

Л. Я. Кашпоров, С. П. Канахин, Ю. Е. Шелудяк, В. В. Ухов

О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ НИТРОГЛИКОЛЯ

На основании анализа литературных и вновь полученных данных о скорости горения нитрогликоля с учетом температурных зависимостей плотности и теплоемкости показано, что для горения нитрогликоля при атмосферном давлении характерны два режима: с поверхностями воспламенения в конденсированной и в газовой фазах.

Нитрогликоль был первым взрывчатым веществом (ВВ), анализ данных о скорости горения которого [1] рассматривался как подтверждение газофазной теории горения [2] для ВВ. Последующий анализ [3] показал, что вывод [1] о единственности газофазного механизма горения ВВ нельзя считать достаточно убедительным.

В данной статье проведен анализ литературных [1, 4] и вновь полученных экспериментальных данных о скорости горения нитрогликоля при атмосферном давлении в рамках предложенного в работах [5, 6] подхода.

В работе [4] скорости горения нитрогликоля измерены в области начальных температур $T_n = 273 \div 373$ К в трубках с внутренним диаметром $d = 17 \div 18$ мм и высотой $h' = 50$ мм, а в [1] $T_n = 293 \div 457$ К, стаканчики с $d = 11 \div 12$ мм и $h' = 10 \div 20$ мм.

Авторами измерены скорости горения u в цилиндрических трубках из молибденового стекла с $d = 6,2$ мм и толщиной стенок 0,8—1 мм. Трубки имели стеклянную рубашку, через которую в ходе опыта прокачивалась термостатирующая жидкость (вода при $T_n \leq 353$ К и глицерин при $T_n > 353$ К). Общая высота термостатируемой части трубки составляла 30 мм. Величину u рассчитывали по времени прохождения мениском участка длиной 10 мм в средней части трубки. Начальная температура определялась по термометру, установленному в выходном патрубке термостатирующей жидкости. Дополнительно T_n контролировалась термопарой, помещенной непосредственно в образце.

Измерены также скорости горения нитрогликоля в условиях, близких к условиям эксперимента [1]: в стеклянных трубках с $d = 10$ мм, помещенных в термошкаф объемом 40 дм³. Результаты измерения приведены в табл. 1.

В одинаковых условиях результаты хорошо согласуются с данными [1, 4]. В опытах с термостатирующей рубашкой подобное соответствие наблюдается только при $T_n > 373$ К, а при более низких температурах полученные значения существенно ниже данных [1, 4]. Для определения тепловых параметров волны горения необходимо располагать зависимостями $u(T_n)$, $h(T_n)$ и $\rho(T_n)$, где h , ρ — энтальпия и плотность соответственно.

Теплоемкость нитрогликоля в области температур 323—448 К измерена методом монотонного разогрева на приборе ИТ-С-400. Результаты измерений аппроксимированы уравнением

$$c = 0,8634 + 0,1903 \cdot 10^{-2} T, \quad \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}). \quad (1)$$

Обычно используемое значение удельной теплоемкости нитроглицерина $c = 1,675$ кДж/(кг · К) на 18 % выше рассчитанного по уравнению (1) при $T = 293$ К. Приняв за начало

Т а б л и ц а 1

Условия измерений	T_n , К	u , мм/с
Без термостатирующей рубашки, $d = 10$ мм	293	0,290
	333	0,335
В термостатирующей рубашке, $d = 6,2$ мм	323	0,240
	333	0,262
	353	0,318
	373	0,397
	390	0,459
	410	0,520

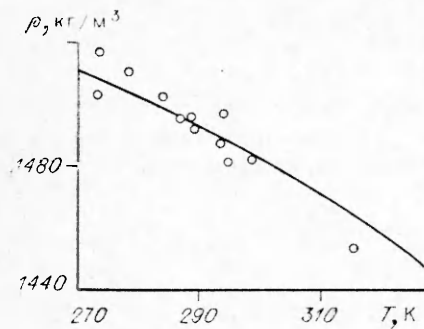


Рис. 1. Сопоставление данных [7] о плотности с расчетом по формуле (3).

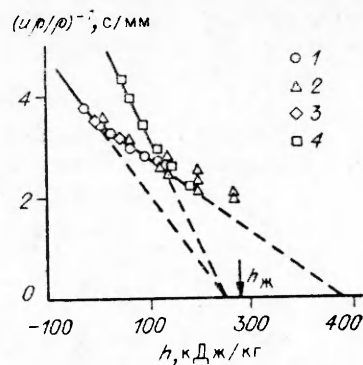


Рис. 2. Зависимость обратной массовой скорости горения нитрогликоля от энтальпии. 1 — [4]; 2 — [1]; 3, 4 — настоящая работа (3 — без термостатирующей оболочки, $d = 10$ мм, 4 — в термостатирующей оболочке, $d = 6,2$ мм).

отсчета энтальпии $T = 293,15$ К и проинтегрировав уравнение (1), получим следующее выражение для энтальпии жидкого нитрогликоля:

$$h = -334,87 + 0,8634 T + 0,9515 \cdot 10^{-3} T^2, \text{ кДж/кг.} \quad (2)$$

Зная температуру кипения $T_{\text{кип}} = 473$ К и теплоту испарения $\Delta h_{\text{исп}} = 391$ кДж/кг [1], получим из уравнения (2) энтальпию кипящей жидкости $h_{\text{ж}} = 286,6$ кДж/кг и насыщенного пара $h_{\text{п}} = 677,6$ кДж/кг.

Справочные данные [7] о плотности нитрогликоля получены в области $T = 273 \div 315$ К и имеют заметный разброс, поэтому их экстраполяция в область высоких температур может привести к большим ошибкам. В связи с этим для оценки величин ρ при требуемых значениях $T_{\text{н}}$ применен следующий подход. Табличные данные [8] о плотности глицерина в области от $T_{\text{пл}}$ до $T_{\text{кип}}$ аппроксимированы уравнением

$$\frac{\rho(T)}{\rho(T_{\text{пл}})} = 1 - 0,08916 \frac{T - T_{\text{пл}}}{T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}} - 0,1708 \left(\frac{T - T_{\text{пл}}}{T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}} \right)^2, \quad (3)$$

а значения плотности нитрогликоля вычисляли по уравнению (3) с использованием $T_{\text{пл}} = 251,15$ К, $T_{\text{кип}} = 473,15$ К, $\rho = 1489$ кг/м³ при $T = 293,15$ К. Рассчитанные по (3) значения ρ сопоставлены со справочными данными [7] на рис. 1.

В основе анализа экспериментальных данных лежит вытекающее из закона сохранения энергии на условной границе зоны химических реакций и прогретого слоя уравнение для массовой скорости горения

$$u\rho = \frac{q_m}{h_{\text{пл}} - h(T_{\text{н}})}, \quad (4)$$

которое удобнее использовать в виде

$$(u\rho)^{-1} = \frac{h_{\text{max}}}{q_m} - \frac{1}{q_m} h(T_{\text{н}}), \quad (5)$$

где ρ и $h(T_{\text{н}})$ — плотность и энтальпия нитрогликоля при начальной температуре; q_m — тепловой поток, представляющий собой часть общего тепловыделения в зоне высоких температур, достигающую условной границы зоны химических реакций и прогретого слоя; h_{max} — максимальное количество тепла, которое можно ввести в реакционноспособную систему при условиях нагрева, соответствующих установившемуся режиму горения.

Энтальпия реакционноспособной системы является сложной величиной, включающей в себя затраты тепла на нагрев реагента и продук-

тов реакции $h_{ин}$ и уменьшение этих затрат тепла из-за протекания в прогревом слое экзотермических химических реакций

$$h = h_{ин} - Q\eta, \quad (6)$$

где Q — тепловой эффект реакции; η — доля вступившей в реакцию горючей системы. Поэтому зависимость $h(T)$ должна проходить через максимум h_{max} при температуре T_m . Положение максимума определяется условием

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{t,p} = c_{p_{ин}} - Q\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_{t,p} = 0, \quad (7)$$

где $c_{p_{ин}}$ — изобарная теплоемкость инертной горючей системы; p — давление; t — характерное время протекания химической реакции.

Условие (7) после элементарных преобразований

$$\left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial 1/T}\right)_t = \frac{T_m^2 c_{p_{ин}}(T_m)}{Q\eta} = \frac{T_m^2 c_{p_{ин}}(T_m)}{h_{ин}(T_m) - h_{max}} = \frac{T_m^2 c_{p_{ин}}(T_m)}{h_{ин}(T_m) - h_{ин}(T^*)} \quad (8)$$

устанавливает связь между тепловыми параметрами условной границы зоны химических реакций и прогревом слоя и кинетическими параметрами химической реакции в прогревом слое.

В частном случае реакции нулевого порядка

$$\eta = k_0 t e^{-E/RT} \quad (9)$$

и при условии постоянства теплоемкости $c_{p_{ин}}$ и отсутствия фазовых переходов в области температур от T^* до T_m уравнение (8) переходит в уравнение Семенова [9] для температуры стационарного теплового взрыва

$$\frac{E}{R} = \frac{T_m^2}{T_m - T^*} \quad (10)$$

или

$$T_m = \frac{E}{2R} - \sqrt{\left(\frac{E}{2R}\right)^2 - \frac{E}{R} T^*}. \quad (11)$$

Здесь E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; k_0 — предэкспонентный множитель; T^* — температура, до которой можно нагреть инертную систему количеством тепла h_{max} . Поэтому условную границу зоны химических реакций и прогревом слоя, определяемую параметрами h_{max} , T_m , q_m , можно назвать поверхностью воспламенения горючей системы волной стационарного горения.

Анализ экспериментальных данных о скорости горения различных горючих систем в координатах $(u\rho)^{-1}$, $h(T_n)$ [5, 6] свидетельствует о независимости параметров h_{max} и q_m от T_n . Они могут измениться только скачком после достижения предельного значения T_n , соответствующего изменению режима горения. Такая же закономерность наблюдается и при горении нитрогликоля (рис. 2).

Весь набор экспериментальных данных о скорости горения нитрогликоля укладывается на три прямые. Экстраполяция прямых к $(u\rho)^{-1} = 0$ определяет h_{max} , а угловой коэффициент линий — значение q_m . В результате экспериментальные значения [4] при $T_n = 273 \div 373$ К и полученные в настоящей работе при $T_n = 323 \div 373$ К в условиях интенсивного теплоотвода, дают одно и то же значение h_{max} , несколько меньшее энтальпии кипящего нитрогликоля $h_{ж}$. Остальные точки (данные [4] при $T_n = 293 \div 373$ К, [1], $T_n = 293 \div 385$ К, а также эксперимент в грубках большого диаметра при $T_n = 293 \div 333$ К и малого диаметра при $T_n = 390 \div 410$ К) укладываются на единую прямую, экстраполяция которой к $(u\rho)^{-1} = 0$ дает значение h_{max} , превышающее $h_{ж}$, но меньшее h_n . При $T_n = 416 \div 457$ К результаты работы [1] отклоняются от прямой,

Таблица 2

Источник данных, условия измерений	T_n , К	h_{\max} , кДж/кг	q_m , кВт/м	$\overline{\delta u}$, %
На воздухе, $d = 17 \div$ $\div 18$ мм [4]	273—293 293—373	252,1 473,5	110,0 207,3	— 0,5 (1,3)
На воздухе, $d = 11 \div$ $\div 12$ мм [1]	293—385	485,7	210,6	3,2 (3,2)
На воздухе, $d = 10$ мм	293—333	563	242,9	—(1,6)
В термостатирующей ру- башке, $d = 6,2$ мм	323—373 390—410	254,7 501,2	73,8 217,1	0,4 —(0,7)
По всем данным для вы- сокотемпературного режима горения	293—410	496,1	215,3	2,2

что можно объяснить частичным разложением нитрогликоля при этих температурах, а расстояние экспериментальных точек от прямой определяет величину экзотермического эффекта от протекания химических реакций за время термостатирования.

Полученные методом наименьших квадратов значения параметров уравнения (5) h_{\max} и q_m и средняя квадратическая погрешность аппроксимации значений u при отдельной обработке данных каждого автора и при совместной обработке всех данных, укладываемых на единую прямую, приведены в табл. 2. В скобках указана погрешность δu описания данных каждого автора единым уравнением для высокотемпературного режима горения.

Величины h_{\max} для низкотемпературного режима горения соответствуют нагреву инертного нитрогликоля до $T^* = 453 \div 455$ К, а вычисленная по уравнению (11) с учетом $E = 163,3$ кДж/моль [3] температура поверхности воспламенения нитрогликоля волной стационарного горения составляет $T_m = 464 \div 466$ К и практически совпадает с $T_{\text{кип}}$. Аналогичный результат наблюдается и при горении гексогена [6].

Для высокотемпературного режима разность $h_n - h_{\max} = 190$ кДж/кг соответствует разложению 10 % нитрогликоля, если теплота реакции $Q = 1900$ кДж/кг [1], или разложению 2,8 % нитрогликоля, если $Q = 6700$ кДж/кг [3]. В этом случае также $T_m = T_{\text{кип}}$, но поверхность воспламенения нитрогликоля волной стационарного горения находится в газовой фазе.

Для горения нитрогликоля с поверхностью воспламенения в газовой фазе характерна независимость q_m от условий теплообмена с окружающей средой — при горении в трубках различного диаметра на воздухе и в термостатирующей жидкости получены одинаковые результаты. Для горения нитрогликоля с поверхностью воспламенения в конденсированной фазе характерна сильная зависимость q_m от условий теплообмена с окружающей средой: при горении в трубке большого диаметра на воздухе q_m в 1,5 раза выше, чем при горении в трубке малого диаметра в термостатирующей жидкости.

Таким образом, для нитрогликоля при атмосферном давлении возможны два режима горения. При $T_n \leq 293$ К и горении на воздухе или при $T_n \leq 373$ К в условиях высокоинтенсивного теплоотвода наблюдается режим горения с поверхностью воспламенения в конденсированной фазе. Для него характерна сильная зависимость скорости горения от условий теплообмена с окружающей средой. При более высоких начальных температурах характерен режим с поверхностью воспламенения в газовой фазе, который отличает независимость скорости горения от условий теплообмена с окружающей средой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А. Ф. Механизм горения взрывчатых веществ. Дис. ... докт. физ.-мат. наук.— М.: ИХФ, 1946.— 211 с.
2. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Теория теплового распространения пламени // ЖФХ.— 1938.— 12.— № 1.— С. 100—105.
3. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ.— М.: Наука, 1966.— 346 с.
4. Андреев К. К. Горение вторичных взрывчатых веществ // Патри М. Горение и детонация взрывчатых веществ.— М.; Л.: Оборонгиз, 1938.— С. 149—156.
5. Кашпоров Л. Я., Шелудяк Ю. Е., Мальцев В. М. и др. Влияние начального теплового состояния на скорость горения конденсированных систем // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем: Материалы IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Черногловка, 1989.— С. 18—21.
6. Кашпоров Л. Я., Рабинович В. А., Шелудяк Ю. Е. Теплофизические аспекты процесса горения // Теплофизические свойства веществ и материалов.— М.: Изд-во стандартов, 1991.— Вып. 30.— С. 139—147.
7. Хмельницкий Л. И. Справочник по взрывчатым веществам. Часть II.— ВА им. Дзержинского, 1962.— С. 105.
8. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Наука, 1972.— 720 с.
9. Семенов Н. Н. Цепные реакции.— М.: Наука, 1986.— 535 с.

г. Сергиев Посад

Поступила в редакцию 11/II 1992,
после доработки — 24/VII 1992

УДК 536.46

С. К. Асланов, В. Г. Шевчук, Ю. Н. Костышин,
Л. В. Бойчук, С. В. Горошин

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВИБРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ АЭРОВЗВЕСЕЙ

Проведены экспериментальные исследования закономерностей развития вибрационного горения аэровзвесей металлических частиц Al, Mg, Zr, Fe и их механических смесей. Выявлены общие и отличительные особенности процесса по сравнению с гомогенными газовыми смесями. Дана теоретическая интерпретация обнаруженным закономерностям на основе анализа устойчивости одномерной модели квазипламени.

Режим вибрационного горения, развивающийся за счет взаимодействия процесса сгорания с акустикой внутреннего объема камеры, представляет собой широко распространенное явление. Оно достаточно подробно изучено для газовых смесей, сгорающих в трубах постоянного сечения. Соответствующая библиография приведена в [1—3].

Многочисленными хорошо известными экспериментами выяснено, что вибрационное распространение пламени включает в себя две последовательные стадии. В случае полужакрытой трубы и зажигания смеси у открытого конца мягкое возбуждение вибрационного режима горения всегда начинается лишь после преодоления пламенем некоторого участка, где оно распространяется стационарно. Далее, на первой стадии колеблющаяся пламя сохраняет основную форму своей поверхности, а амплитуды акустических возмущений остаются небольшими. Во второй стадии на фронте пламени развивается периодическое волнообразование, сопровождающееся резким увеличением интенсивности продольных акустических колебаний. Частота колебаний во всех случаях оказывается близкой к собственной для разделенного пламенем газового столба в трубе длиной L . Простейшую аналитическую теорию вибрационного горения, в достаточной степени объясняющую главные экспериментальные результаты, удалось построить в [4] с позиций единообразного интегрального описания обеих стадий колебательного процесса.

© С. К. Асланов, В. Г. Шевчук, Ю. Н. Костышин, Л. В. Бойчук, С. В. Горошин, 1993.