$, причем с повышением T_0 величина $\Delta T_{ст}$ сначала растет, затем проходит через максимум при $T_0 = 152^\circ\text{C}$, далее уменьшается и, наконец, переходит через 0 ($T_0 = 179^\circ\text{C}$), так что температура вещества в стационарных условиях в последнем режиме ниже T_0 ($\Delta T_{ст} < 0$). С повышением давления картина качественно меняется. С ростом T_0 вплоть до некоторого значения ($T_{0кр}$) величина разогрева монотонно растет. При переходе через $T_{0кр}$ разогрев резко (скачком) возрастает. Так, например, при $p = 0,2$ атм и $T_0 = 145,5^\circ\text{C}$ $\Delta T_{ст} = 12^\circ$. С повышением T_0 до значения 147°C величина $\Delta T_{ст} = 28^\circ$. При дальнейшем увеличении T_0 значение $\Delta T_{ст}$ проходит через максимум и начинает уменьшаться. С повышением давления до $0,4$ атм описанная выше картина проявляется еще более четко: при $T_0 = 143,5^\circ\text{C}$ $\Delta T_{ст} = 11,5$, а при $T_0 = 145,5^\circ\text{C}$ $\Delta T_{ст} = 47,5^\circ$. Следует подчеркнуть, что, хотя по достижении таких больших разогревов $\Delta T_{ст}$ ($T_0 > T_{0кр}$), последние существуют сравнительно недолго (порядка нескольких минут) и вследствие выгорания начинают уменьшаться, глубина разложения к моменту достижения максимальной величины $\Delta T_{ст}$, оцененная по методике [6], не превышает $\eta = 0,1 \div 0,2$. Наконец, при $p \geq 1$ атм стационарное протекание процесса при $T_0 > T_{0кр}$ отсутствует (точнее оно не может быть зафиксировано сравнительно инерционными приборами Ф-116/1 и ЭПП-09), разогревы в системе весьма велики и развиваются очень быстро.

В связи с тем, что в условиях настоящего эксперимента отсутствует распределение температуры по объему вещества ($Bi \ll 1$) [4, 5], к анализу процесса тепловыделения применима классическая схема Н. Н. Семенова [10]:

$$q(T) = \frac{\alpha S}{V} \Delta T_{ст}, \quad (8)$$

$$T = T_0 + \Delta T_{ст}.$$

С помощью (8) по данным $\Delta T_{ст} = \Delta T_{ст}(T_0)$ может быть построена зависимость $q = q(T)$ (диаграмма Семенова). Соответствующий график при $p = \text{const}$ приведен на рис. 4.

Нетрудно заметить, что если при низких T_0 кривые носят обычный для теплового взрыва нелетучих ВВ экспоненциальный характер, с увеличением T_0 (особенно при низких значениях p) кривые ведут себя иначе. Расслоение кривых в низкотемпературной области связано с рассмотренным эффектом автокатализа газообразными продуктами разложения (рост давления — увеличение макроскопической скорости распада). Критическая температура при $p = 1$ атм и $\alpha S/V = 3,6 \cdot 10^{-3}$ кал/см³·сек·град равна $142,0^\circ\text{C}$. Экспериментальное значение максимального разогрева на взрывном пределе равно $10,5^\circ\text{C}$.

Объяснение необычного вида зависимости $q(T)$ при низких давлениях и повышенных температурах может быть дано с позиций теории теплового взрыва летучих ВВ [8], учитывающей процесс объемного испарения. С увеличением температуры на основной процесс тепловыделения, сопровождающего термическое разложение жидкого ВВ, накладывается противоположный по знаку эффект поглощения тепла в связи с испарением жидкости, протекающим на внутренней поверхности пузырьков

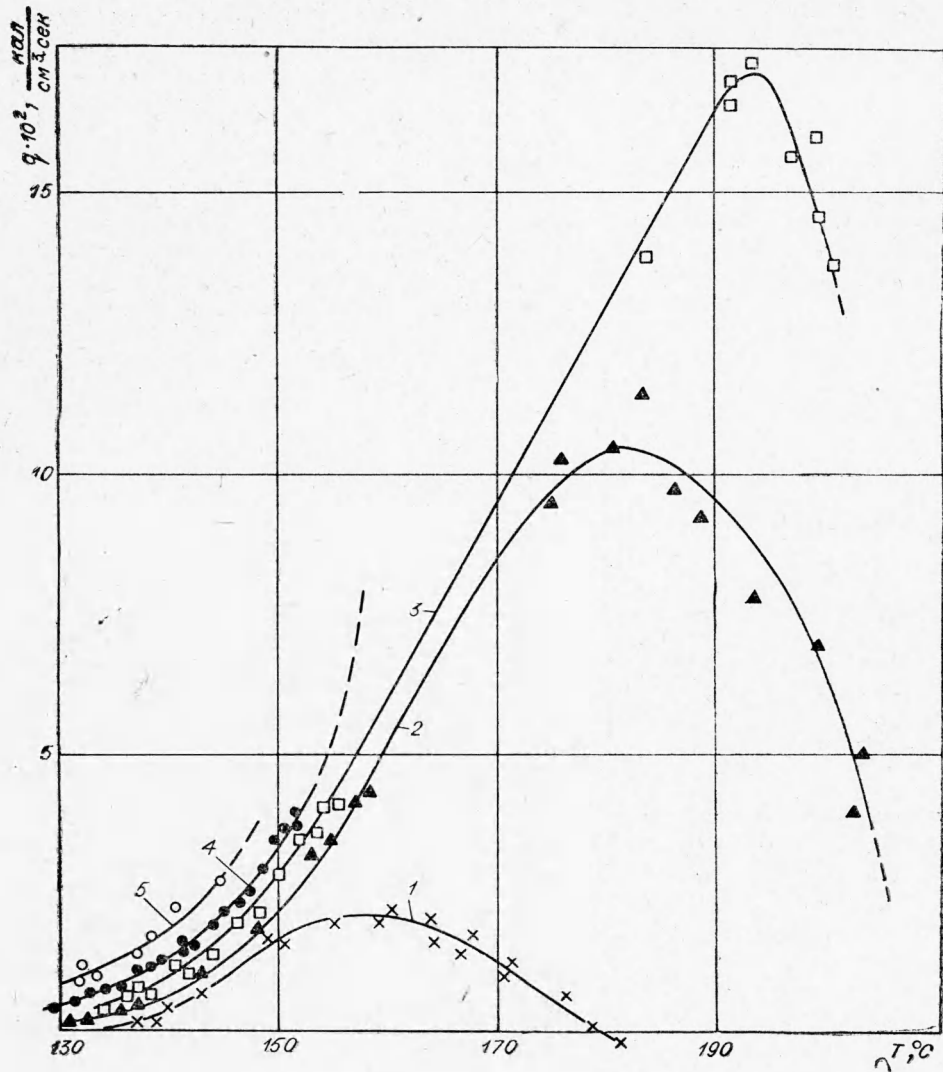


Рис. 4. Диаграмма Семенова для теплового взрыва дини при различных давлениях (обозначения см. на рис. 2).

газа — продуктов реакции. В стационарных условиях уравнение теплового баланса для такого смешанного процесса может быть записано в виде:

$$Q k_0 e^{-E/RT} \left[1 - \frac{L \nu_n}{Q \nu_r} \cdot \frac{p_0 \exp(-L/RT)}{p - p_0 \exp(-L/RT)} \right] = \frac{\alpha S}{V} (T - T_0), \quad (9)$$

где L — скрытая теплота испарения; ν_n, ν_r — соответственно молекулярные веса пара исходной жидкости и газа — продукта реакции; p_0 — предэкспоненциальный множитель в выражении для упругости насыщенного пара. При высоких p и соответственно низких T выражение, заключенное в квадратные скобки в уравнении (9), стремится к 1 — вещество ведет себя как нелетучее. С ростом T (или с уменьшением p) эффект летучести увеличивается, что приводит к уменьшению общего положи-

тельного теплового эффекта процесса. При некоторой температуре $T_0 = T_{ад}$, определяемой уравнением

$$\frac{L \nu_{II}}{Q \nu_{I}} \cdot \frac{p_0 \exp(-L/RT_{ад})}{p - p_0 \exp(-L/RT_{ад})} = 1, \quad (10)$$

перегрев вещества относительно среды равен 0. При температурах $T_0 > T_{ад}$ в стационарных условиях жидкость остается недогретой ($\Delta T_{ст} < 0$), в связи с тем, что на испарение затрачивается больше тепла, нежели его выделяется в процессе химической реакции. Этот режим показан на рис. 4, 1. При определенных соотношениях между параметрами, характеризующими кинетику термического распада и конкретные условия опыта [8], переход от режима со сравнительно малыми

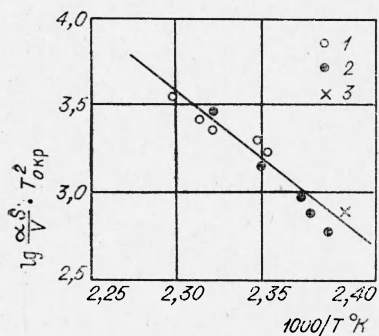


Рис. 5. Критическое условие теплового взрыва дины при $p=1$ атм. 1 — данные [4]; 2 — данные [5]; 3 — настоящая работа.

разогревами к режиму с весьма высокими разогревами (десятки и сотни градусов) протекает скачкообразно. Граница (по параметрам) между этими режимами определяется критическим условием, учитывающим кинетику распада конденсированной фазы ВВ.

Вернемся к условиям теплового взрыва дины при атмосферном давлении. На рис. 5 приведены обработанные по формуле (6) данные по критическим условиям теплового взрыва, полученные в [4, 5], и точка, определенная в настоящей работе. Как видно из графика, экспериментальные точки вполне удовлетворительно ложатся на прямую, рассчитанную

с использованием кинетической константы (4). Это подтверждает сделанное выше предположение о существенном автокаталитическом влиянии газообразных продуктов реакции на развитие процесса теплового взрыва уже при давлениях порядка 1 атм.

Поступила в редакцию
29/VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов и др. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 6, 1126.
2. Б. С. Светлов, Б. А. Лурье. ЖФХ, 1963, 3, 7, 9, 1979.
3. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение ВВ. М., «Наука», 1966.
4. Ф. И. Дубовицкий, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 6, 1124.
5. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. ЖФХ, 1964, 38, 2640.
6. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Г. Абрамова. ЖФХ, 1967, 41, 1, 178.
7. Н. Г. Самойленко, А. А. Винокуров и др. ЖФХ, 1970, XLIX, 1.
8. А. Г. Мержанов, Б. М. Слуцкер, А. С. Штейнберг. ФГВ, 1968, 4, 4.
9. Г. М. Кондратьев. «Тепловые измерения». М.—Л., Машгиз. 1957.
10. N. N. Semenov. J. Phys. Chem., 1928, 48, 571.