

## ПРЕДЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ГОРЕНИЯ $\beta$ -АЗИДОЭТАНОЛА В НЕТЕРМОСТАТИРУЕМЫХ ТРУБКАХ

УДК 536.46

А. К. Копейка, В. В. Головки, А. Н. Золотко,  
С. П. Канахин

Одесский государственный университет, 270100 Одесса

*Исследованы предельные условия стационарного горения азидоэтанола при пониженных давлениях в воздушной среде в нетермостатируемых трубках. Показано, что в результате подвода тепла по стенкам трубки из зоны разложения к к-фазе горение азидоэтанола переходит в пульсационный режим. Экспериментально и теоретически определены предельные условия перехода нормального горения в пульсационный режим.*

В работах [1, 2] исследованы предельные условия горения ряда жидких органических азидов. Показано, что область нормального режима горения отделена от области турбулентного горения интервалом давлений, в котором горение не распространяется. Для  $\beta$ -азидоэтанола (АЭ) смена режимов горения происходит без потери способности вещества к горению [3]. Во всех перечисленных исследованиях измерение критического диаметра горения проводилось в стеклянных конусах и трубках, которые помещались в сосуд с охлаждающей жидкостью для исключения передачи тепла из зоны разложения по стенкам.

Однако очень часто горение летучих взрывчатых веществ протекает в условиях, отличных от тех, которые реализуются при подобном термостатировании. Поэтому представляет интерес рассмотреть влияние подвода тепла по стенкам трубки на предельные условия горения АЭ. На возможность такого влияния указано в [4].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований предельных условий горения АЭ в тонких нетермостатируемых трубках из стекла в условиях естественного теплообмена с окружающей средой.

Эксперименты проводились при давлениях ниже атмосферного в воздушной среде. В опытах применялись цилиндрические трубки из молибденового стекла с толщиной стенок  $h = 0,2-0,3$  и длиной 40 мм. Схематически процесс горения АЭ в таких трубках представлен на рис. 1. Поджиг АЭ осуществлялся искровым разрядом либо нихромовой нитью, через которую пропускался электрический ток. Смена режимов горения регистрировалась визуально через смотровые окна вакуумной камеры. Каждое предельное значение давления определялось по результатам не менее 5 опытов. В ходе экспериментальных исследований проводилось термографирование процесса горения по методике, предложенной в [5].

На рис. 2 представлены зависимости критического диаметра трубки  $d$  от давления  $p$ . Как видно из данных эксперимента, весь исследуемый диапазон давлений можно разделить на следующие области: I — зона нераспространения горения, II — пульсационный режим, III — нормальное горение, IV — турбулентный режим горения. Обращает на себя внимание появление области развитого пульсационного режима, который при горении АЭ в термостатируемых трубках не наблюдался [3]. Это дает возможность связать его существование с влиянием дополнительного теплоподвода к к-фазе АЭ по стенкам трубки.

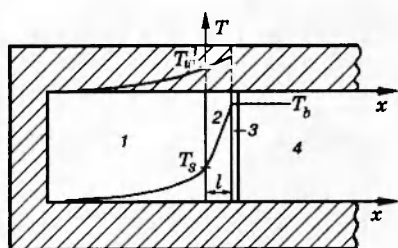


Рис. 1. Схема горения АЭ в нетермостатируемой трубке:

1 — конденсированная фаза; 2 — зона прогрева паров АЭ; 3 — зона химической реакции; 4 — продукты горения

Анализ явлений, связанных с предельными условиями горения и перехода на турбулентный режим, проводился на основе двух критериев неустойчивости — теплового и гидродинамического. В зависимости от величины внешнего давления рассматривался тот или иной механизм. Зависимость критического диаметра  $d_1$  затухания горения от внешнего давления рассчитана с использованием теплового условия [6]:

$$d_1 = \frac{4\lambda'}{c_p' u_{ad}^m} \sqrt{\frac{Nu\beta e\Delta T}{e^Z(1-Z)'}}$$

где  $\lambda'$  — теплопроводность газа;  $\beta$  — температурный коэффициент скорости горения;  $Nu$  — критерий Нуссельта;  $u_{ad}^m$  — массовая адиабатическая скорость горения;  $c_p'$  — теплоемкость паров вещества;  $Z = \beta(T_s - T_0)$  — критерий Зельдовича;  $T_b$  — температура горения;  $T_s$  — температура поверхности раздела жидкой и газовой фаз;  $T_0$  — начальная температура;  $\Delta T = (T_b - T_s)$ . Численные значения величин заимствованы из [3].

Как видно из рис. 2, наблюдается хорошее согласование опытных и расчетных данных (кривая  $d_1(p)$ ), причем результаты экспериментов в термостатируемых 4 и нетермостатируемых 1 трубках практически совпадают, что соответствует выводам тепловой теории пределов горения взрывчатых веществ [7].

Кривая  $d_3(p)$ , описывающая предельные условия перехода области III в IV, получена с использованием условия гидродинамической неустойчивости Ландау [8]  $d_3 = \sigma\rho'/(\rho u)^2$ , где  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения АЭ;  $\rho'$  — плотность газа;  $\rho$  — плотность жидкого АЭ;  $u$  — линейная скорость горения.

Результаты настоящих экспериментов (2) (см. ниже) хорошо согласуются с расчетной зависимостью (кривая  $d_3(p)$ ) и данными (5) работы [3] при  $d > 4,5$  мм. При  $d < 4,5$  мм данные эксперимента и теории расходятся. Очевидно, это связано с тем, что по мере уменьшения  $d$  растет интенсивность теплоподвода от нагретых стенок трубки к жидкости и, как следствие, снижается коэффициент поверхностного натяжения АЭ.

Критические условия перехода нормального горения АЭ на пульсационный режим (см. рис. 2, 3) определялись визуально. После горения АЭ в пульсационном режиме на стенках трубки оставались ровные кольцевые образования продуктов горения (см. рис. 3), что позволило определить период пульсаций, который увеличивался по мере уменьшения давления.

Как показали термографирование и киносъемка процесса горения АЭ, пульсационный режим сопровождается закипанием поверхностного слоя к-фазы этого вещества. Для анализа критических условий перехода горения АЭ на пульсационный режим прежде всего необходимо выяснить причину закипания поверхностного слоя, так как известно, что при нормальном горении температура поверхности АЭ на 3–5 К ниже температуры кипения при данном давлении [9]. Возможная причина закипания — дополнительный поток тепла

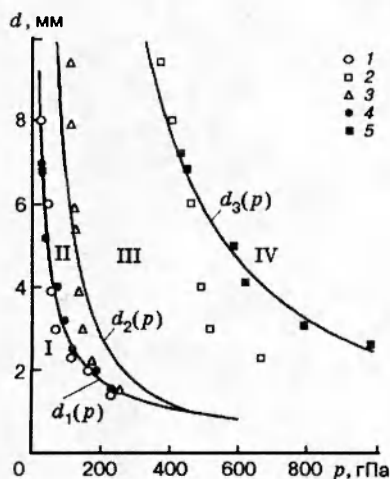


Рис. 2



Рис. 3

Рис. 2. Зависимость критических диаметров затухания нормального и турбулентного горения АЭ от давления:

1-3 — эксперимент; 4, 5 — данные работы [3]; ——— расчет

Рис. 3. Фотография трубки из стекла со следами продуктов горения АЭ в пульсационном режиме

от зоны разложения к к-фазе АЭ по стенкам трубки. Для проверки этого предположения проведен эксперимент с использованием дифференциальной термопары, один спай которой располагался в жидкости, а второй крепился на стенке трубки на том же уровне. Данные опыта подтверждают наличие такого потока тепла при горении АЭ в области давлений, при которых наблюдался пульсационный режим. В связи с этим рассмотрена модель горения летучих взрывчатых веществ Беляева — Зельдовича [10]. В этой модели авторы настоящей работы учитывали теплообмен между стенкой трубки и к-фазой АЭ.

В одномерной постановке нормальное горение АЭ в нетермостатируемых трубках в рамках указанной модели можно приближенно описать следующим уравнением теплопроводности:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - \rho u c \frac{dT}{dx} + \Phi(T) - \alpha \frac{P}{S} (T - T_w) = 0 \quad (1)$$

с граничными условиями в системе координат, связанной с границей раздела фаз:

$$x = -\infty, \quad T = T_0; \quad x = 0, \quad T = T_s. \quad (2)$$

Здесь  $P$  и  $S$  — периметр и площадь поперечного сечения трубки;  $\Phi(T)$  — интенсивность тепловыделения химической реакции в единице объема;  $\alpha$  — коэффициент теплообмена (к-фаза — стенка);  $T_w$  — температура стенки трубки;  $x$  — координата.

Значение  $T_w$  в (1) также является функцией координаты, вид которой определялся из решения уравнения теплопроводности для стенки трубки с учетом потока тепла от нагретой стенки в окружающую среду:

$$T_w = T_0 + (T_w^s - T_0) \exp\left(\frac{u}{a_w} \gamma x\right), \quad (3)$$

где  $\gamma = (1/2)(1 + \sqrt{1 + (4\text{Bi}/M^2)})$ ;  $\text{Bi} = \alpha_0 h / \lambda_w$ ;  $M = uh/a_w$ ;  $\text{Bi}$  и  $M$  — критерии Био и Михельсона;  $a_w$  — температуропроводность материала стенок трубки;  $T_w^s$  — температура стенки на границе раздела фаз. Распределение температуры в стенке трубки (3) подобно распределению Михельсона, а различие в показателе экспоненты связано с эффектом боковой теплоотдачи.

Как известно, одним из способов получения информации о физико-химических процессах при горении взрывчатых веществ является анализ температурных профилей. С этой целью получим распределение температуры в к-фазе АЭ, полагая в (1)  $\Phi(T) = 0$ , поскольку температура в этой зоне значительно ниже  $T_b$ .

Учитывая вышесказанное, уравнение (1) представим в виде

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - \rho u c \frac{dT}{dx} - \alpha \frac{P}{S} (T - T_0) = -\alpha \frac{P}{S} (T_w^s - T_0) \exp\left(\frac{u}{a_w^*} x\right), \quad (4)$$

где  $a_w^* = a_w / \gamma$  — эффективная температуропроводность стенки трубки.

Для удобства дальнейшего решения перейдем к безразмерным переменным

$$\Theta = \frac{T - T_0}{T_w^s - T_0}, \quad \xi = \frac{u}{a} x, \quad \varkappa = \frac{\alpha a}{\rho c u^2} \frac{P}{S},$$

где  $a$  — температуропроводность жидкого АЭ, а  $\varkappa$  имеет смысл безразмерного параметра. Тогда уравнение (4) примет вид

$$\frac{d^2 \Theta}{d\xi^2} - \frac{d\Theta}{d\xi} - \varkappa \Theta = -\varkappa \exp\left(\frac{a}{a_w^*} \xi\right) \quad (5)$$

с граничными условиями  $\xi = -\infty, \Theta = 0$ ;  $\xi = 0, \Theta = \Theta_s$ , а его решение —

$$\Theta = c_1 \exp(k_1 \xi) + c_2 \exp(k_2 \xi) + A \exp\left(\frac{a}{a_w^*} \xi\right), \quad (6)$$

где

$$k_{1,2} = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 4\varkappa}}{2}; \quad A = \frac{1}{1 - (1/\varkappa)(a/a_w^*)(1 - a/a_w^*)}; \quad \Theta_s = \frac{T_s - T_0}{T_w^s - T_0};$$

$$T_w^s = T_0 + (T_b - T_0) \exp\left(-\frac{u}{a_w^*} l\right).$$

Здесь  $T_w^s$  определялась из распределения температуры (3) при  $x = l$  ( $l$  — ширина зоны 2 (см. рис. 1)), которая находилась из экспериментальных данных по термографированию процесса горения АЭ как расстояние от поверхности к-фазы до точки максимума интенсивности тепловыделения. Это расстояние уменьшалось с ростом давления:

$$l = 5,196 \cdot 10^{-2} (p)^{-1/2}.$$

Такой феноменологический подход позволил учесть влияние теплообмена между стенкой трубки и парами АЭ в зоне 2 (см. рис. 1).

Определяя постоянные интегрирования в (6) с помощью граничных условий (5), приходим к окончательному виду распределения температуры  $\Theta(\xi)$  в к-фазе АЭ:

$$\Theta = (\Theta_s - A) \exp(k_1 \xi) + A \exp\left(\frac{a}{a_w^*} \xi\right). \quad (7)$$

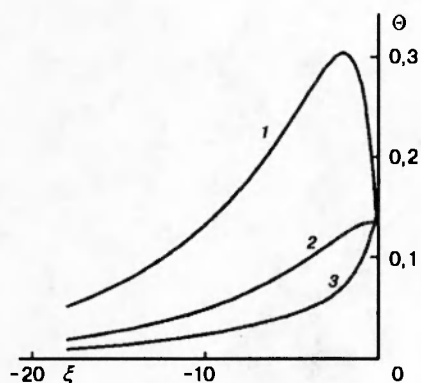


Рис. 4

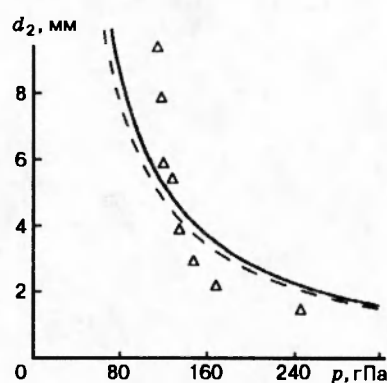


Рис. 5

Рис. 4. Распределение температуры в κ-фазе АЭ при  $p = 50$  (1),  $100$  (2) и  $160$  гПа (3):  
 $\Theta_s$ : 1 — 0,11, 2 — 0,13, 3 — 0,15

Рис. 5. Зависимость критического диаметра нормального горения от давления:  
 точки — эксперимент

При этом заметим, что  $k_2 < 0$  (по определению), поэтому в силу первого граничного условия постоянная интегрирования  $c_2 = 0$ .

Анализ этого распределения температуры в κ-фазе АЭ показывает, что в пределе, когда  $a_w^* = a$  и  $T_w^s = T_s$ , профиль температуры (7) переходит в михельсоновский.

Рассмотрим поведение функции  $\Theta(\xi)$  в зависимости от внешнего давления при горении АЭ в трубке из стекла с  $d = 6$  мм и  $h = 0,3$  мм. При расчете использовались следующие данные:  $Nu = 4$  [11],  $c = 2,1$  кДж/(кг · К),  $\lambda = 0,19$  Вт/(м · К),  $\lambda_w = 1$  Вт/(м · К),  $\rho = 1,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $a_w = 6,8 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $u = 3,8 \cdot 10^{-8} \cdot p$  [м/с]. Значения  $T_b$  и  $T_s$  при различных значениях давления определялись из экспериментов по термографированию и варьировались в условиях расчета в пределах 1020–1103 и 353–378 К соответственно. На рис. 4 представлены профили температуры  $\Theta(\xi)$  при трех значениях давления. Вид кривых 1 и 2 отличается от линии 3 тем, что в этих профилях реализуются температуры, которые выше температуры поверхности. Следовательно, можно говорить о существовании области жидкости, доведенной до температуры кипения, но еще не испаренной. Такая ситуация объясняет закипание слоя жидкости, что, в свою очередь, резко увеличивает поверхность раздела жидкость — пар и, как следствие, вызывает нарушение устойчивости горения [7]. Тип режима неустойчивого горения не анализировался, так как целью исследований на данном этапе было получение предельных условий нормального горения АЭ в нетермостатируемых трубках. Более детальное изучение механизма неустойчивого горения представляется самостоятельной задачей, требующей отдельного рассмотрения.

Таким образом, учитывая вышесказанное, можно предположить, что кривые 1 и 2 соответствуют неустойчивому режиму горения, а линия 3 — нормальному. Формальное отличие между ними заключается в том, что для кривых 1 и 2 функция  $\Theta(\xi)$  имеет максимум при  $\xi_1 < 0$ , а для кривых типа 3  $\xi_1$  положительно.

Исследуя функцию  $\Theta(\xi)$  на экстремум, получим аналитическую связь между  $\xi_1$  и

остальными параметрами:

$$\xi_1 = \frac{1}{a/a_w^* - k_1} \ln \left[ \frac{a_w^*}{a} \frac{(A - \Theta_s)k_1}{A} \right]. \quad (8)$$

Критические условия перехода горения АЭ с нормального режима на пульсационный найдем, положив  $\xi_1 = 0$ . Это означает, что температура поверхности к-фазы не превышает температуры кипения при данном давлении. Из (8) видно, что  $\xi_1 = 0$ , если выполняется условие

$$\frac{a_w^*}{a} \frac{(A - \Theta_s)k_1}{A} = 1.$$

Подставляя в него значения  $A$  и  $k_1$  из (6), получим уравнение относительно безразмерного параметра  $\varkappa$ . Его решение имеет вид

$$\varkappa = \frac{a}{(a_w^*)^2} \frac{a_w^* \Theta_s - \Theta_s^2 (a_w^* - a)}{(1 - \Theta_s)^2}.$$

После несложных преобразований этого выражения запишем искомые критические условия:

$$d_2 = \frac{2a_w^*}{u} \sqrt{\frac{\text{Nu} a (1 - \Theta_s)^2}{a_w^* \Theta_s - \Theta_s^2 (a_w^* - a)}}. \quad (9)$$

Для вывода критических условий перехода горения АЭ на пульсационный режим в более удобном (для качественного анализа) виде сделаем упрощения. Во-первых, оценки значения  $\gamma$  показывают, что в стеклянной трубке с толщиной стенки 0,3 мм  $\gamma = 1,06 \div 1,1$ . Это приводит к уменьшению  $a_w^*$  по сравнению с  $a_w$  всего на 5–9%. Следовательно, можно полагать, что для данных условий эксперимента  $a_w^* \approx a_w$ , и рассматривать адиабатическое приближение ( $\gamma = 1$ ). Во-вторых, поскольку температуропроводность АЭ почти на порядок меньше температуропроводности стенки, ею в (9) можно пренебречь. С учетом этого запишем критические условия перехода нормального горения АЭ на пульсационный режим в более простом виде:

$$d_2 = \frac{2a}{u} \sqrt{\frac{\text{Nu}(T_w^s - T_s)}{T_s - T_0} \frac{a_w}{a}}. \quad (10)$$

Как видно из рис. 5, эти упрощения приводят к незначительному отличию критического условия (10) (сплошная линия) от (9) (штриховая), делая его при этом более наглядным.

Из анализа критического условия (10) следует, что существование перехода нормального горения АЭ на пульсационный режим определяется в основном температурой стенки  $T_w^s$ . Когда  $T_w^s = T_s$ , критический диаметр  $d_2 = 0$ . Если же  $T_w^s < T_s$ , то переход на пульсационный режим невозможен, как это и было в термостатируемых трубках [3]. Интересно проследить поведение критических условий в зависимости от температуропроводности стенки. Поскольку значение  $a_w$  также определяет профиль температуры в стенке трубки, его изменение должно приводить к другим границам существования нормального режима горения АЭ. Так, например, если увеличивать  $a_w$ , то граница нормального режима горения смещается в сторону больших давлений (см. рис. 2), и при больших  $a_w$  может сложиться ситуация, когда стационарное горение в трубках вообще невозможно. Это нашло подтверждение в экспериментах по горению АЭ в металлических трубках, когда процесс горения носил взрывной характер.

С другой стороны, при уменьшении  $a_w$  и прочих равных условиях уменьшается критическое значение  $d$  трубки, при котором еще возможно нормальное горение. Эксперимент, подтверждающий данный вывод, проведен при горении АЭ в стеклянной трубке ( $d = 6$  мм) с вложенной целлулоидной пленкой, температуропроводность которой в 7 раз ниже, чем стекла. При этом пульсационный режим горения не наблюдался, АЭ горел в нормальном режиме вплоть до значений давления, соответствующих области затухания.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при горении АЭ в нетермостатируемых трубках возможен переход на пульсационный режим. Установлено, что причина появления этого режима — прогрев взрывчатого вещества теплом, распространяющимся по стенкам трубки впереди фронта горения. В рамках предложенной теоретической модели определены критические условия перехода нормального горения на пульсационный режим. Качественные выводы, которые следуют из анализа критических условий, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Сергеев В. В., Кожух М. С.** О горении 1,3-диазидопропанола-2 // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 3. С. 403–412.
2. **Кожух М. С., Сергеев В. В.** Предельные условия горения некоторых органических азидов // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 5. С. 690–698.
3. **Канагин С. П., Кожух М. С., Кулагин А. Н., Токарев Н. Н.** Предельные условия горения  $\beta$ -азидоэтанола // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 3. С. 22–26.
4. **Андреев К. К.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
5. **Исаев Б. М., Канагин С. П., Кожух М. С., Токарев Н. П.** Исследования процесса горения некоторых органических азидов // Материалы VI Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Кинетика химических реакций. Черногоровка, 1980. С. 97–101.
6. **Кондриков Б. Н.** Об устойчивости горения ВВ // Физика горения и взрыва. 1969. Т. 5, № 1. С. 51–60.
7. **Зельдович Я. Б.** К теории горения порохов и взрывчатых веществ // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 498.
8. **Ландау Л. Д.** К теории медленного горения // ЖЭТФ. 1944. Т. 14. С. 240.
9. **Канагин С. П.** Исследование процесса горения некоторых органических азидов: Дис. ... канд. техн. наук. М., 1979.
10. **Новожилов Б. В.** Нестационарное горение твердых ракетных топлив М.: Наука, 1973.
11. **Зельдович Я. Б., Воеводский В. В.** Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. М.: Моск. мех. ин-т, 1947.

*Поступила в редакцию 30/VIII 1995 г.,  
в окончательном варианте — 11/I 1996 г.*