

О ГОРЕНИИ ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. Е. Фогельзанг, А. Д. Марголин, С. М. Колясов, Х. Ж. Хасянова
(Москва)

Зависимость $u(p)$ получена для большого числа нитросоединений в широком интервале давлений. Влияние начальной температуры (T_0) на величину скорости горения изучено менее подробно [1], но еще меньше данных о распределении температуры в волне горения взрывчатых веществ. В этой связи представляло интерес получить для одного вещества как температурные профили, так и зависимость $u(T_0)$ в широком интервале давлений, причем рассмотреть такой диапазон давлений, который включал бы перелом на кривой $u(p)$, характерный для горения некоторых нитросоединений со связями С—NO₂ [1, 2]. В качестве такого соединения была выбрана пикриновая кислота, для которой известны как кинетические, так и теплофизические константы [3, 4]. Измерение температурного профиля осуществлялось вольфрам-ренийевыми термопарами толщиной ~ 5 мкм по методике, описанной в [5, 6]. Опыты при повышенных температурах проводились в медном термостате, описанном в [7]. Для исследования горения жидкой пикриновой кислоты навеску вещества, находящуюся в стеклянном стаканчике с внутренним диаметром 7 мм и толщиной стенки 1 мм, расплавляли в жидкостном термостате с температурой 130°C. Затем стаканчик с жидкой пикриновой кислотой быстро переносили в термостат с температурой 130°C, установленный на крышке бомбы, и выдерживали в нем еще после создания давления 5—7 мин. Все данные измерений, приведенные в таблицах, представляют собой величины из 5—10 опытов.

Осциллограммы распределения температуры при горении пикриновой кислоты представлены на рис. 1. Повышение давления от 20 до 300 ат (рис. 2) практически не влияет на температуру горения (T_r), которая остается равной 2250 ± 50 К. Это почти на 200° ниже расчетного значения. Для пикриновой кислоты, так же как и для других нитросоединений, можно заметить наличие двух пламен. Температура первого пламени (T_*) слабо растет с давлением. Интересную особенность можно отметить в поведении вторичного пламени. При 20 ат на температурном профиле четко видна граница между первичным и вторичным пламенем. При повышении давления пламена постепенно сближаются и профиль температуры при 110 ат становится практически гладким. Однако при более высоких давлениях на некоторых осциллограммах можно снова заметить наличие двух пламен. Температура поверхности (T_n) конденсированной фазы у горящей пикриновой кислоты (за координату поверхности принимали перегиб, отмеченный на осциллограммах) увеличивается от 400°C при 20 ат до 600°C при 180 ат. Наличие поверхности конденсированной фазы выше критической точки для пикриновой кислоты

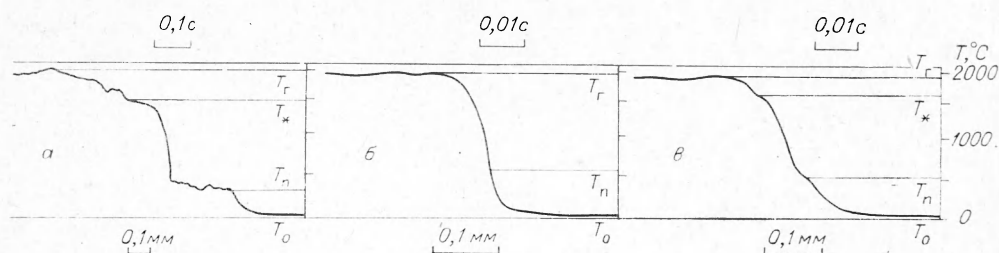


Рис. 1. Осциллограммы температурных профилей при горении пикриновой кислоты.
а) 20 ат; б) 110 ат; в) 120 ат.

(36 ат) связано, по-видимому, с неравновесностью процесса и наличием химических реакций в жидкости.

Своеобразно изменяется расстояние H (рис. 3) от поверхности до зоны с максимальной температурой. Увеличение давления от 20 до 80 ат приводит к быстрому приближению зоны максимальной температуры к поверхности ($H \sim p^{-1,45}$), однако дальнейший рост давления до 180 ат практически не изменяет H и оно остается равным $\sim 0,1$ мм. Аналогичная зависимость $H(p)$ получена и для тринитробензола $p > 80$ ат (рис. 3). Если бы время достижения максимальной температуры определялось не процессом горения, а тепловой инерционностью термопары, то измеренная величина H росла бы по закону $H \sim u\tau$, где τ — характерное время прогрева термопары, чего не наблюдается ни для пикриновой кислоты, ни для тринитробензола.

Приведенные доводы говорят в пользу достоверности результатов $H = \text{const}$ при $p > 80$ ат, однако в силу новизны и неожиданности этого результата он должен быть проверен.

Измеренная ширина зоны прогрева конденсированной фазы (рис. 1, 4) значительно превышает ширину слоя Михельсона. Это происходит, как ранее было обнаружено для тетрила [6], из-за прогрева относительно прозрачного ВВ потоком излучения пламени. Волна прогрева полупрозрачного вещества, горящего с постоянной скоростью u , зависит от коэффициента температуропроводности в жидкой (κ_2) и твердой фазе (κ_1), эффективной длины пробега излучения s , интенсивности потока излучения, входящего в твердую фазу (поток излучения r), а также от теплоты (L) и температуры плавления (T_1) [6].
При $T < T_1$

$$T - T_0 = (T_1 - T_0 - \theta) \exp\left(\frac{x_1 - x}{l_1}\right) + \theta \exp\left(\frac{x_1 - x}{s}\right), \quad (1)$$

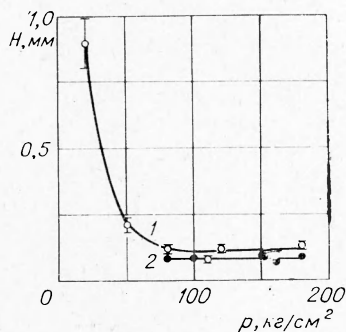


Рис. 3. Расстояние от поверхности конденсированной фазы до границы зоны с максимальной температурой.

1 — пикриновая кислота; 2 — тринитробензол.

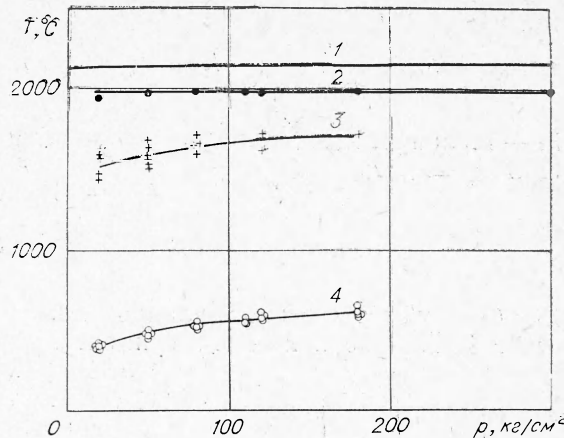


Рис. 2. Зависимость температур поверхности (4), первичного пламени (3), максимальной измеренной (2) и рассчитанной на ЭВМ (1) от давления.

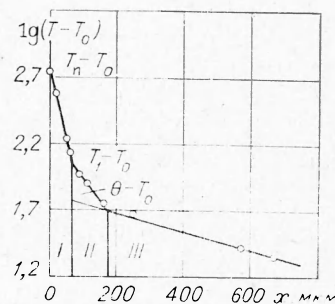


Рис. 4. Распределение температуры в конденсированной фазе пикриновой кислоты ($p = 50$ ат).

где

$$\theta = \frac{rl_1}{\lambda_1 \left(1 - \frac{l_1}{s}\right)}; \quad l_1 = \frac{\kappa_1}{u}, \quad x_1 = l_2 \ln \left(\frac{T_{\text{п}} - T_2}{T_1 - T_2}\right); \quad l_2 = \frac{\kappa_2}{u}, \quad (2)$$

λ_1 — теплопроводность твердого вещества.

При $T_{\text{п}} > T > T_1$,

$$T - T_2 = (T_{\text{п}} - T_2) \exp(-x/l_2), \quad (3)$$

где

$$T_2 = T_1 - (T_1 - T_0 - \theta) \frac{\lambda_1 l_2}{\lambda_2 l_1} - \frac{\theta l_2 \lambda_1}{s \lambda_2} - \frac{L}{C_2}, \quad (4)$$

λ_2 и C_2 — соответственно теплопроводность и теплоемкость жидкого вещества. На построенной по экспериментальным данным зависимости $\lg(T - T_0)$ от координаты x в конденсированной фазе ($x > 0$) отчетливо видны три характерных участка (см. рис. 4). Участок I при $T_{\text{п}} > T > T_1$ описывает распределение температуры в расплаве, на участках II и III происходит прогрев твердого вещества теплопроводностью и излучением, причем, так как характерная длина пробега излучения значительно превосходит глубину прогрева теплопроводностью ($s \gg l_1$), вблизи координаты плавления прогрев осуществляется в основном теплопроводностью (участок II); а вдали — излучением (участок III).

Разогрев конденсированного вещества излучением θ найден (табл. 1) путем экстраполяции прямой $\lg(T - T_0) = f(x)$ на участке III (рис. 4) к координате $x(T_1)$. Длина пробега излучения в твердой пикриновой кислоте определена по наклону той же прямой. θ растет по мере увеличения давления от 20 до 180 ат (в интервале 50—180 ат очень слабо) и несколько падает при переходе к $p = 300$ ат. Прозрачность исследованного вещества (s) естественно не зависит от давления (см. табл. 1). Поток излучения, поглощенный твердой фазой и определенный по формуле (2)¹ с использованием измеренной величины θ , растет с повышением давления, приближаясь (особенно с учетом погрешности измерений) к максимально возможному потоку из пламени $R_{\text{max}} = 36,6$ кал/(см²·с), рассчитанному для черного тела, излучающего при измеренной $T_{\text{г}}$. Это связано, по-видимому, с увеличением степени черноты пламени (T_0 во всех опытах по измерению распределения температур равнялась $\sim 20^\circ\text{C}$).

¹ $r = \rho \text{ис } \theta$, если $s \gg l_1$. Расчет по формуле (2).

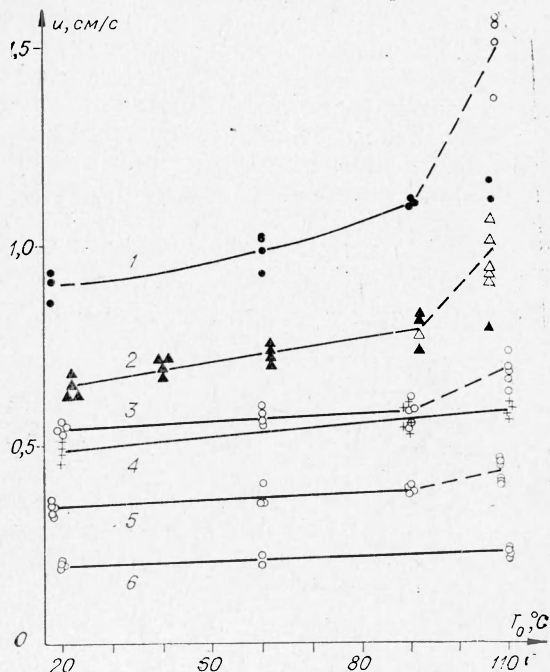


Рис. 5. Зависимость скорости горения пикриновой кислоты от начальной температуры.

p , ат: 1 — 180, 2 — 120, 3 — 80, 4 — 80 (пикриновая кислота + 2% сажи), 5 — 50, 6 — 20. Светлые точки — горение в пульсирующем режиме.

Зависимости скорости горения пикриновой кислоты от начальной температуры при различных давлениях приведены на рис. 5 и табл. 2. Можно отметить, что с изменением давления характер кривой $u(T_0)$ меняется. В интервале 20—80 ат до перелома на кривой $u(p)$ скорость горения слабо увеличивается при изменении начальной температуры от 20 до 90°C (температурный коэффициент $\beta = 1,4—1,6 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$). При переходе к более высоким давлениям (120—180 ат) влияние начальной температуры становится значительно сильнее ($\beta = 2,8—3 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$). Отметим, что при давлениях 50—180 ат изменение температуры от 90 до 110°C приводит к резкому увеличению скорости горения. Особенно четко это заметно при давлениях 120 и 180 ат. Кроме того, если при 20—90°C и давлении 120—180 ат горение равномерное, то при 110°C (иногда 90°C при 120 ат) отчетливо видна пульсация (рис. 6). В некоторых опытах при 110°C заряды сгорали равномерно, и скорость горения при этом практически совпадала с той, которая была бы, если продолжить кривую $u(T_0)$ с интервала 20—90 до 110°C.

Жидкая пикриновая кислота при температуре 130°C начинает гореть уже при 9 ат. В интервале 9—26 ат горение равномерное и скорость растет с давлением $u = 0,016 p^{0,48}$. Выше 26 ат горение переходит на тур-

Таблица 2

p , ат	Интервал температур, °C	β , 10^3 град $^{-1}$	$z = \beta \Delta T_{п**}$
20	20—110	1,4	0,6
	20—90	1,6	0,8
50	90—110	5,8	
	20—90	1,4	0,7
80	90—110	6,9	
	20—110	2,2*	
120	20—90	2,8	1,7
	90—110	15,0	
180	20—90	3,0	1,8
	90—110	16,0	

* Пикриновая кислота с 2% сажи.

$$** \Delta T_{п} = T_{п} - T_0 - \theta + \frac{L}{C}$$

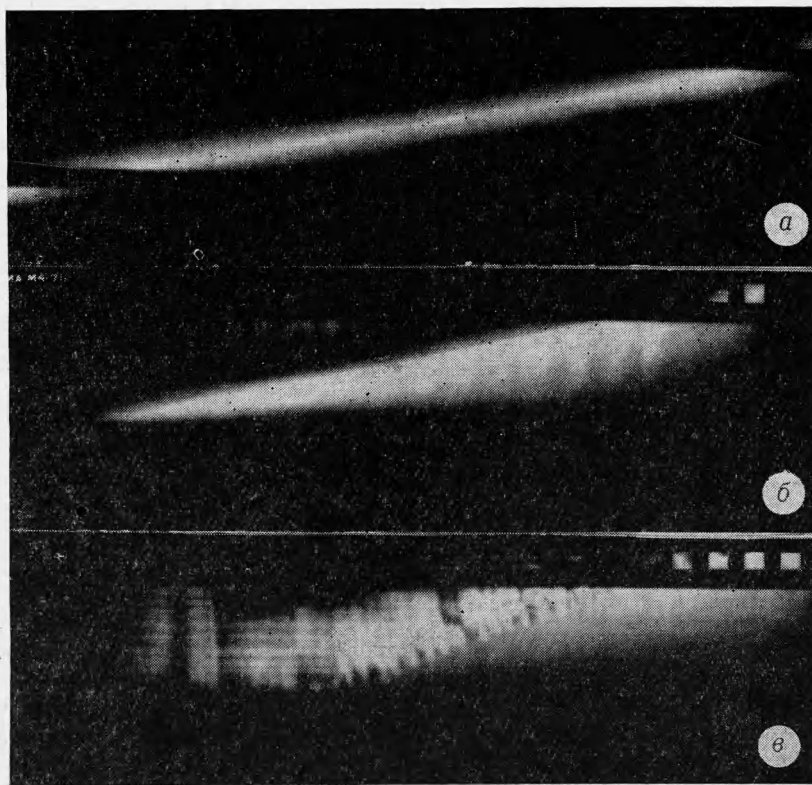


Рис. 6. Фоторегистрограммы горения пикриновой кислоты при 180 ат и 60 ат (а), 90 (б), 110°C (в).

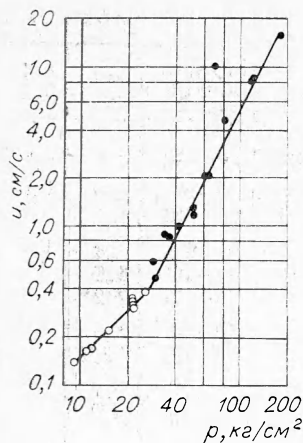


Рис. 7. Зависимость скорости горения жидкой пикриновой кислоты от давления. Черные точки — горение в турбулентном режиме.

но влияют химические реакции в конденсированной фазе. Расчет скорости горения, опирающийся на измеренную величину температуры поверхности, известную кинетику термического разложения [3], величину κ_2 , определенную путем обработки профилей температуры в жидкой фазе горячей пикриновой кислоты ($\kappa_2 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$), при $p > 100$ ат дает более удовлетворительное согласие с опытом (табл. 3), чем при низких давлениях.

При низких давлениях на профиле температур четко видно вторичное пламя, которое при подъеме давления приближается к поверхности и становится слабо разграниченным на осциллограмме от первичного пламени, при подъеме давления выше 110 ат на осциллограммах снова можно заметить наличие двух пламен. Кроме того, при $p = 80$ ат изменяется характер кривой $H(p)$, хотя этот результат нуждается в подтверждении.

Все приведенные здесь данные говорят в пользу того, что в окрестности $p = 100$ ат механизм горения пикриновой кислоты претерпевает изменение и выше 100 ат скорость горения этого вещества определяется экзотермическими реакциями в конденсированной фазе.

Отметим, что расчет энергии активации ведущей реакции, протекающей в зоне с температурой T_* газовой фазы, по упрощенному методу (исходя из зависимости $u(T_0)$ и предположения, что $dT/dT_0 = 1$) дал для области низких давлений ($Z < 1$) величину $E = 18-22$ ккал/моль (табл. 4), близкую к энергии активации восстановления двуокиси азота органическими соединениями [8, 9].

Перейдем к анализу особенностей горения пикриновой кислоты при высокой начальной температуре. Излом кривой $u(T_0)$ при давлениях выше 50 ат и температуре около 90°C , по-видимому, вызывается периодическим переходом горения аномально

булентный режим и скорость его резко ($w = 0,0056 p^2$) растет с давлением (рис. 7). На некоторых фоторегистрограммах горения жидкой пикриновой кислоты при 9—10 ат можно заметить темную зону. При давлениях ниже 26 ат регистрограмма горения ровная, а выше 26 ат на регистрограмме видно, что горение сопровождается пульсациями, характерными для турбулентного горения жидкостей.

Обсуждение результатов

Увеличение температурного коэффициента скорости горения пикриновой кислоты β от $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ до $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$ происходит при давлении около 100 ат, что соответствует области излома кривой $u(p)$ [2]. Ниже излома $\beta \sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$, а критерий Зельдовича $Z < 1$, выше излома $\beta \sim 3 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$ и $Z > 1$ (см. табл. 2). Это говорит в пользу того, что при $p > 100$ ат на скорость горения существенно

Таблица 3

p , ат	$T_{п^*}$, К	$u_{расч}^*$, см/с	u_3 , см/с	$u_3/u_{расч}$
20	678	0,013	0,20	15,3
50	763	0,056	0,36	6,5
80	813	0,12	0,53	4,4
110	833	0,16	0,67	4,2
120	863	0,25	0,75	3,0
180	883	0,30	0,99	3,3

* Расчет для реакции нулевого порядка по формуле $u_{расч} = \frac{1}{T_{п^*} - T_0 - \theta + L/c} \times \sqrt{\frac{2\kappa_2 Q}{c} \cdot \frac{RT_{п^*}}{E} B \exp\left(-\frac{E}{RT_{п^*}}\right)}$; $Q = 500$ ккал/г; $B = 10^{11}$, с $^{-1}$; $E = 38000$ ккал/моль [3].

Таблица 4

p , ат	T_* , К	E , ккал/моль
20	1790	18
50	1860	22
80	1910	20

широкого расплавленного слоя вещества в турбулентный режим. Этот процесс протекает следующим образом: под действием потока излучения из пламени увеличивается ширина расплавленного слоя под горячей поверхностью, затем возникает турбулентное горение, которое быстро «выжигает» расплав, потом горение опять распространяется с нормальной скоростью, вызывая нарастание расплава и т. д. Для осуществления описанного режима необходимо, чтобы возникал широкий слой расплава, и горение жидкой пикриновой кислоты протекало в турбулентном режиме. Аномально широкий расплавленный слой возникает, когда поток излучения плавит твердое вещество с линейной скоростью u_1 , превышающей скорость нормального горения u :

$$u_1 \rho_1 = \frac{r}{c(T_1 - T_0) + L} \geq u \rho. \quad (5)$$

В табл. 5 приведены значения потока излучения (r_1), необходимого для того, чтобы вещество, нагретое до 90°C , плавилось со скоростью, равной скорости нормального горения u .

Найденный тепловой поток зависит от давления таким же образом, как и измеренный $r_{\text{изм}}$ (с поправкой на начальную температуру). Абсолютные величины тепловых потоков различаются примерно в 1,5 раза, что, по-видимому, связано с погрешностью измерений и оценок. Однако необходимая величина теплового потока не превышает ($p < 120$ ат) величину потока, излучаемого черным телом при измеренной температуре горения с поправкой на начальную температуру ($41 \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$) и тем более при термодинамически равновесной температуре ($53 \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$).

Отметим большое количество случаев сгорания зарядов с уменьшенной, фактически совпадающей с «нормальной», скоростью при 180 ат (110°C) (см. рис. 5) по сравнению со 120 ат (при 80 ат их не было вообще).

Для проверки влияния потока излучения из пламени на описанную особенность кривой $u(T_0)$ в ряде опытов вещество было зачернено введением 2% ламповой сажи. Зачерненное непрозрачное вещество имеет кривую $u(T_0)$ без излома (см. рис. 5), что находится в соответствии с гипотезой.

Изучение горения жидкой пикриновой кислоты показало, что турбулентное горение возникает при 26 ат (см. рис. 7). Это находится в согласии с тем, что перегиб кривой $u(T_0)$ имеет место при $p > 50$ ат. Согласно предложенному здесь механизму горения, среднюю скорость горения \bar{u} выше температуры, где $u_1 = u$, можно выразить через скорость турбулентного горения w , скорость движения расплава u_1 и нормальную скорость горения u . При $w = u_1$

$$\frac{1}{u} = \frac{1}{u_1} + \frac{1}{w} \left(1 - \frac{u}{u_1}\right). \quad (6)$$

Скорость движения расплава u_1 при произвольной начальной температуре T_0 найдем по формуле (5), принимая во внимание, что поток лучистой энергии r пропорционален температуре горения в четвертой степени и не обязательно равен излучению черного тела:

$$u_1 \rho_1 = \frac{\delta_1 T_r^4}{c(T_1 - T_0) + L}. \quad (7)$$

Критическая скорость горения u_c при температуре перехода от ламинар-

Таблица 5

p , ат	u , см/с	r_1 , кал/ ($\text{см}^2 \cdot \text{с}$)	$r_{\text{изм}}$, кал/ ($\text{см}^2 \cdot \text{с}$)	$r_1/r_{\text{изм}}$
50	0,39	17	11	1,55
80	0,58	25	16	1,6
120	0,79	35	24	1,5
180	1,1	48	33	1,45

ного горения к турбулентному описывается той же формулой

$$u_* \rho_1 = \frac{\delta_1 (T_r^*)^4}{c (T_1 - T_0^*) + L} \quad (8)$$

Из (7) и (8) получим следующую связь:

$$u_1 = u_* \left(\frac{T_r}{T_r^*} \right)^4 \cdot \frac{c (T_1 - T_0^*) + L}{c (T_1 - T_0) + L} \quad (9)$$

Разложив $(T_r/T_r^*)^4$ в ряд Тейлора в точке T_r^* и считая, что $dT_r/dT_0=1$, получим

$$u_1 \simeq u_* \left(1 - 4 \frac{T_0 - T_0^*}{T_r} \right) \frac{c (T_1 - T_0^*) + L}{c (T_1 - T_0) + L}, \quad (10)$$

где u_* и T_r^* относятся к температуре (T_0^*) перехода от нормального горения к пульсирующему. Приняв $T_0^* = 90^\circ \text{C}$ и u_* равной скорости горения при такой температуре, рассчитаем по формуле (10) скорость выгорания вещества при $T_0 = 110^\circ \text{C}$. Рассчитанные скорости выгорания (табл. 6) близки к измеренным (u_0).

При высоких температурах горение пульсирующее (см. рис. 6, в), что также находится в соответствии с предложенным механизмом.

Таблица 6

р, ат	u_1 , см/с	\bar{u} , см/с	u_0 , см/с
50	0,49	0,46	0,43
80	0,77	0,73	0,7
120	1,04	0,98	1,0
180	1,43	1,41	1,5

Поступила в редакцию
10/X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение ВВ. М., «Наука», 1966.
2. Б. Н. Кондриков, В. М. Райкова, Б. С. Самсонов. ФГВ, 1973, 9, 1.
3. К. К. Андреев, Лю Бао-фен. В сб. Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1963, с. 349.
4. Е. Ю. Орлова. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л., «Химия», 1973.
5. А. А. Зенин. ПМТФ, 1963, 5.
6. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2, 2.
7. К. К. Андреев, М. С. Плясунов. В сб. Теория взрывчатых веществ. М., «Высшая школа», 1967, с. 263.
8. F. N. Pollard, R. M. H. Wyatt. Trans. Far. Soc., 1950, 46, 281.
9. Б. С. Светлов, Б. А. Лурье, Г. Е. Корнилова. В сб. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, с. 780.

УДК 662.612.3.63

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ГОРЕНИИ СЛОЯ ХВОИ

А. И. Сухинин
(Красноярск)

Горение хвои определяет процесс распространения низового и верхового пожара во многих типах леса. С целью изучения теплообмена и структуры фронта горения при его движении по слою опавшей сосновой