

КИНЕТИКА ТЕПЛОЫДЕЛЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ ПИРОКСИЛИНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. В. Александров, С. С. Хлевной

(Новосибирск)

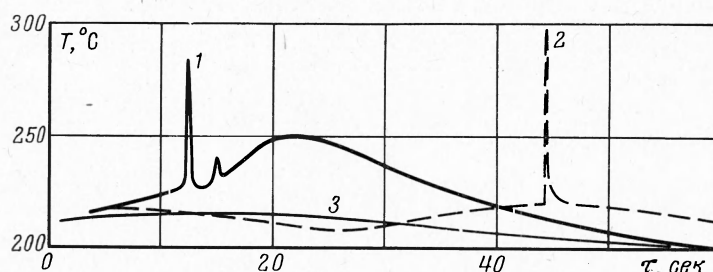
С помощью разработанного авторами импульсного калориметрического метода исследуется кинетика тепловыделения в конденсированной фазе пироксилина при температурах $220 \div 300^\circ \text{C}$. Измерены тепловой выход и доля диспергированного вещества в зависимости от температуры. Проведено широкое сопоставление большого количества литературных данных по термическому разложению пироксилина, на основании которого предлагаются как наиболее достоверные для начальной стадии разложения пироксилина в интервале температур $70 \div 300^\circ \text{C}$ энергия активации $E = 42 \text{ ккал/моль}$ и предэкспонент $z = 10^{16,9} \text{ сек}^{-1}$.

подавляющее большинство работ [1] по изучению кинетики термического разложения нитроклетчатки (НКЛ) выполнено при температурах ниже 200°C . Первые исследования ставили своей целью определить химическую стойкость НКЛ в условиях длительного хранения и поэтому проводились (насколько позволяла чувствительность существовавших в то время методов) при возможно более низкой температуре. Верхний предел по температуре устанавливался развитием теплового взрыва. В этих исследованиях температура не превышала $155\text{--}160^\circ \text{C}$.

Сравнительно недавно температура была повышена до 190°C [2] (путем проведения исследований на пленках НКЛ толщиной $2\text{--}3 \text{ мк}$ с применением ИФК-спектроскопической аппаратуры и кварцевых весов) и до 200°C [3] (при изучении термического разложения НКЛ в инертных растворителях).

В связи с принципиальными методическими трудностями прямые измерения кинетики разложения НКЛ выше 200°C отсутствуют. Получены лишь расчетные значения скорости тепловыделения по формулам, использующим измеренные в контролируемых условиях времена задержки и критические температуры зажигания [4].

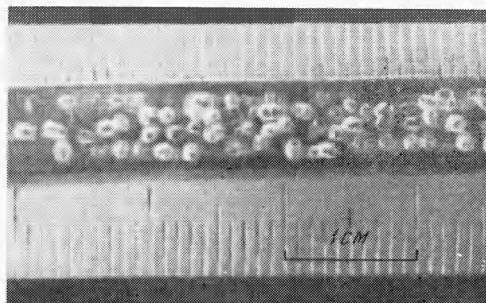
Здесь излагаются результаты исследований кинетики реакции термического разложения пироксилина ($12.0\text{--}12.4\% \text{ N}$) выше 200°C , проведенных на специальной импульсной калориметрической установке [5]. Возможное влияние газофазных реакций исключалось проведением опытов в вакууме ($0.05 \div 0,5 \text{ мм рт. ст.}$). В основном опыты проводились на пленках вещества толщиной $0,5 \text{ мк} \leq \delta \leq 2 \text{ мк}$, которые обеспечивали достаточно большой полезный сигнал по сравнению с уровнем помех. Попытки использовать более толстые пленки (толщиной 10 мк и выше) показали, что в них не удается поддержать равномерное протекание разложения, несмотря на то что температура в опытах была значительно ниже критической, рассчитанной по формулам теории теплового взрыва. Отдельные пятимикронные термопары, наклеенные по методике [5] на слой пироксилина (ПК) толщиной $10\text{--}15 \text{ мк}$, регистрируют «всплески» при достижении температуры $220\text{--}230^\circ \text{C}$ (фиг. 1), которые свидетельствуют о нарушении стационарного течения реакции.



Фиг. 1. Показания отдельных термопар, наклеенных по стандартной методике [5] на слой пироксилина (толщиной 15 мк); 1, 2, 3 — номера термопар

Причина возникновения всплесков была выяснена при быстром охлаждении пластинок с ПК после импульсного нагрева их до той же ($\sim 230^\circ \text{C}$) температуры. На фиг. 2 представлена фотография одной из таких пластинок, где хорошо видны пузырьки «пены» диаметром до 1 мм . Высота больших пузырьков над поверхностью пластины достигает $\sim 0,5 \text{ мм}$. На фотографии увеличенного небольшого участка пены (фиг. 3) помимо отмеченных выше пузырьков видно большое количество мелких (диаметром $30\text{--}150 \text{ мк}$ и

меньше). Эти пузырьки и трещины можно видеть также в стенках больших пузырьков. По-видимому, трещины в пленке образуются при ее затвердевании в результате быстрого охлаждения. Визуальные наблюдения за поведением пленок ПЖ при их нагреве показали, что при температуре $\sim 220^\circ\text{C}$ он становится жидким. Это подтверждается также



Фиг. 2. Фотография «замороженной» пены в пироксилине



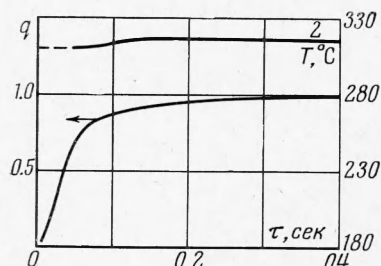
Фиг. 3. Микрофотография участка замороженной пены

показаниями упругих, предварительно напряженных, пятимикронных термопар, которые выходят из контакта с пленкой ($\delta = 1 - 10 \text{ мк}$) при достижении температуры $\sim 220^\circ\text{C}$. В это же время появляется заметное газовыделение, зарегистрированное специальным вольфрамовым вакууметром.

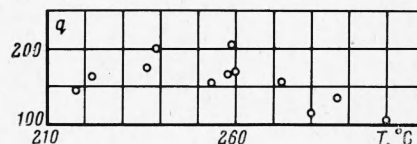
Разжижение НКЛ перед воспламенением отмечалось и ранее [6]. О появлении пузырьков в начале бурного разложения при самовоспламенении ПЖ в вакууме сообщалось в [7].

При уменьшении толщины пленки до $\sim 1 \text{ мк}$ заморозить пену не удастся, а термодпары перестают регистрировать вспышки при всех исследованных температурах. Описанные выше опыты с «закалкой» показали, что вспенивание может увеличить эффективную толщину слоя ПЖ в 10—30 раз. Следовательно, микронная пленка ПЖ может превратиться в слой пены толщиной 10—30 мк. Нетрудно убедиться по формулам теории теплового взрыва, что для $\delta = 30 \text{ мк}$ критическая температура составляет $270 - 300^\circ\text{C}$ при кинетических константах, использованных в [5]. Поэтому есть основания ожидать отсутствие вспышек при начальных толщинах пленок менее 1 мк.

Типичная кинетическая зависимость количества тепла, выделяющегося в k -фазе ПК при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ приведена на фиг. 4. Полное количество тепла, измеренное в этом опыте, $Q_k = 108 \text{ кал/г}$. Зависимость его от температуры приведена на фиг. 5.

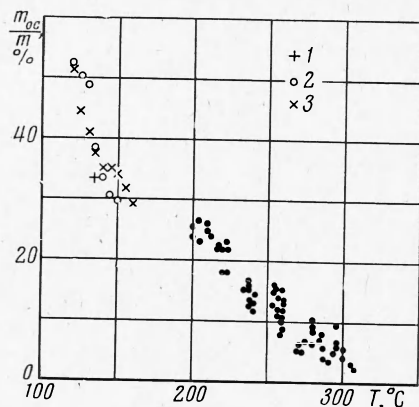


Фиг. 4. Экспериментальные кривые одного из калориметрических опытов; 1 — количество выделившегося в k -фазе тепла, 2 — ход температуры по показаниям пяти термопар



Фиг. 5. Зависимость количества тепла, выделившегося в k -фазе, от температуры опыта. (В качестве характерной взята температура в момент времени, когда выделилось $Q = 0.5 Q_k$).

С повышением температуры тепловой эффект уменьшается до величины, согласующейся с результатами работы [7] ($Q_k = 80 \text{ кал/г}$ при беспламенном горении, когда на поверхности температура $\sim 300^\circ\text{C}$; значения $Q_k = 90-140 \text{ кал/г}$ получены калориметрированием процесса самовоспламенения в вакууме).



Фиг. 6. Зависимость выхода осадка при термическом разложении НКЛ от температуры:

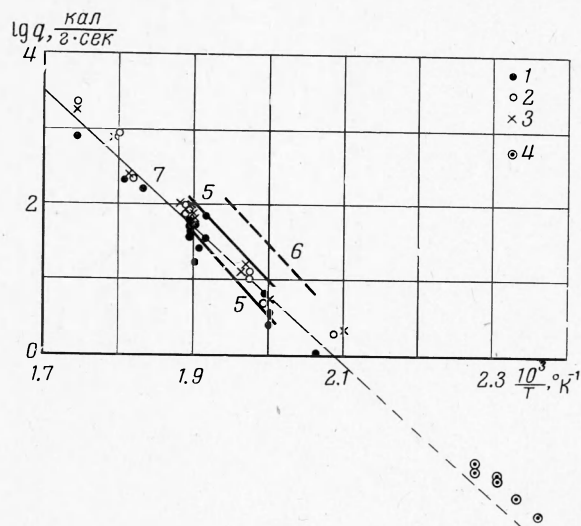
- 1 — 13.1% N [9]
- 2 — 13.4% N [10]
- 3 — 12% N [11]

Из сведений о доле ПК, осаждающегося на холодных экранах («процент диспергирования» [7]), можно грубо оценить количество тепла, которое выделилось бы в k -фазе, если весь ПК превратился бы в газообразные продукты (аналогично тому, как это было сделано в [7]), оказалось, что

$$Q^* = \frac{110}{0.67} = 160 \frac{\text{кал}}{\text{г}} \quad \text{при } 300^\circ\text{C}, \quad Q^* = \frac{170}{0.76} = 220 \frac{\text{кал}}{\text{г}} \quad \text{при } 220-240^\circ\text{C}$$

При беспламенном горении ПК после самовоспламенения в вакууме [7] доля диспергированного вещества составляла 70% (т. е. на 30% больше, чем в наших опытах). Причина, очевидно, заключается в том, что в [7] образцы ПК толщиной $0.5 \div 1 \text{ мм}$ почти равномерно прогревались до температуры самовоспламенения, реакция разложения протекала по всему объему образца, и газообразные продукты реакции с большим трудом удалялись в окружающую среду, чем в наших опытах, где, как указывалось ранее, применялись слои толщиной $0.5 \div 2 \text{ мк}$.

Опыты «по замораживанию» дают основание предполагать, что при горении ПК толщина зоны химической реакции в k -фазе будет не более 10 мк. Поэтому в условиях горения наиболее вероятно осуществление менее затрудненного, чем в опытах по самовоспламенению ПК [7], выхода продуктов реакции в газовую фазу, и поэтому доля диспергированного вещества должна быть по величине ближе к полученной в данной работе.



Фиг. 7. Скорости тепловыделения в k -фазе при различных температурах. Результаты измерения: 1 — $Q = 5$ ккал/г, 2 — $Q = 25$ ккал/г, 3 — $Q = 50$ ккал/г; точки 4 — $Q = 5 \div 50$ ккал/г [12]; линии 5 — [4], 6 — [13], 7 — рассчитана с помощью метода наименьших квадратов по точкам 1, 2, 3

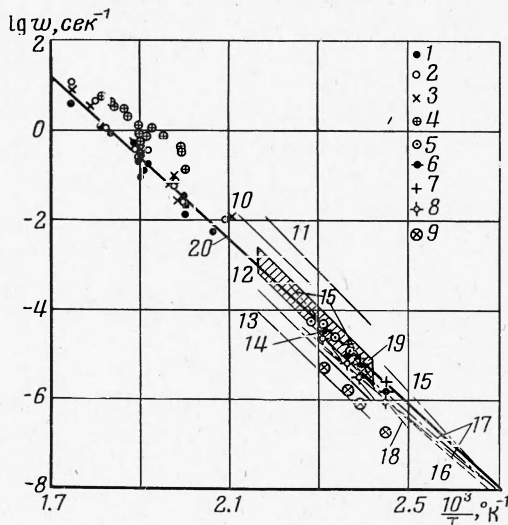
Такой вывод подкрепляется результатами работы [8], где выход твердого вещества, собранного с холодных стенок реакционного сосуда при сжигании тонких листочков НКЛ в условиях вакуума $p = 1 - 2$ мм рт. ст., составлял всего лишь 30 \div 50%. Поэтому целесообразно детально изучить зависимость доли диспергированного ПК от условий в реакционном слое вещества.

Тепловой эффект в 500 ккал/г, измеренный в вакууме при температурах 150—165° С [12], по-видимому, носит на себе сильное влияние вторичных реакций, в которые вступают первичные газообразные продукты с исходными ПК и первичными конденсированными продуктами. К сожалению, авторы [12] не сообщают величину давления, при котором проводились измерения.

Дифференцированием кинетических кривых, типа изображенной на фиг. 4, получены значения скорости тепловыделения при различных температурах и глубинах превращения. В качестве меры глубины превращения использовано количество тепла, выделившееся к данному моменту времени. Ясно, что в связи с протеканием процесса диспергирования параллельно химическому превращению, а точнее вследствие его, наибольшую достоверность при определении кинетического закона должен давать начальный участок экспериментальной кривой тепловыделения. Этот же участок имеет наиболее важное значение для развития процесса зажигания и для стационарного горения.

На фиг. 7 приведены результаты такой обработки для трех глубин превращения ($Q = 5, 25, 50$ ккал/г). Из графика следует, что экспериментальные точки, соответствующие $Q = 5$ ккал/г, располагаются ниже относящихся к $Q = 25$ и 50 ккал/г, что свидетельствует об автокаталитическом протекании процесса. На это уже указывали многие исследователи [1, 6, 9—12]. Начальную стадию (до $Q = 50$ ккал/г, что составляет $\sim 30\%$ при 220° С и $\sim 50\%$ при 300° С от полного количества тепла, выделяющегося в k -фазе при этих температурах), в пределах разброса экспериментальных точек, можно описать как реакцию нулевого порядка с энергией активации $E = 41.2 \pm 1.7$ ккал/моль и предэкспонентом $\lg(zQ^*) = 18.84 \pm 0.70$, вычисленными по методу наименьших квадратов. Прямая с такими параметрами проведена на фиг. 7. Вычисления для каждой степени превращения в отдельности приводят к близким значениям $E = 41.8 \pm 2.3, 42.4 \pm 2.4, 38.6 \pm 2.3$ ккал/моль, $\lg(zQ^*) = 18.92 \pm 0.97, 19.44 \pm 0.99, 17.86 \pm 0.94$, $[zQ^*] = \text{ккал/г} \cdot \text{сек}$ для $Q = 5, 25, 50$ ккал/г соответственно. Зажигание горячим газом [4] дает согласующиеся с нашими скорости тепловыделения, на что уже обращалось внимание в [5].

Результаты, полученные в опытах по зажиганию ПК массивной металлической плитой [13], располагаются значительно выше. По-видимому, в этих условиях затрудненного



Фиг. 8

оттока вторичных газообразных продуктов может быть существенным вклад газофазных реакций. Скорости тепловыделения из [11], так же как и полные тепловые эффекты, лежат несколько выше значений, получающихся экстраполяцией нашей прямой в область температур 150–165° С. Следует отметить, что уменьшение для этих точек суммарного теплового эффекта с 500 до 200 кал/г, т. е. в 2.5 раза ($\Delta \lg Q^* = -0.4$) смещает их так, что они оказываются практически на нашей прямой (или чуть ниже).

На фиг. 8 в координатах T^{-1} [°K⁻¹] и $\lg w$ [сек⁻¹] проведено сопоставление всех известных результатов по скорости термического разложения НКЛ, полученных самыми разными методами в различных условиях в интервале температур от 70 до 300°С; точки 1, 2, 3 — наши экспериментальные данные, 4 — масс-спектрометрия (вакуум), (максимальная скорость) [14], 5 — начальная скорость (н. с.) тепловыделения в вакууме [12], 6 — н. с. газообразования в вакууме [1], 7 — н. с. образования конденсирующихся газов в вакууме [1], 8 — термогравиметрия в вакууме (н. с.) [1], 9 — н. с. образования трудно конденсирующихся газов (в вакууме) [1]; линии 10 — н. с. газообразования из растворов в инертных растворителях [3], 11 — термогравиметрия (вакуум) [2], 12 — ИФК-спектроскопия (в вакууме (н. с.)) [2], 13 — термогравиметрия в вакууме (н. с.) [2], 14 — н. с. тепловыделения и газовыделения на воздухе [12], 15 — [1], 16 — н. с. газовыделения в присутствии продуктов разложения [1], 18 — н. с. отщепления азота, термогравиметрия в токе CO₂ [9], 19 — заштрихованная область, где расположены 12 экспериментальных кривых, полученных в вакууме с помощью ИФК-спектроскопии и термогравиметрии [2].

Из графика видно, что все данные группируются в единую полосу. Наибольшее отклонение от центра полосы обнаруживают некоторые результаты по убыли веса [2], по выходу трудно конденсирующихся газов [1], данные разложения в инертных растворителях [3] и результаты масс-спектрометрического изучения [14]. Что касается последних, то их завышение вполне объяснимо, поскольку они представляют собой максимальные скорости выхода газа с массой 30 (где кинетические кривые носят явно автокаталитический характер). Описывающая наши результаты прямая (см. фиг. 7) при $Q^* = 200$ кал/г проходит близко к центру полосы, немного отклоняясь в области 70° С. Совокупность экспериментальных данных описывается прямой — 20 с параметрами $z = 10^{16.9}$ сек⁻¹, $E = 42$ ккал/моль.

Эти величины представляются в настоящее время наиболее вероятными для термического разложения НКЛ в интервале температур от 70 до 300° С.

Авторы благодарят К. П. Куценого за помощь при получении микрофотографий и В. Г. Морозова за помощь в проведении опытов.

Поступила 3 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М. «Наука», 1966, стр. 31, 98.
2. Phillips R. W., Orlick C. A., Steinberger R. The kinetics of the thermal decomposition of nitrocellulose. J. Phys. Chem., 1955, vol. 59, No. 10, pp. 1034—1039.
3. Smith R. D. Pyrolysis of dissolved nitrocellulose. Nature, 1952, vol. 170, pp. 844, 845.
4. Григорьев Ю. М., Лисицкий В. И., Мержанов А. Г. О воспламенении конденсированных веществ в нагретом газе. Физика горения и взрыва, 1967, т. 3, № 4, стр. 512.
5. Александров В. В., Морозов В. Г., Хлевной С. С. Импульсная калориметрическая методика для исследования кинетики химических реакций в конденсированных системах. ПМТФ, 1969, № 5.

6. Rideal E. K., Robertson A. J. V. The spontaneous ignition of nitrocellulose. III Sympos. on Comb. and Flame Explos. Phenomena, Baltimore, Williams and Wilkins Co, Md., 1949, p. 536.
7. Похил П. Ф. О механизме горения бездымных порохов. Сб. «Физика взрыва», М., Изд-во АН СССР, 1953, № 2, стр. 181.
8. Wolfgram M. L., Frazer J. H., Kuhn L. P., Dickey E. E., Olin S. M., Bower R. S., Maher G. G., Murdock J. D., Chaney A., Carpenter E. The controlled thermal decomposition of Cellulose nitrate. J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, No. 24, pp. 6573—6580; 1956, vol. 78, No. 18, pp. 4695—4704.
9. Виль В. Исследование стойкости нитроклетчатки. Морской сборник, 1904, № 1, стр. 87; № 2, стр. 153.
10. Сапожников А. В., Ягеллович В. Разложение нитроклетчатки при температурах ниже воспламенения. Ж. Русск. физ.-хим. об-ва, 1905, т. 37, вып. 7, стр. 822.
11. Сапожников А. В. Разложение нитроклетчатки при температурах выше воспламенения (статья вторая). Ж. Русск. физ.-хим. об-ва, 1906, т. 38, вып. 7, стр. 1186.
12. Манелис Г. Б., Рубцов Ю. И., Смирнов Л. П., Дубовицкий Ф. И. Кинетика термического разложения пироксилина. Кинетика и катализ, 1962, т. 3, вып. 1, стр. 42.
13. Штейнберг А. С., Улыбин В. Б., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г. О зажигании конденсированных веществ в условиях постоянства температуры на поверхности. Инж.-физ. ж., 1966, т. 10, № 4, стр. 482.
14. Коробейничев О. П., Александров В. В., Ляхов Н. З. Исследования кинетики и механизма высокотемпературного распада пироксилина с помощью время-пролетного масс-спектрометра. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, № 10.

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА ГОРЕНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Г. Л. Комиссарова, И. М. Сулима

(Киев)

В работе Я. Б. Зельдовича [1] получена зависимость скорости стационарного горения твердого топлива от начальной температуры. А. Г. Истратов и В. Б. Либрович [2] исследовали устойчивость стационарного горения твердого топлива с учетом непостоянства температуры поверхности твердого топлива.

В данной работе изучено влияние тепловыделения в зонах реакции и неоднородности температурных и скоростных полей на устойчивость стационарного режима горения твердого топлива. Предположения о механизме горения твердого топлива, лежащие в основе данного исследования, изложены в работе [2].

Исследование устойчивости проводится методом малых возмущений. В работе получен новый критерий устойчивости стационарного режима горения твердого топлива. Как показали вычисления, проведенные на БЭСМ-2М, параметрами, существенно влияющими на устойчивость, оказываются σ , z_2 / c_p , Θ_r , Δ_2 / c_p , $v_{\xi_2}^*$.

Задача решается в одномерной постановке. Полагаем, что система координат неизменно связана с границей, отделяющей твердое топливо от продуктов его распада. Ось x направлена от поверхности твердого топлива к поверхности горения.

Область 1 описывается уравнением теплопроводности

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + u_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = a_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}, \quad a_1 = \frac{\lambda_1}{c_{p1} \rho_1} \quad (1)$$

Процессы, происходящие в области 2, описываются системой уравнений, полученной в работе [3]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_2}{\partial t} + u_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} &= -\frac{1}{\rho_2} \frac{\partial p_2^*}{\partial x} + \frac{4}{3} \frac{1}{\rho_2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_2 u_2)}{\partial x} &= 0, \quad c_{p2} \left(\frac{\partial T_2}{\partial t} + u_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) = \frac{1}{\rho_2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial s_2}{\partial t} + u_2 \frac{\partial s_2}{\partial x} &= \frac{1}{\rho_2} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\rho_2} \frac{\partial s_2}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (2)$$