

## О ВОСПЛАМЕНЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ В НАГРЕТОМ ГАЗЕ

*Ю. М. Григорьев, В. И. Лисицкий, А. Г. Мержанов*  
(Москва)

Воспламенение конденсированных веществ нагретым газом является широко распространенным процессом. Как показали исследования [1, 2], проведение опытов в простейших, контролируемых условиях теплообмена между образцом вещества и газом позволяет установить основные закономерности воспламенения, изучить механизм процесса, а также определить эффективные кинетические параметры реакций, протекающих в индукционный период. В этих работах осуществлялись два предельных режима воспламенения: тепловой взрыв мелких сферических частиц в нагретом газе [1] и зажигание цилиндрических образцов вещества потоком газа при поперечном обтекании [2].

В данной работе в развитие результатов, полученных в [1, 2] для пироксилина, приведены экспериментальные данные для ряда других веществ и проведена количественная обработка установленных закономерностей на основе тепловой теории воспламенения.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изучении воспламенения сферических частиц веществ в нагретом газе определяются критические температуры и времена задержки воспламенения в зависимости от размеров частиц, состава и температуры газа. Условия проведения опытов соответствуют малым значениям критериев Рейнольдса и Грассгофа, так что теплообмен между частицей и газом происходит в режиме чистой теплопроводности. В работе [1] время задержки воспламенения частиц рассчитывалось по величине расстояния, пройденного частицей до момента воспламенения с учетом закона движения частицы. В данной работе применена специальная электрическая схема для непосредственного («безрасчетного») измерения времени задержки воспламенения (рис. 1). Применяемый способ измерения  $t_3$  свободен от ограничений, накладываемых на форму и размеры частиц, и не предполагает задание определенного закона сопротивления движению частицы.

Частица вещества, помещенная на кончик иглы автоспуска 1, вбрасывается по направляющей трубке к отверстию трубы. Пролетая перед щелью первого фотоумножителя 2, частица светится отраженным светом, создаваемым осветителем 3. Далее, проходя некоторый путь  $b$ , она попадает в нагретый газ. У торца трубы находится второй фотоумножитель, который фиксирует момент воспламенения и длительность свечения частицы. Сигналы от фотоумножителей подаются через усилитель на шлейфовый осциллограф Н-102 вместе с метками

времени от вибратора с частотой  $f=500$  гц. Определяя длительность между сигналами 1-го и 2-го фотоумножителя и рассчитывая время падения частицы перед влетом в нагретый газ, можно получить время задержки воспламенения

$$t_3 = t - \frac{b}{z},$$

где  $z$  — скорость падения частицы, рассчитываемой по длительности сигнала 1-го фотоумножителя при известной ширине щели на участке  $b=1$  см.

Следует отметить, что начальная скорость падения частицы, зада-

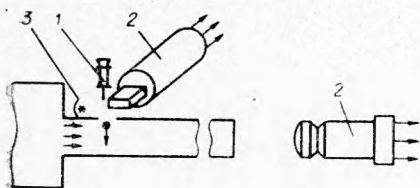
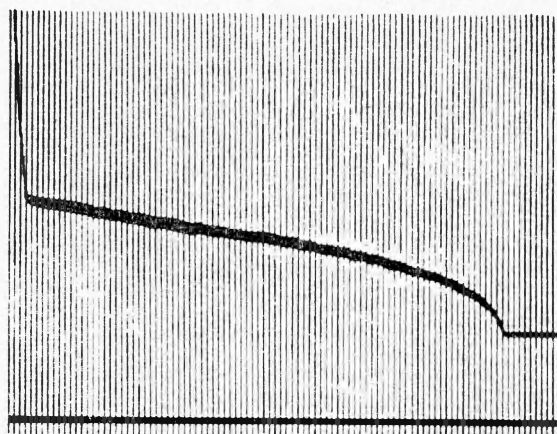


Рис. 1. Схема измерения.

Рис. 2. Осциллограмма записи температуры поверхности пироксилинового образца.



ваемая пружиной автоспуска, в опытах составляла 65—70% от скорости установившегося падения и ее изменением при влете в трубу (на участке  $b$ ) можно пренебречь. Точность измерения  $t_3$  указанным способом зависит от длительности протекающего процесса и в опытах изменялась от 3 (низкие температуры) до 12% (высокие температуры).

В опытах по зажиганию цилиндрических образцов потоком газа определяется зависимость  $t_3$  от скорости потока, температуры и состава газа, начальной температуры и диаметра вещества. При этом интенсивность теплопередачи между образцом и потоком можно характеризовать величиной  $\alpha = \alpha_k + \alpha_u$ , где

$$\alpha_k = 1,14 \lambda \left( \frac{U}{d \nu} \right)^{0,5} \left( \frac{\nu}{a} \right)^{0,371}, \text{ а } \alpha_u \approx \sigma \varepsilon \psi T_{cm}^3 \quad [3].$$

В данной работе проведено уточнение выражения для  $\alpha_k$  применительно к условиям наших опытов путем экспериментального измерения температуры поверхности образца. Датчиком температуры служила прокатанная хромель-копелевая термопара (толщиной  $\sim 35 \mu$ ), подклеенная по лобовой образующей образца. Сигнал с термопары вместе с метками времени регистрировался осциллографом Н-700. Типичная осциллограмма записи  $T_n(t)$  приведена на рис. 2. Чтобы уменьшить влияние излучения от стенок сосуда, в него вводилась стеклянная оболочка, посеребренная с внутренней стороны. Коэффициент теплоотдачи, согласно [4], находится по формуле

$$L = \frac{T_n - T_0}{T_n - T_0} = \sum_{k=1}^{\infty} A_k^v J_0(\beta_k) \exp(-\beta_k^2 Fo). \quad (1)$$

Применение такого способа расчета  $\alpha_k$ , основанного на решении одномерной задачи о прогреве цилиндра<sup>1</sup>, к данным условиям опыта возможно, так как тангенциальным распределением  $T_n$  и  $\alpha$  вблизи лобовой образующей [3] можно пренебречь. Табл. 1 иллюстрирует величины  $\alpha_k$ , полученные на образцах разных веществ в одинаковых условиях опыта. Каждое значение  $\alpha$  есть результат обработки двух-трех кривых. Разброс результатов составлял  $\sim 5\%$ .

Таблица 1

$T_0=310^\circ\text{C}$ ,  $w=6,6$ ,  $\text{м}^3/\text{час}$ ,  $d=0,8$  см

№ точки	Время от начала нагрева образца, сек	Пироксилин $t_{з\text{ср}}=11,9$ сек		Поливинилнитрат $t_{з\text{ср}}=9,6$ сек		Асбоцемент		$\alpha \cdot 10^3$ по [3]
		$\alpha \cdot 10^3$ , кал	$\alpha_{\text{ср}} \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^3$	$\alpha_{\text{ср}} \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^3$	$\alpha_{\text{ср}} \cdot 10^3$	
		$\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$						
1	2,8	3,9	3,9	4,0	4,0	3,6	3,8	3,0
2	4,1	3,8		4,0		3,7		
3	5,6	3,9		4,0		3,9		
4	6,9	4,0		4,1		3,8		
5	8,0	3,9		4,3		3,7		
6	9,1	4,3		4,6		3,9		
7	10,8	4,8		—		4,20		

Как видно из таблицы, коэффициент теплоотдачи сохраняет постоянное значение на значительном отрезке кривой  $T_n(t)$ . Кажущееся увеличение его к концу опыта может быть связано как с ухудшением контакта термодпары с поверхностью образца при нагревании, так и с выделением тепла реакцией. Несколько завышенные значения  $\alpha_k$  по сравнению с теоретическими обусловлены, по-видимому, влиянием условий входа потока из нагревателя в реакционный сосуд, а также наличием градиента скоростей по диаметру сосуда.

В результате измерений, охватывающих диапазон изменения параметров в основных опытах, получена следующая формула для расчета конвективного коэффициента теплообмена между образцом и потоком:

$$\alpha_k = 1,48 \lambda \left( \frac{U}{d \nu} \right)^{0,5} \left( \frac{\nu}{a} \right)^{0,371} \quad (2)$$

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовались закономерности воспламенения ряда нелетучих конденсированных веществ: поливинилнитрата, азида бария, нитрокрахмала, а также пироксилина (в дополнение к результатам [1, 2]).

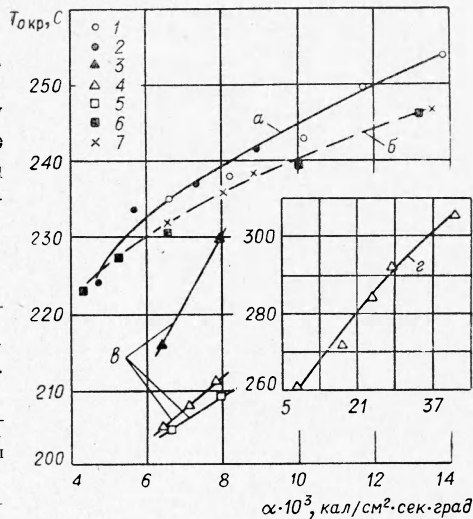
Зависимость критических температур ( $T_{0\text{кр}}$ ) теплового взрыва частиц от коэффициента теплопередачи  $\alpha$  ( $\alpha = \lambda_r/r$ ) для поливинилнитрата приведена на рис. 3. Величина  $\alpha$  изменялась как за счет размеров частиц<sup>2</sup>, так и за счет теплопроводности среды.

<sup>1</sup> Решение задачи о нагреве полубесконечного пространства для малых  $t$  дает примерно такой же результат. Это понятно, если учесть, что при этом работает только тонкий прогретый слой.

<sup>2</sup> Сферические частицы поливинилнитрата и нитрокрахмала готовились методом, аналогичным [6].

Как видно из приведенных данных, в случае поливинилнитрата, так же как и для пироксилина [1] и азиды бария [5], имеется однозначная зависимость  $T_{0кр}(\alpha)$  для разных газов. В частности, различное процентное содержание кислорода в смеси никакого специфического действия не оказывает. Для частиц же нитрокрахмала, наоборот, влияние кислорода среды на величину  $T_{0кр}$  является существенным (по мере роста содержания кислорода в среде величина  $T_{0кр}$  уменьшается), и зависимость  $T_{0кр}(\alpha)$  не является однозначной.

Рис. 3. Зависимость  $T_{0кр}(\alpha)$  для поливинилнитрата (а), пироксилина [1] (б), нитрокрахмала (в) и азиды бария (г):  
 1 — опыты в воздухе; 2 — в смеси аргона с кислородом; 3 — среда воздух; 4 — смесь 15% кислорода + 85% воздуха; 5 — чистый воздух; 6 — опыты в аргоне; 7 — опыты в воздухе.



При расчете коэффициента теплопередачи для смесей газов суммарный коэффициент теплопроводности  $\lambda_r$  рассчитывался по формуле [7]

$$\lambda_r = \frac{\lambda_1}{1 + A_{1,2} \frac{x_2}{x_1}} + \frac{\lambda_2}{1 + A_{2,1} \frac{x_1}{x_2}},$$

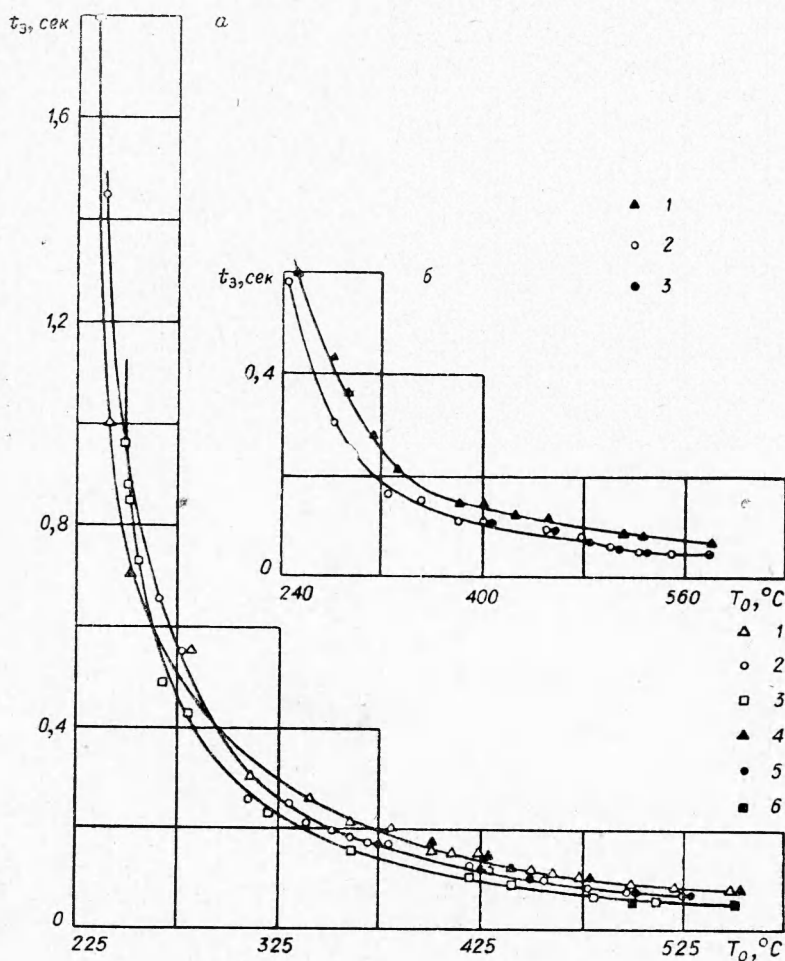
где  $x_i$  — объемные доли газов, а коэффициенты  $A_{ij}$  и  $A_{ji}$  являются функциями диаметров молекул и молекулярных весов компонентов.

Зависимость времени задержки воспламенения  $t_3(T_0, r)$  для частиц поливинилнитрата и нитрокрахмала приведена на рис. 4. Опыты проводились в атмосфере воздуха, а также в смесях с различным процентным содержанием кислорода. Полученные данные показывают, что в атмосфере воздуха и смесях, обогащенных кислородом, времена задержки воспламенения при прочих равных условиях ( $r = \text{const}$ ,  $T_0 = \text{const}$ ) практически одинаковы (коэффициенты теплопроводности воздуха и кислорода в исследуемом интервале температур отличаются на  $\sim 5\%$ ).

В опытах по зажиганию определялась зависимость  $t_3(\alpha, T_0, T_n)$ . Диапазон изменения параметров в основных опытах приведен в табл. 2. Разброс результатов для поливинилнитрата составляет 5—6% от среднего значения, для азиды бария — 10%. Обычно проводилось 3—4 одинаковых опыта.

Зависимость  $t_3(\alpha)$  исследовалась при температурах газа 270 и 310°С (поливинилнитрат) и 330°С (азид бария) при  $T_n = \text{const}$  (20—25°С). Величина  $\alpha$  изменялась путем использования различных газов (через изменение теплофизических характеристик), а также путем изменения скорости потока, диаметра образца, степени черноты поверхности стенок сосуда.

В экспериментах с поливинилнитратом при малых скоростях потока ( $< 70$  см/сек) было обнаружено, что на кривой  $t_3$  в зависимости от расхода газа ( $w$ ) имеются экстремумы, которые, как оказалось, имеют

Рис. 4. Зависимость  $t_3(T_0, r)$ 

*a* — поливинилнитрат: 1 —  $r=150 \mu$ ; 2 —  $r=125 \mu$ ; 3 —  $r=100 \mu$  в атмосфере воздуха; 4 —  $r=150 \mu$ ; 5 —  $r=125 \mu$ ; 6 —  $r=100 \mu$  в атмосфере кислорода. *б* — нитрокрахмал: 1 —  $r=150 \mu$ ; 2 —  $r=125 \mu$  в среде 92% воздуха + 8% кислорода; 3 —  $r=125 \mu$  в кислороде.

чисто гидродинамическое происхождение. Как показали опыты по измерению времени нагрева  $t_n$  поверхности инертных асбоцементных образцов до фиксированной температуры  $T_n$  в тех же условиях, в данной области скоростей имеет место максимум и минимум коэффициента теплоотдачи между образцом и потоком, которые являются, по-видимому, результатом влияния условий

Таблица 2

Параметры	Единица измерения	Поливинилнитрат	Азид бария
$T_0$	°C	250 ÷ 330	300 ÷ 370
$d$	см	0,5 ÷ 1,0	0,8 ÷ 1,2
$\rho$	г/см <sup>3</sup>	1,5	1,5
$U$	см/сек	10 ÷ 300	90 ÷ 270
Re	—	10 ÷ 600	120 ÷ 600
$t_3$	сек	8 ÷ 26	12 ÷ 36

входа потока из нагревателя в реакционную трубу (рис. 5). Основные результаты получены в области больших расходов, при которых эти эффекты не проявляются.

Данные по зависимости  $t_3(T_0)$  для поливинилнитрата, азид бария и пироксилина приведены на рис. 6, из которого видно, что все экспериментальные точки для одного вещества, соответствующие различ-

ным значениям  $U, d, \lambda, a, v, \epsilon$  лежат на одной кривой. Все кривые описываются зависимостью вида

$$t_3 \sim \alpha^{-m},$$

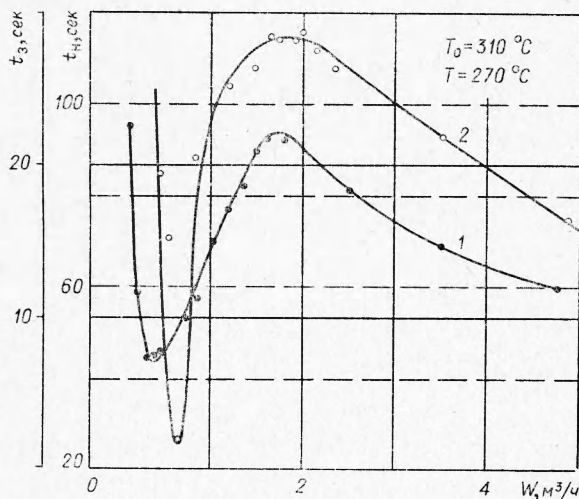


Рис. 5. Зависимость времени:

1 — задержки от расхода газа для поливинилнитрата;  
2 — нагрева от расхода для асбоцементного образца.

где  $m=1,64$  для пироксилина [2],  $1,56$  — для поливинилнитрата и  $1,64$  — для азида бария. Влияние начальной температуры вещества на величину  $t_3$  изучалось при  $T_0 = \text{const}, \alpha = \text{const}$  в интервале  $20 \leq T_n \leq 120^\circ \text{C}$ . Полученная зависимость (рис. 7) может быть представлена в виде  $t_3 \sim (T_0 - T_n)^n$ ,

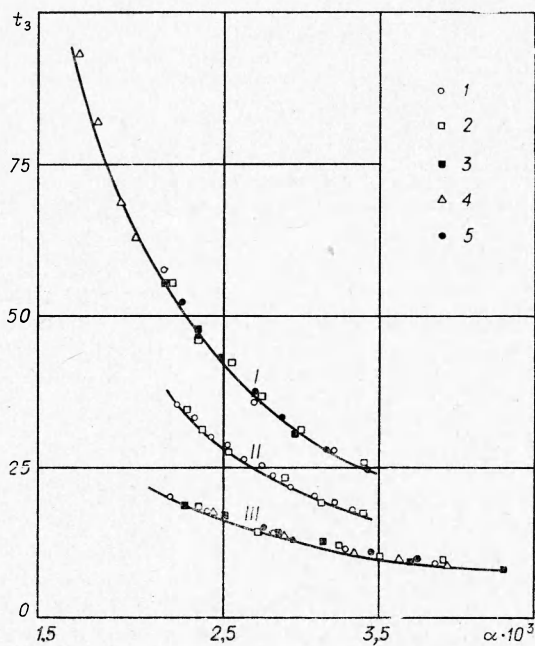
где  $n=2,00$  — пироксилин [2],  $1,97$  — поливинилнитрат и  $2,05$  — азид бария.

Результаты исследования связи  $t_3$  с температурой газового потока при  $T_0 = \text{const}, \alpha = \text{const}$  отражены в табл. 3 и могут быть представлены в виде:

$$t_3 \sim \exp(A/RT_0),$$

Рис. 6. Зависимость времени задержки зажигания от коэффициента теплоотдачи.

I — пироксилин [2]: I — эксперименты с воздухом и азотом при различных скоростях набегающего потока; 2 — с воздухом для различных диаметров образца; 3 — с воздухом и зеркальной вставкой; 4 — в потоке аргона; 5 — в углекислом газе. II — азид бария: I — в потоке воздуха; 2 — в азоте. III — поливинилнитрат: I — воздух; 2 — азот; 3 — углекислый газ; 4 — кислород; 5 — разные диаметры образца.



где  $A=8300$  кал/моль — пироксилин [2], 7700 — поливинилнитрат и 6300 — азид бария. Однако, как уже отмечалось в [2], такое представление зависимости  $t_3(T_0)$  не отражает истинной связи  $t_3$  с кинетическими параметрами процесса, а величина  $A$  не является энергией активации реакции, приводящей к воспламенению.

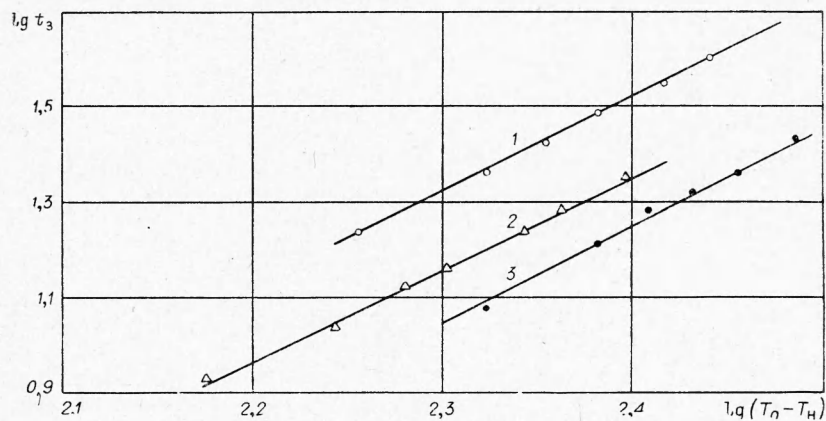


Рис. 7. Зависимость времени задержки зажигания от начального температурного напора:

1 — пироксилин [2]; 2 — поливинилнитрат,  $T_0=270^\circ\text{C}$ ,  $\alpha=2,74 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кал}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}}$ ;  
3 — азид бария,  $T_0=330^\circ\text{C}$ ,  $\alpha=2,72 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кал}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}}$ .

В экспериментах по зажиганию с помощью осциллографа Н-700 регистрировалась также температура поверхности образца вплоть до момента воспламенения. На всех полученных осциллограммах имеется (см. рис. 2) четко выраженный перегиб кривой  $T_n(t)$ . Проверка показала, что наличие тонкой хромель-копелевой термодпары на лобовой

Таблица 3

Параметры	Поливинилнитрат $T_n=20^\circ\text{C}$ , $\alpha=3,28 \cdot 10^{-3}$						Азид бария $T_n=25^\circ\text{C}$ , $\alpha=2,72 \cdot 10^{-3}$																	
	$T_0$	$t_3$	$T_0$	$t_3$	$T_0$	$t_3$	$T_0$	$t_3$	$T_0$	$t_3$	$T_0$	$t_3$												
	270	19,2	280	16,6	290	14,5	300	13,0	310	11,7	320	10,4	320	26,6	330	24,5	340	22,6	350	20,6	360	19,1	370	17,8

образующей образца не оказывает влияния на длительность процесса. Проведенные эксперименты обнаружили (табл. 4) слабую зависимость температуры, соответствующей точке перегиба, от температуры газового потока и коэффициента теплоотдачи. Все приведенные выше данные характеризуют протекание воспламенения в индукционный период. Дополнительная информация о процессе может быть получена из измерений длительности свечения вещества после момента воспламенения. Подобные измерения были проведены для воспламенения частиц.

Таблица 4

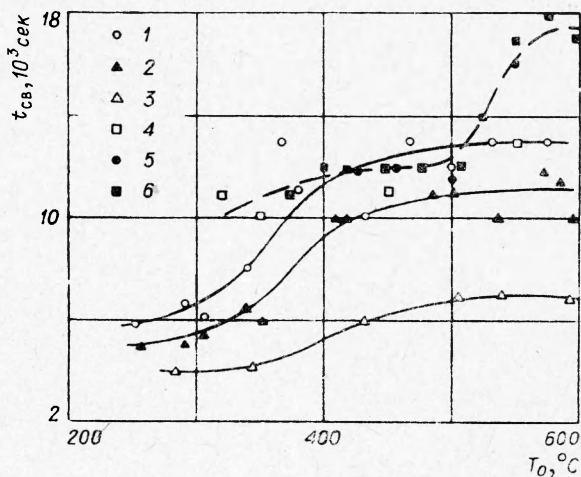
$T_0, ^\circ\text{C}$	Пироксилин	
	$\alpha \cdot 10^3, \frac{\text{кал}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}}$	$T_{св}, ^\circ\text{C}$
310	3,3	220
310	3,9	225
360	3,2	230
400	3,2	235
450	3,3	240

Зависимость длительности свечения частицы  $t_{св}$  от различных параметров для поливинилнитрата представлена на рис. 8. Из приведенных данных следует, что в атмосфере воздуха для частиц размером  $r=150, 125$  и  $100 \mu$  длительность свечения возрастает с ростом размера частиц и температуры среды,

причем в области высоких температур 450—600°С величина  $t_{св}$  слабо зависит от температуры среды (насыщение). Влияние процентного содержания кислорода в среде на длительность свечения изучалось для частиц  $r=125 \mu$ . Результаты измерений (см. рис. 8) показывают, что по отношению к опытам в воздухе в средах, обогащенных кислородом, длительность свечения возрастает.

Рис. 8. Длительность свечения частиц поливинилнитрата после воспламенения в зависимости от размера частиц, состава и температуры газа:

1 —  $r=150 \mu$ ; 2 —  $r=125 \mu$ ; 3 —  $r=100 \mu$  в атмосфере воздуха;  $r=125 \mu$ :  
4 — 18% кислорода + 82% воздуха;  
5 — 30% кислорода + 70% воздуха;  
6 — чистый кислород.



#### МЕХАНИЗМ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ. ФОРМУЛЫ ТЕПЛОВОЙ ТЕОРИИ

Анализ приведенных результатов позволяет отметить следующее.

1. Влияние кислорода окружающей среды на основные характеристики воспламенения (критические условия и время задержки) изученных веществ носит чисто тепловой характер (см. рис. 3, 6). Исключением являются данные по зависимости критических температур от процентного содержания кислорода среды для нитрокрахмала. Это, по-видимому, связано с тем, что вблизи критических условий воспламенение частиц нитрокрахмала протекает беспламенно, в результате чего в опытах определяются критические условия возникновения свечения газовых продуктов, а не теплового взрыва самой частицы. Такой характер воспламенения может быть обусловлен малым процентным содержанием газов в продуктах разложения (конденсированный остаток при полном разложении велик и составляет около 80% по весу). При большом удалении от предела характеристики процесса (времена задержки воспламенения) не зависят от процентного содержания кислорода в среде (см. рис. 4).

2. Имеет место однозначная зависимость характеристик воспламенения от коэффициента теплопередачи при изменении последнего различными способами (варьируются размеры образцов, скорости набегающего потока, степень черноты поверхности стенок реакционного сосуда, природа газовой среды) (см. рис. 3, 6).

Эти факты говорят о том, что к воспламенению изученных веществ приводит экзотермическая реакция, протекающая в прогретом слое конденсированной фазы (термическое разложение исходного вещества). Отсюда следует, что для количественной интерпретации полученных результатов может быть использована тепловая теория воспламенения [8—14]. При этом нужно иметь в виду, что воспламенение цилиндрических образцов осуществлялось в режиме зажигания; воспламенение частиц — в режиме теплового взрыва.



Подтверждением этому факту могут служить данные по характеру свечения частиц. Увеличение длительности свечения по мере роста температуры среды в принципе может быть связано с переходом от самовоспламенения к зажиганию (из-за смещения максимума розогрева к поверхности частицы). Однако полученные данные (см. рис. 8) и, в частности, зависимость времени свечения частицы от процентного содержания кислорода среды свидетельствуют о том, что длительность свечения частицы в условиях эксперимента определяется догоранием газообразных и конденсированных продуктов разложения и не связана со сменой режимов воспламенения, т. е. в проведенных экспериментах воспламенение частиц осуществляется в режиме теплового взрыва.

Основные формулы тепловой теории применительно к интересующим нас случаям таковы.

а) Критическое условие теплового взрыва частицы [8]:

$$\frac{Q k_0 V E \exp(-E/RT_{0 \text{ кр}})}{\alpha S R T_{0 \text{ кр}}^2} = \frac{1}{e}. \quad (3)$$

б) Время задержки воспламенения частицы [10]:

$$t_3 = \frac{c \rho}{\alpha S V} \left\{ \ln(\theta_0 - \theta_n) + \frac{\ln(1 + \theta_0)}{1 + \exp \theta_0} + \frac{1 + (\theta_0 - 1) \exp \theta_0}{(1 + \theta_0)(1 - \exp \theta_0)} + \frac{\pi}{\sqrt{2(1 + \theta_0)}} \right\} \text{ при } -1 < \theta_0 < 0; \quad (4)$$

$$t_3 = \frac{c \rho}{\alpha S V} \left\{ \ln \frac{\theta_0 - \theta_n}{1 + \theta_0} + \frac{2 + \ln(1 + \theta_0)}{1 + \theta_0} \right\} \text{ при } \theta_0 > 0. \quad (5)$$

Здесь  $\theta_0 = (T_0 - T_*) E / R T_*^2$ ,  $\theta_n = (T_n - T_*) E / R T_*^2$ , а величина  $T_*$  определяется из условия

$$\frac{Q k_0 V E \exp(-E/R T_*)}{\alpha S R T_*^2} = 1. \quad (6)$$

в) Время задержки зажигания образцов [13]:

$$t_3 = 0,46 \frac{c \rho \lambda}{\alpha^2} \left( \frac{T_* - T_n}{T_0 - T_*} \right)^2 \left[ 1 + \frac{12}{(T_* - T_n) E / R T} \right]. \quad (7)$$

Здесь  $T_*$  есть температура перегиба кривой  $T(t)$  на поверхности, определяемая из условия

$$\alpha (T_0 - T_*) = 4,2 \left[ \lambda Q k_0 \frac{R T_*^2}{E} \exp(-E/R T_*^2) \right]^{1/2}. \quad (8)$$

Все полученные экспериментально закономерности воспламенения находятся в хорошем качественном согласии с приведенными формулами (за исключением, конечно, критических условий воспламенения нитрокрахмала). Иными словами, ход экспериментальных и теоретических характеристик воспламенения —  $T_{0 \text{ кр}}$  и  $t_3$  — от параметров опыта ( $T_0$ ,  $\alpha$ ,  $r$ ,  $T_n$ ) совпадает. Проведение же количественного сопоставления эксперимента и теории сталкивается с трудностью, связанной с заданием кинетических параметров реакции. Дело в том, что кинетика высокотемпературных быстропотекающих реакций термического разло-

жения конденсированных веществ практически не изучена (вследствие принципиальных методических затруднений). Что касается возможности использования кинетических данных по медленному термическому разложению, то этот вопрос требует специального изучения, хотя ясно, что в общем виде он не может быть решен.

Поэтому представляется более целесообразным количественную обработку полученных экспериментальных результатов провести в плане решения обратной задачи, т. е. из опытных данных с использованием теоретических формул определить кинетические параметры реакции. Совпадение кинетических параметров, определенных разными методами из разных характеристик процесса, будет свидетельствовать о количественном соответствии эксперимента и теории.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗ ОПЫТОВ ПО ВОСПЛАМЕНЕНИЮ

Приведем схемы расчета кинетических параметров  $E$  и  $Qk_0$  по заданным значениям критических температур или индукционных периодов, вытекающие из формул тепловой теории.

1. Критическое условие теплового взрыва частицы:

$$\ln \alpha S T_{0\text{кр}}^2 / V = \ln Q k_0 E e / R - (E / R) (1 / T_{0\text{кр}}). \quad (9)$$

Экспериментальные результаты спрямляются в координатах  $\ln \alpha S T_{0\text{кр}}^2 / V; 1 / T_{0\text{кр}}$ . Из параметров прямой определяются значения  $E$  и  $Qk_0$ . Отметим, что в данную схему расчета не входят теплофизические характеристики исследуемого вещества.

2. Время задержки теплового взрыва частицы вдали от предела. Используется формула (5). Величины  $E$  и  $Qk_0$  определяются методом последовательных приближений. Порядок расчета следующий. По экспериментально определенной зависимости  $t_3(T_0)$  при  $\alpha S / V = \text{const}$  с использованием (5) строится зависимость  $\theta_0(T_0)$  при произвольно заданном значении  $\theta_n$  (обычно  $\theta_n = -13 \div -20$ ). Учитывая, что  $d\theta_0/dT_0 = -E/RT_*^2$ , а условие  $\theta_0 = 0$  дает величину  $T_*$ , вычисляется параметр  $\theta_n$ , который затем подставляется в (5), и операция повторяется вновь до тех пор, пока получаемые  $\theta_n$  перестанут меняться. Последнее приближение дает  $T_*$  и  $E$ , с использованием которых из (6) определяется  $Qk_0$ . Обычно двух-четырёх приближений достаточно для получения сходящихся результатов. Зависимости  $\theta_0(T_0)$ , полученные при различных значениях  $\alpha S / V$ , могут быть совмещены в координатах  $T_*^2 \theta_0, (T_0 - T_*)$  на одну универсальную прямую, наклон которой  $\text{tg } \varphi = E/R$ .

3. Время задержки зажигания. Используются формулы (7) и (8). Если экспериментально измерены зависимости  $t_3(\alpha, T_0)$ , то величины  $E$  и  $Qk_0$ , так же как и в предыдущем случае, можно определить методом последовательных приближений, заключающимся в следующем. Выбрав произвольное разумное значение  $E$ , из (7) получаем зависимость  $T_*(\alpha, T_0)$ . Далее, используя (8), получаем новое значение  $E$ , затем новое выражение для  $T_*(\alpha, T_0)$  и т. д. После нескольких таких приближений из (8) должны получиться окончательные значения  $Qk_0$  и  $E$ .

Следует отметить, что такой способ определения кинетических параметров предъявляет очень высокие требования к точности задания

величин, используемых в расчетах, что затрудняет его практическую реализацию.

Для определения  $E$  (без  $Qk_0$ ) из опытов по зажиганию можно использовать также две схемы, вытекающие из критериального анализа процесса. Одна из них обсуждалась в [2] и имеет вид

$$\lg \frac{t_3 T_0^{2(n-1)+m} \alpha^{-m}}{(T_0 - T_n)^n} = \text{const} + 0,4343 \frac{E}{R} \left(1 - \frac{m}{2}\right) \frac{1}{T_0}. \quad (10)$$

Спрямление экспериментальных данных проводится в координатах

$$\lg \frac{t_3 T_0^{2(n-1)+m}}{(T_0 - T_n)^n}; \quad \frac{1}{T_0} \quad (\text{при } \alpha = \text{const}).$$

Другая схема заключается в следующем. Анализ показывает, что обычно в условиях опытов наиболее существенными являются два безразмерных параметра:

$$H = \alpha \left[ \frac{RT_0^2}{E} \cdot \frac{\exp E/RT_0}{Qk_0\lambda} \right]^{1/2} \quad \text{и} \quad \theta_n = \frac{E}{R} \cdot \frac{T_0 - T_n}{T_0^2}.$$

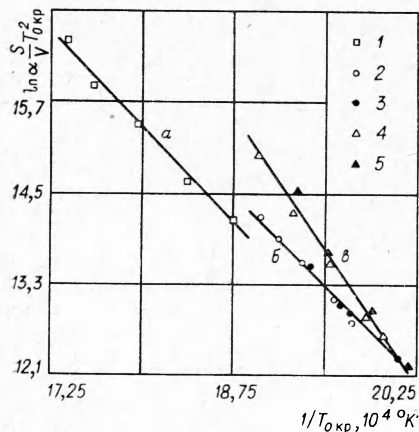
При этом безразмерное время задержки можно представить в виде  $\tau_3 = \alpha^2 t_3 / c\rho\lambda$ . Таким образом,  $\tau_3 = \Phi(H, \theta_n)$ .

Поддерживая в опытах  $\theta_n = \text{const}$  и выбирая из опытов такие, для которых  $\tau_3 = \text{const}$ , получаем  $H = \text{const}$  или

$$\ln \alpha T_0 = \text{const} - \frac{E}{2R} \cdot \frac{1}{T_0}. \quad (11)$$

Выясним теперь, к какому температурному интервалу следует отнести полученные кинетические данные.

Кинетические параметры, определяемые из критических условий, относятся к соответствующим температурам газа. Вдали от предела воспламенения температура газа  $T_0$  уже не характеризует скорость протекания реакции, так как взрыв начинает развиваться при температурах, меньших  $T_0$  (из-за того, что  $T_n < T_0$ ). Поэтому кинетические параметры, определяемые по временам задержки вдали от предела воспламенения, следует относить к тем температурам, при которых протека-



ние реакции еще нельзя считать адиабатическим, т. е. для каждого конкретного случая предвзрывное протекание реакции относится к интервалу температур  $T_{0\text{кр}} \div T_{\text{ад}}$ . В случае воспламенения частиц нетрудно показать, что величина  $T_{\text{ад}}$  (условная температура, при которой «начинается»

Рис. 9. Результаты спрямления по пределам воспламенения частиц азида бария [5] (а), поливинилнитрата (б), пироксилина [1] (в): 1 — воздух; 2 — воздух; 3 — смесь аргона с кислородом; 4 — воздух; 5 — аргон.

адиабатическое протекание реакции) близка к температуре перегиба и определяется соотношением:

$$T_{ад} \approx \frac{RT_*^2}{E} \ln(1 + \theta_0) + T_*$$

Для зажигания  $T_{ад}$  также близка к  $T_*$  [13, 14]. Результаты обработки экспериментальных данных по рассмотренным схемам приведены на рис. 9, 10, 11, 12. Рассчитанные кинетические параметры для

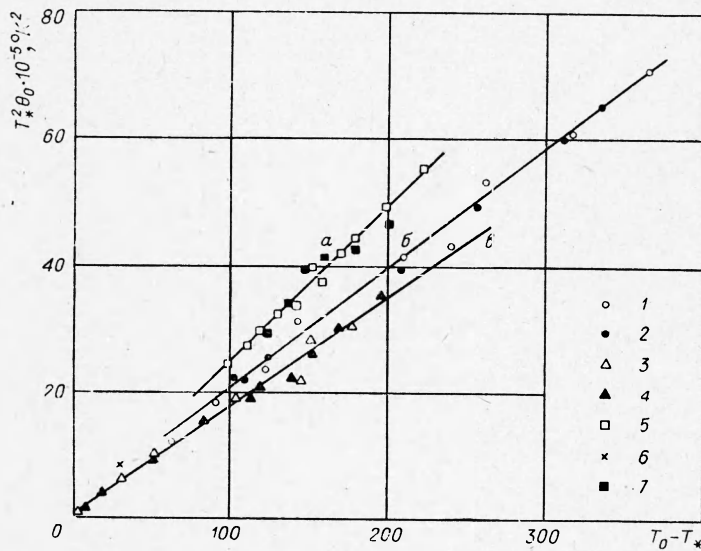


Рис. 10. Определение кинетических параметров по временным характеристикам воспламенения частиц пироксилина (а), 5 —  $r=125 \mu$  и 7 —  $r=150 \mu$  в смеси 92% воздуха + 8% кислорода; нитрокрахмала (б), 1 —  $r=150 \mu$  и 2 —  $r=125 \mu$  в смеси 83% воздуха + 17% кислорода; поливинилнитрата (в), 3 —  $r=150 \mu$ , 4 —  $r=125 \mu$ , 6 —  $r=100 \mu$  в атмосфере воздуха.

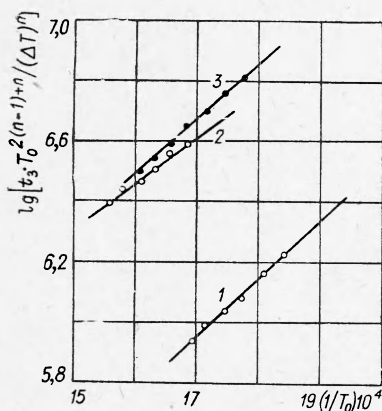


Рис. 11. Связь времени задержки зажигания с параметрами опыта при  $\alpha = \text{const}$ .

1 — поливинилнитрат; 2 — азид бария; 3 — пироксилин [2].

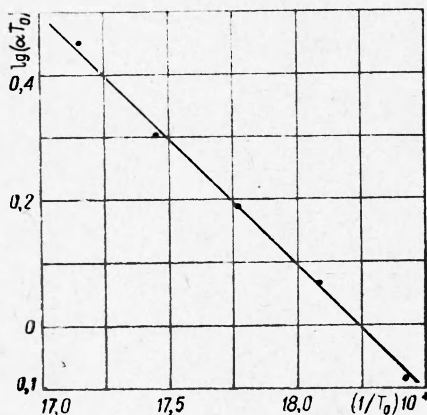


Рис. 12. Спрямление экспериментальных данных для поливинилнитрата по схеме (11).

Таблица 5

Вещество	Теплофизические константы*	Интервал температур газа, °С	Используемая характеристика и схема расчета	$E$ , кал/моль	$Qk_0$ , кал/г·сек	Интервал температур, к которому относятся кинетические параметры, °С	Значение $\chi = Qk_{0\text{exp}}(-E/RT)$ при $T=250^\circ\text{C}$
Пироксиллин	$c_p = 0,39 \frac{\text{кал}}{\text{см}^3 \cdot \text{град}}$	223 ÷ 255 [1]	$T_{\text{окр}}$ (9)	48500	$4,23 \cdot 10^{21}$	225 ÷ 255	31
		223 ÷ 420	$t_3$ (5),	50000	$5 \cdot 10^{22}$	225 ÷ 255	80
		290 ÷ 350 [2]	$t_3$ (10)	48000	—	210 ÷ 220	—
Поливинилнитрат	$c_p = 0,33 \frac{\text{кал}}{\text{см}^3 \cdot \text{град}}$ $\lambda = 3,65 \cdot 10^{-4} \frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}}$	224 ÷ 254	$T_{\text{окр}}$ (9)	37000	$5,1 \cdot 10^{16}$	225 ÷ 255	22
		247 ÷ 450	$t_3$ (5),	35000	$7,3 \cdot 10^{15}$	225 ÷ 230	21
		270 ÷ 320	$t_3$ (10)	38000	—	200 ÷ 210	—
		270 ÷ 310	$t_3$ (11)	37500	—	190 ÷ 220	—
Азид бария	—	260 ÷ 307 [5]	$T_{\text{окр}}$ (9)	35000	$1,45 \cdot 10^{15}$	260 ÷ 310	4
		320 ÷ 370	$t_3$ (10)	37000	—	205 ÷ 210	—
Нитрограхмал	$c_p = 0,4 \frac{\text{кал}}{\text{см}^3 \cdot \text{град}}$	277 ÷ 500	$t_3$ (5),	38000	$10^{19}$	190 ÷ 225	1700

\* Теплофизические характеристики веществ определялись методом [15].

исследованных веществ представлены в табл. 5. Как видно из таблицы, сходимость результатов (особенно по энергиям активации) удовлетворительная.

**АБСОЛЮТНАЯ ПРОВЕРКА ТЕПЛОВОЙ ТЕОРИИ ЗАЖИГАНИЯ**

Используем кинетические параметры, полученные по пределам воспламенения частиц, для абсолютной проверки тепловой теории за- жигания. Впервые такая проверка сделана для пироксилина в рабо- те [13]. Результаты сравнения теоретических и экспериментальных значений  $A$ ,  $m$  и  $n$ , характеризующих закономерности за- жигания, при- ведены в табл. 6. Расчет проводится по формулам (7), (8) с последу- ющей аппроксимацией результатов соответствующими эмпирическими формулами.

Таблица 6

Пара- метры	Пироксилин*		Поливинил- нитрат		Азид бария	
	экспе- римент	расчет	экспе- римент	расчет	экспе- римент	расчет
$A, \frac{кал}{моль}$	8300	9900	7700	9700	6300	8300
$m$	1,64	1,55	1,56	1,50	1,64	1,51
$n$	2,00	2,54	1,97	2,35	2,05	2,75

\* Расчетные значения для пироксилина не- сколько отличаются от приведенных в работе [13], так как в наших расчетах использовались исправ- ленные значения  $\alpha$ .

Таблица 7

Веще- ство	$T_0, ^\circ C$	$\alpha \cdot 10^3, \frac{кал}{см^2 \cdot сек \cdot град}$	$T_*, ^\circ C$	$T_*, ^\circ C$
			эксп.	расч.
Пирок- силин	310	3,3	220	216
	310	3,9	225	218
	360	3,2	230	223
	400	3,2	235	228
	450	3,3	240	232
Поливи- нилнит- рат	310	3,9	225	210
	310	2,8	210	204
	350	2,9	225	212

Расчет абсолютных значений  $t_z$ , в интервале температур 270—370° С дает несколько завышенные по сравнению с экспериментом величины (для пироксилина ~ в 2 раза, поливинилнитрата ~ в 2,5 раза, азида бария ~ в 3 раза).

В табл. 7 приведено сравнение экспериментальных и расчетных значений  $T_*$ . Некоторые опыты с пироксилином и поливинилнитратом проведены при более высоких температурах (с меньшими задержками

Таблица 8

$T_0, ^\circ C$	$\alpha \cdot 10^3, \frac{кал}{см^2 \cdot сек \cdot град}$	Пироксилин*		Поливинил- нитрат*		$T_0, ^\circ C$	$\alpha \cdot 10^3, \frac{кал}{см^2 \cdot сек \cdot град}$	Пироксилин*		Поливинил- нитрат	
		экспе- римент	теоре- тический расчет	экспе- римент	теоре- тический расчет			экспе- римент	теоре- тический расчет	экспе- римент	теоре- тический расчет
500	3,2	4,7	6,4	—	—	590	4,5	1,8	2,2	1,4	2,4
	3,5	4,0	5,5	—	—		4,9	1,6	1,9	1,3	2,0
	4,0	—	—	2,5	5,2		5,7	1,3	1,5	0,9	1,6
	4,2	2,8	4,4	—	—		6,3	1,1	1,3	0,8	1,1
	4,4	2,2	3,7	—	—		6,6	1,0	1,2	0,8	1,3
	4,7	—	—	1,9	4,1		7,2	0,8	1,0	0,7	1,1
	4,7	1,7	3,4	—	—						
5,5	—	—	1,5	3,2							

\*  $T_H = 23^\circ C$ .

зажигания). Сравнение этих данных с расчетом показано в табл. 8. С увеличением температуры расхождение между расчетными и экспериментальными значениями уменьшается.

### ВЫВОДЫ

Изучение воспламенения пироксилина, поливинилнитрата, азида бария и нитрокрахмала в нагретом газе в диапазоне температур 200—600°С с индукционными периодами 0,1—100 сек показало, что закономерности процесса предопределяются экзотермическими реакциями в конденсированной фазе и могут быть количественно описаны на основе современной тепловой теории. Использование теоретических соотношений позволяет определять эффективные кинетические параметры высокотемпературных быстропотекающих реакций термического разложения конденсированных веществ из опытов по воспламенению.

*Поступила в редакцию  
22/III 1967*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Григорьев, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1, 93.
2. В. И. Лисицкий, А. Г. Мержанов. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 2.
3. Г. Гребер, С. Эрк и У. Григуль. Основы учения о теплообмене. ИЛ, 1958.
4. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. ГИТТЛ, 1954.
5. Ю. М. Григорьев, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 6, 1427.
6. A. M. Wall. Chem. Eng. Progr., 1962, 9.
7. Н. В. Цеденберг. Теплопроводность газов и жидкостей. М., Госэнергоиздат, 1963.
8. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934; Усп. физ. наук, 1940, 23, 3, 251.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Изд-во АН СССР, 1947.
10. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев. ФГВ, 1967, 3, 3.
11. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. химии, 1966, 35, 4, 656.
12. J. H. Frazer, V. L. Hicks. J. Phys. Colloid. Chem., 1950, 54, 6.
13. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1966, 169, 1, 162.
14. В. Н. Виллюнов. ФГВ, 1966, 2.
15. В. С. Волькенштейн. II Всесоюзное совещание по тепло- и массообмену. Минск. 1961.