



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует статьи по следующей тематике:
элементарные физико-химические процессы • строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия • реакционная способность, кинетика химических реакций, катализ • влияние внешних факторов на физико-химические превращения • физико-химические процессы на поверхности • ударные волны • горение и взрыв • физические методы исследования химических реакций • химическая физика биологических процессов • динамика транспортных процессов • электрические и магнитные свойства материалов • химическая физика полимерных материалов • химия атмосферы и экология • химическая физика наноматериалов



СОДЕРЖАНИЕ

Том 42, номер 3, 2023

Горение, взрыв и ударные волны

Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В., Лисков И.Ю., Исмагилов З.Р.

Лазерное зажигание микрочастиц низкометаморфизованного каменного угля
в диапазоне размеров 0.4–33 мкм 3

Дубовик А.В.

Корректировка стандартных методов испытаний взрывчатых веществ на чувствительность
к удару 11

Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Пилипенко Е.Н., Репина М.А., Салганская М.В.

Конверсия продуктов газификации древесины методом парциального окисления воздухом 16

Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С.

Проверка выводов микрогетерогенной модели безгазового горения
на макроскопическом уровне 23

Кривошеев П.Н., Пенязьков О.Г.

Начальная стадия горения смесей ацетилен–кислород в трубе 30

Маршаков В.Н., Крупкин В.Г.

Очаговое горение октогена 36

Маршаков В.Н., Крупкин В.Г.

Очаговый механизм горения нитроглицеринового пороха 42

Назин Г.М., Корсунский Б.Л., Казаков А.И., Набатова А.В., Самойленко Н.Г.

Чувствительность взрывчатых веществ к удару и скорость реакции термического разложения 49

Салганский Е.А., Глушков Д.О., Салганская М.В.

Кинетические характеристики газификации уротропина в потоках азота и углекислого газа 58

Сумской С.И., Софьин А.С., Зайнетдинов С.Х., Лисанов М.В., Агапов А.А.

Влияние загроможденности пространства на параметры взрывных волн
при сгорании водородно-воздушных облаков 63

Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Бетев А.С., Медведев С.П.,
Хомик С.В., Черепанова Т.Т.

Численное моделирование влияния примесей на самовоспламенение бедных
смесей водорода с воздухом 70

Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И., Шамшин И.О.

Пределы воспламенения смесей водород–метан–воздух над металлическим родием
при давлении до 2 атм 79

Храповский В.Е.

Влияние покрытия зерен пироксилинового пороха марки 5/7 пленкой поливинилбутирала
на переход послойного горения в конвективное 86

УДК 535.341;544.454

ЛАЗЕРНОЕ ЗАЖИГАНИЕ МИКРОЧАСТИЦ НИЗКОМЕТАМОРФИЗОВАННОГО КАМЕННОГО УГЛЯ В ДИАПАЗОНЕ РАЗМЕРОВ 0.4–33 мкм

© 2023 г. Б. П. Адуев¹, Д. Р. Нурмухаметов¹, Н. В. Нелюбина¹, И. Ю. Лисков^{1*}, З. Р. Исмагилов¹

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, Кемерово, Россия

*E-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.05.2022;

после доработки 16.07.2022;

принята в печать 20.07.2022

Исследовано зажигание микрочастиц низкометаморфизованного каменного угля марки “ДГ” (длиннопламенный газовый) для фракций с распределением в диапазоне размеров $d = 0.4–33$ мкм при воздействии лазерных импульсов (1064 нм, 120 мкс, 1.3 Дж). Установлено совпадение кинетических характеристик зажигания углей при воздействии лазерных импульсов с различными плотностями энергии на образцы как в узком, так и широком диапазонах размеров частиц. Минимальные значения трех изученных пороговых плотностей лазерной энергии для стадий зажигания получены для фракции частиц угля размером 2.2 мкм. При работе с угольной пылью следует учитывать, что при воздействии тепловых источников энергии наиболее легко воспламеняемыми являются частицы с размерами 1–10 мкм.

Ключевые слова: каменный уголь, лазерное зажигание, микрочастицы угля, стадии зажигания, технический анализ угля.

DOI: 10.31857/S0207401X23030032, **EDN:** LXPVLP

ВВЕДЕНИЕ

Для исследования механизмов зажигания угольных частиц широкое применение находит импульсное лазерное излучение. Частицы угля поглощают лазерное излучение, что вызывает их нагрев и воспламенение, т.е. по существу, осуществляется тепловое зажигание угля.

Импульсный лазер в сочетании с оптоэлектронной аппаратурой с высоким временным разрешением дает возможность изучать процессы зажигания углей на начальных стадиях [1–8]. Это позволяет детализировать механизмы зажигания, проводить сравнительные исследования различных марок угля.

Ранее в таких исследованиях применяли неодимовый лазер с длительностью импульса $\tau = 5$ мс [1–4]. Как было установлено в наших работах [7–13], для исследования механизмов зажигания необходимо использовать лазеры с более короткой длительностью импульсов в сочетании с время-разрешающей электронно-оптической аппаратурой для регистрации быстропротекающих процессов на начальной стадии зажигания углей. В работах [7–13] при использовании YAG:Nd³⁺ неодимового лазера с длительностью импульса $\tau =$

$= 120$ мкс установлено, что на начальном этапе можно выделить, по крайней мере, три стадии зажигания, отличающиеся временными интервалами и характерными пороговыми плотностями лазерной энергии (далее – пороги), H_{cr} .

На первой стадии, совпадающей по времени с длительностью лазерного импульса, происходят нагрев и зажигание микровыступов на поверхности частицы угля. Для этой стадии характерны пороги зажигания $H_{cr}^{(1)}$ [13]. На второй стадии, характеризующейся пороговыми значениями плотности лазерной энергии $H_{cr}^{(2)}$, происходит нагрев частиц угля, достаточный для инициирования термохимических реакций в объеме частиц. Это приводит к выходу из объема и воспламенению летучих веществ и раскаленным углеродным частицам во временном интервале $t < 10$ мс [13]. При увеличении плотности энергии до значений $H_{cr}^{(3)}$ (характерной для каждой марки угля), помимо процессов, происходящих на второй стадии, в объеме частиц инициируются термохимические реакции, протекающие во временном интервале $\tau \sim 10–100$ мс, связанные с зажиганием нелетучего остатка макромолекулы угля [13]. Таким образом, относительно короткая длительность лазер-

Таблица 1. Размеры частиц в максимуме распределения для фракций угля марки “ДГ”

Фракция	d , мкм
ДГ1	33
ДГ2	24
ДГ3	18
ДГ4	12
ДГ5	9
ДГ6	7
ДГ7	2.2
ДГ8	1.3
ДГ9	0.6
ДГ10	0.4

ного импульса дает новую информацию о механизме зажигания угольных частиц.

До сих пор во всех экспериментах, как в работах [1–4], так и в работах [7–13], использовали образцы углей с распределением частиц по размерам в широком диапазоне, в частности в работах [7–13] исследовали частицы размерами $d \leq 100$ мкм или $d \leq 63$ мкм. Важной практической характеристикой лазерного излучения для зажигания угля является минимальная тепловая энергия, при которой происходит воспламенение угольных частиц. Учет этих характеристик необходим при разработке безопасных методов работы с угольными частицами в шахтах и угольных печах [14–17]. Пороги стадий зажигания частиц зависят от их размеров. Считается, что в этом отношении наиболее легко воспламеняемой является угольная пыль. Тем не менее изучение порогов стадий зажигания в зависимости от размеров микрочастиц до настоящего времени не проводилось.

В настоящей работе представлено исследование лазерного зажигания микрочастиц низкометаморфизованного угля марки “ДГ” (длиннопламенный газовый) в диапазоне размеров частиц $d = 0.4–33$ мкм на трех стадиях зажигания, описанных выше. Выбор марки угля связан с тем, что, как показывает практика, низкометаморфизованные каменные угли при дроблении и помоле дают большее количество пыли, чем угли более высокой степени метаморфизма.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали уголь марки “ДГ”. Помол относительно крупных частиц (3 мм) проводили на шаровой мельнице АГО-2. Измельченные частицы подвергались мокрому рассеиванию через вибрационное сито с размером ячейки 63 мкм. В результате получали фракцию угля с широким диапазоном размеров

частиц ($d \leq 63$ мкм). На следующем этапе для получения более узких фракций использовали центрифугу МРВ-340 (Польша) следующих скоростях вращения: 3000, 2500, 2000, 1500 об/мин в течение 15 мин и 1000 об/мин в течение 10 мин. Неосажденную взвесь сливали и сушили при температуре 95 °С. После центрифугирования осажденный осадок разделяли методом гравитационного осаждения (седиментация) в течение 40, 20 и 10 мин. Для измерения размеров частиц в полученных фракциях делали микрофотографии с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6390 LV (JEOL, Япония). На основе их обработки строили гистограммы распределения частиц по размерам, которые включали 400–500 частиц на каждый размер. Для примера на рис. 1 представлены микрофотографии частиц угля марки “ДГ” и построенные с их помощью гистограммы распределения частиц по размерам для двух крайних случаев – $d = 33$ мкм (рис. 1а, в) и $d = 0.4$ мкм (рис. 1б, г). Значение d в максимуме распределения рассчитывали по формуле

$$d = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}, \quad (1)$$

где n_i – число частиц, имеющих размер d_i . Аналогичные измерения проводились для всего размерного ряда частиц. Значения размеров частиц в максимуме распределения представлены в табл. 1.

Для всех полученных фракций проводился технический анализ, а также анализ на содержание азота, углерода, водорода и серы в общей массе угля. Результаты анализов представлены в табл. 2.

В экспериментах использовались образцы насыпной плотности $\rho = 0.5$ г/см³, которые помещали в медный патрон диаметром 2.5 мм и глубиной 1 мм. Измерения проводили на установке, аналогичной применяемой в работе [9]. Схема установки для измерения кинетических характеристик свечения на разных стадиях и порогов зажигания фракций угля представлена на рис. 2.

В качестве источника лазерного излучения использовал импульсный YAG:Nd³⁺-лазер, работающий в режиме свободной генерации на длине волны $\lambda = 1064$ нм. Длительность импульса составляла $\tau_{\text{и}} = 120$ мкс, диаметр лазерного пятна на образце был равен 2.5 мм. Нестабильность энергии импульса лазера не превышала 2%.

Регулирование энергии лазерного излучения осуществляли с помощью набора стеклянных светофильтров 1 с известными коэффициентами ослабления излучения. Для контроля часть энергии лазерного излучения (8%) отводила светоделительная пластиной 2 на пироэлектрический преобразователь PE50BF-C (Ophir Optronics Solution, Израиль). Лазерное излучение с помощью фокусирующей линзы 3 с фокусным расстоянием, равным 25 см, и поворотного зеркала 4 направля-

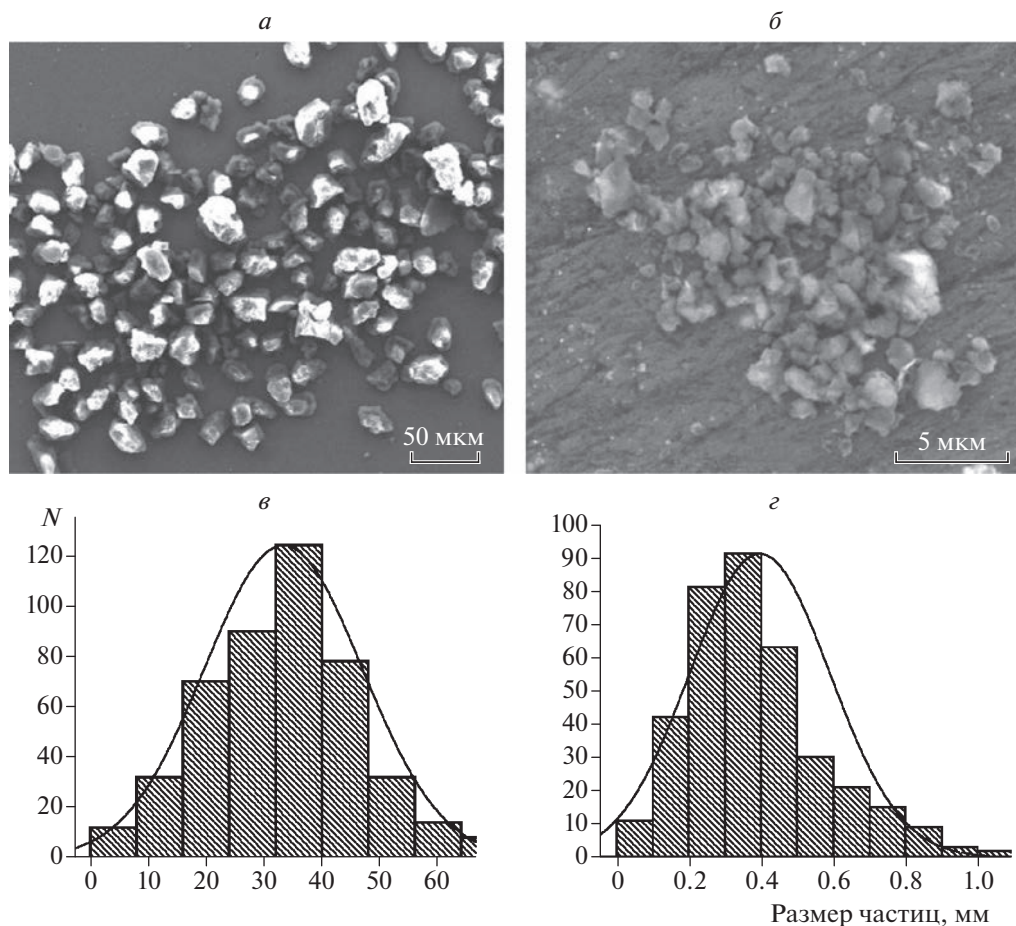


Рис. 1. Микрофотографии частиц угля марки “ДГ” (а, б) и гистограммы их распределения по размерам (в, г).

лось на образец угля 5, находящийся на массивном основании 6. Свечение, возникающее при воздействии импульса излучения на образец, фиксируется фотоэлектронным умножителем Н-10721-01 (Hamamatsu, Япония), имеющим временное разрешение, равное 0.5 нс, преобразуется в электрический сигнал и регистрируется цифровым осциллографом WJ332A 7 (Teledyne LeCroy, США).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте определяли кинетические характеристики свечения поверхности образцов при зажигании частиц угля и пороговые характеристики соответствующих стадий зажигания (H_{cr}^i). Использовали частицы с размерами в максимумах распределения, приведенных в табл. 1.

Для эксперимента выбирали частицы определенного размера, воздействовали на них лазерным излучением и регистрировали свечение частиц угля с помощью фотоумножителя. По мере увеличения плотности энергии лазерного излучения наблюдались осциллограммы трех видов, со-

ответствующие трем стадиям зажигания, описанным выше. На рис. 3 представлены осциллограммы свечения, соответствующие трем стадиям зажигания для частиц с размерами в максимуме распределения $d = 2.2$ мкм. Аналогичные зависимости интенсивности свечения от времени на трех стадиях зажигания наблюдаются для всех частиц, размеры которых представлены в табл. 1.

Кроме того, были определены вероятность стадии зажигания в зависимости от плотности энергии излучения и критическая плотность энергии, соответствующая 50%-ной вероятности стадии зажигания, которая принималась за порог i -той стадии зажигания H_{cr}^i . Для этого последовательно 10 образцов облучали единичным импульсом лазера с фиксированной плотностью энергии, и регистрировали свечение с помощью фотоумножителя. Вероятность зажигания рассчитывали как

$$P = \frac{n}{10}, \quad (2)$$

где n — число зарегистрированных вспышек.

Таблица 2. Результаты технического и элементного анализов фракций угля марки “ДГ”

Фракция	d , мкм	Технический анализ			Элементный анализ (ОМУ)			
		W^a , %	A^a , %	V^a , %	N, %	C_{daf}^a , %	H, %	S, %
ДГ1	33	4.7	3.53	41.21	2.1	70.0	5.0	0.1
ДГ2	24	4.7	3.81	40.90	2.05	69.4	4.9	0.12
ДГ3	18	4	3.46	44.33	2.05	71.2	5.0	0.1
ДГ4	12	4	5.38	38.70	2.0	68.7	4.8	0.1
ДГ5	9	4.2	15.23	40.28	2.0	68.2	4.6	0.1
ДГ6	7	3.2	18.49	42.37	1.9	65.1	4.5	0.14
ДГ7	2.2	3.2	23.23	37.23	1.8	60.3	4.3	0.18
ДГ8	1.3	3.2	28.17	40.01	1.7	56.1	4.1	0.2
ДГ9	0.6	4.2	3.74	41.80	1.6	53.1	3.9	0.32
ДГ10	0.4	4.7	3.53	41.21	1.4	47.9	3.7	0.6

Примечание: W^a — влага аналитической пробы, A^a — зольность аналитической пробы, V^a — выход летучих веществ на аналитическое состояние, C_{daf}^a — содержание связанного углерода в аналитической пробе, ОМУ — на общую массу угля.

Далее плотность энергии последовательно увеличивали, и эксперимент повторялся до получения значения $P \approx 1$. Экспериментальные результаты аппроксимировали интегралом вероятности:

$$P(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^H \frac{\exp(H - H_{cr})}{2\Delta H} dH, \quad (3)$$

где H — плотность энергии лазерного излучения, H_{cr} — плотность энергии, соответствующая 50%-ной вероятности появления вспышки (порог стадии зажигания), ΔH — среднеквадратичное отклонение. Таким образом, определяли порог пер-

вой стадии зажигания для определенного размера частиц $H_{cr}^{(1)}$ (рис. 4, кривая 1).

Как указывалось выше, $H_{cr}^{(1)}$ в работе [10] авторы связывали с зажиганием микровыступов на поверхности частиц размером $d \sim 1$ мкм. В данной работе использовались различные размеры частиц, в том числе и $d \leq 1$ мкм. В связи с этим, с учетом “мелких” частиц $H_{cr}^{(1)}$ следует трактовать более широко. Порог $H_{cr}^{(1)}$ связан со стадией зажигания факелов на поверхности угольных частиц, но при этом поглощенной энергии недостаточно для объемного прогрева и возбуждения термохимических реакций в объеме частиц.

Далее увеличивали плотность лазерной энергии до появления на экране осциллограмм, соответствующих второй стадии зажигания (рис. 4, кривая 2). Рассчитывали зависимость $P(H)$ и $H_{cr}^{(2)}$ по вышеописанной процедуре. При дальнейшем увеличении плотности лазерной энергии при появлении осциллограмм, соответствующих третьей стадии зажигания, определяли зависимость $P(H)$ и $H_{cr}^{(3)}$ (рис. 4, кривая 3) как в предыдущем случае.

На рис. 4 представлены вероятности для трех стадий зажигания частиц угля с размерами в максимуме распределения $d = 2.2$ мкм. Эксперименты повторяли с использованием всех частиц, размеры которых представлены в табл. 1. Пороги на трех стадиях зажигания частиц различных размеров представлены в табл. 3.

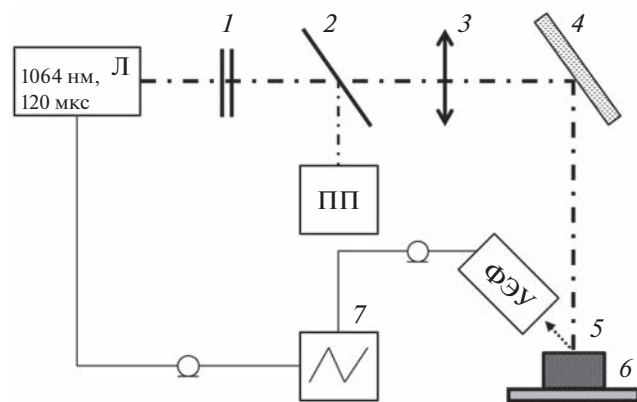


Рис. 2. Функциональная схема экспериментальной установки: 1 — нейтральные светофильтры, 2 — светоделительная пластина, 3 — линза, 4 — поворотное зеркало, 5 — образец, 6 — массивное основание, 7 — осциллограф, Л — импульсный YAG:Nd³⁺-лазер, ПП — пирозлектрический приемник, ФЭУ — фотоэлектрический умножитель.

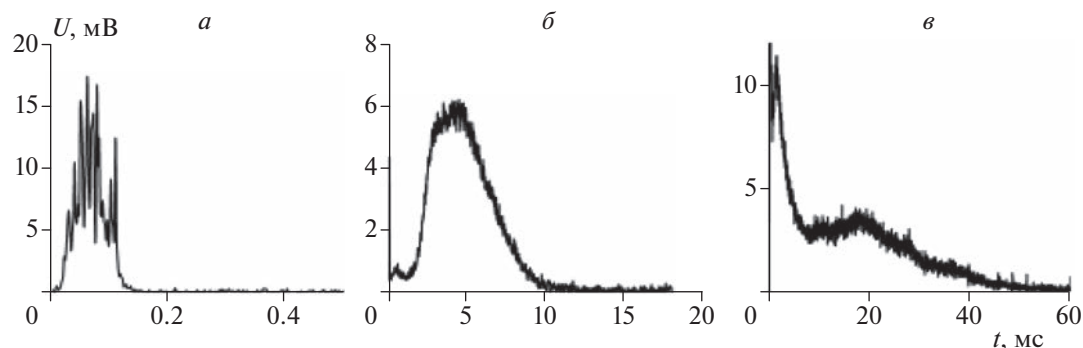


Рис. 3. Зависимости интенсивности свечения частиц угля марки “ДГ” размером 2.2 мкм от времени на различных стадиях зажигания: $a - H_{cr}^{(1)} = 0.2 \text{ Дж/см}^2$, $b - H_{cr}^{(2)} = 0.8 \text{ Дж/см}^2$, $v - H_{cr}^{(3)} = 1.8 \text{ Дж/см}^2$.

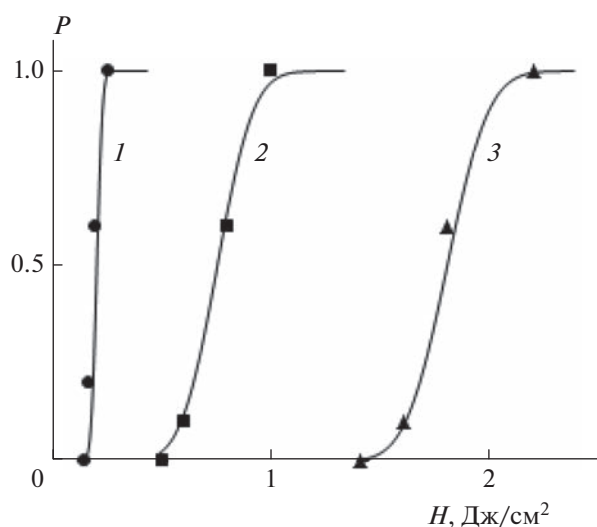


Рис. 4. Зависимость вероятности P возникновения характерного типа свечения (см. осциллограммы, рис. 3а, б, в) частиц угля марки “ДГ” размером $d = 2.2 \text{ мкм}$ от плотности энергии H лазерного излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как указано выше, результаты, представленные на рис. 3 для частиц размерами в максимуме распределения $d = 2.2 \text{ мкм}$, практически совпадают с результатами для всех размеров частиц, представленных в табл. 1. Более того, сравнение с кинетическими характеристиками на трех стадиях зажигания, полученными на образцах с широким гранулометрическим составом, дают похожие результаты [13]. Это позволяет сделать вывод, что, по-видимому, наблюдаемые процессы связаны с химическими реакциями в макромолекулах угля, а не с коллективом частиц.

Детализация процесса зажигания, характеризующаяся тремя стадиями, также сохраняется, однако наблюдается зависимость пороговых значений на каждой стадии зажигания от размеров частиц.

На рис. 5 представлены пороги для трех стадий зажигания угля марки “ДГ” в зависимости от размеров частиц, построенные по данным табл. 3. Из рис. 5 видно, что зависимости $H_{cr}^{(i)}(d)$ на всех трех стадиях носят немонотонный характер: минимумы

Таблица 3. Значения пороговой плотности лазерной энергии для трех стадий зажигания угля марки “ДГ” в зависимости от размеров частиц

Фракция	d , мкм	$H_{cr}^{(1)}$, Дж/см ²	$\Delta H_{cr}^{(1)}$	$H_{cr}^{(2)}$, Дж/см ²	$\Delta H_{cr}^{(2)}$	$H_{cr}^{(3)}$, Дж/см ²	$H_{cr}^{(3)}$
ДГ1	33	0.40	0.02	1.50	0.13	4.00	
ДГ2	24	0.37	0.02	1.45	0.11	2.50	0.20
ДГ3	18	0.35	0.02	1.30	0.13	2.40	0.15
ДГ4	12	0.35	0.03	1.25	0.10	2.30	0.20
ДГ5	9	0.30	0.02	1.00	0.15	2.30	0.25
ДГ6	7	0.25	0.03	0.95	0.13	2.30	0.20
ДГ7	2.2	0.20	0.02	0.80	0.13	1.80	0.15
ДГ8	1.3	0.22	0.02	0.85	0.10	1.80	0.10
ДГ9	0.6	0.22	0.03	0.95	0.12	2.20	0.17
ДГ10	0.4	0.25	0.03	1.00	0.10	2.50	0.15

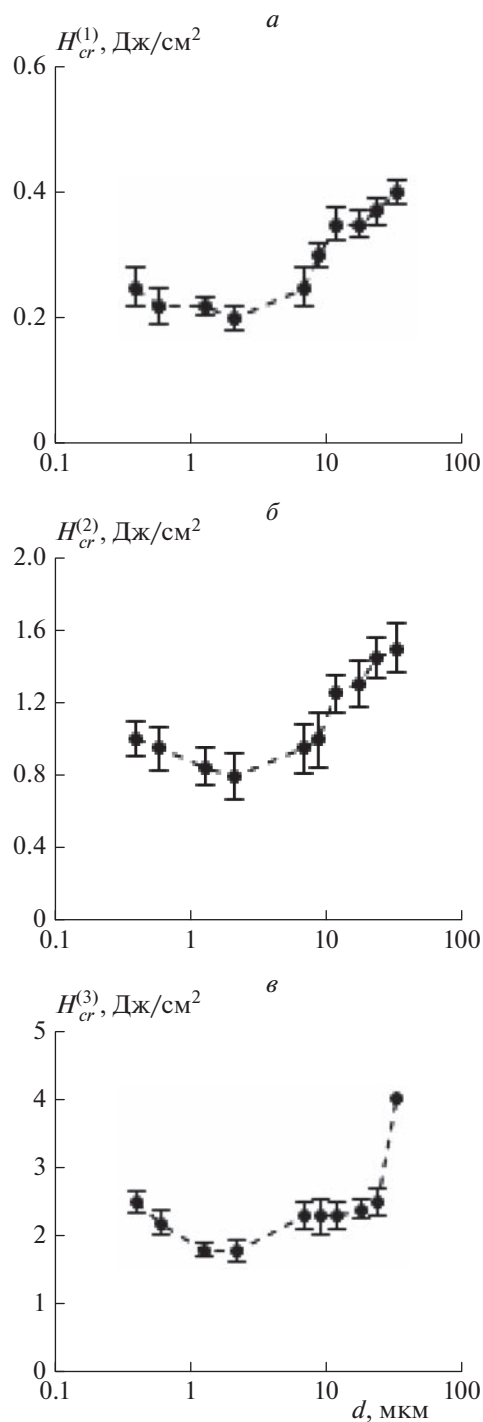


Рис. 5. Пороговая плотность лазерной энергии для трех стадий зажигания частиц угля марки “ДГ” в зависимости от их размеров: *a* – первая стадия $H_{cr}^{(1)}$, *б* – вторая стадия $H_{cr}^{(2)}$, *в* – третья стадия $H_{cr}^{(3)}$.

функции для $H_{cr}^{(1)} = 0.2$ Дж/см², $H_{cr}^{(2)} = 0.8$ Дж/см², $H_{cr}^{(3)} = 1.8$ Дж/см² достигаются при одинаковом размере частиц $d_{min} = 2.2$ мкм. При отклонении от

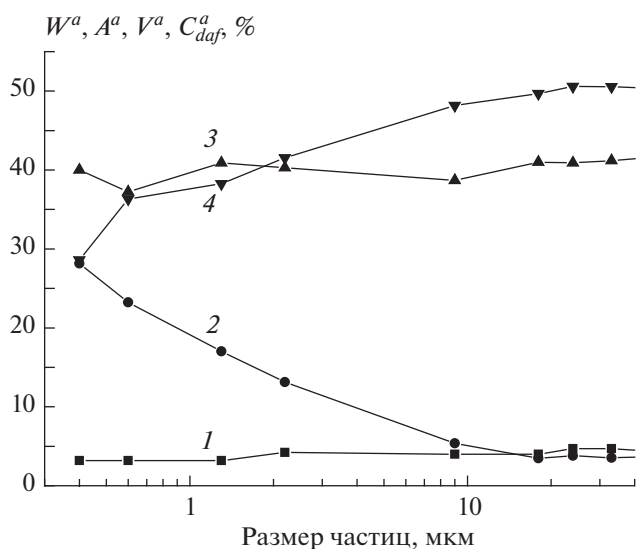


Рис. 6. Зависимость технических показателей угля марки “ДГ” от размеров частиц: 1 – влажность W^a ; 2 – зольность A^a ; 3 – выход летучих веществ V^a ; 4 – содержание связанного углерода C_{daf}^a .

значения d_{min} в большую или меньшую сторону наблюдается рост $H_{cr}^{(i)}$, особенно резкий на третьей стадии зажигания.

Для интерпретации результатов воспользуемся данными технического и элементного анализа для частиц всех размеров угля марки “ДГ” (табл. 2). Для наглядности данные табл. 2 представим в графическом виде (рис. 6 и 7).

Из рис. 6 следует, что в погрешности измерений зависимость содержания влаги (1) и летучих веществ (3) почти не зависит от размеров частиц. Величина зольности (2) практически не зависит от размеров частиц в диапазоне 9–33 мкм. При дальнейшем уменьшении размеров в диапазоне 0.4–9 мкм величина A^a возрастает от ~5 до 29%. Из рис. 7 следует, что содержание углерода в диапазоне 9–33 мкм практически не зависит от размеров частиц (68–70%), а при уменьшении размеров в диапазоне 0.4–9 мкм оно падает до ~48%. С нашей точки зрения, именно эти параметры определяют пороговые зависимости H_{cr} от размеров частиц. При уменьшении размеров от максимальных до 9 мкм H_{cr} на всех трех стадиях зажигания уменьшается при постоянстве параметров A^a и C_{daf}^a , поскольку облегчается зажигание частиц с уменьшением размеров. При дальнейшем уменьшении размеров частиц возрастает величина зольности A^a и уменьшается содержание углерода C_{daf}^a , что должно приводить к затруднению зажигания, т.е. к увеличению H_{cr} . В результате дей-

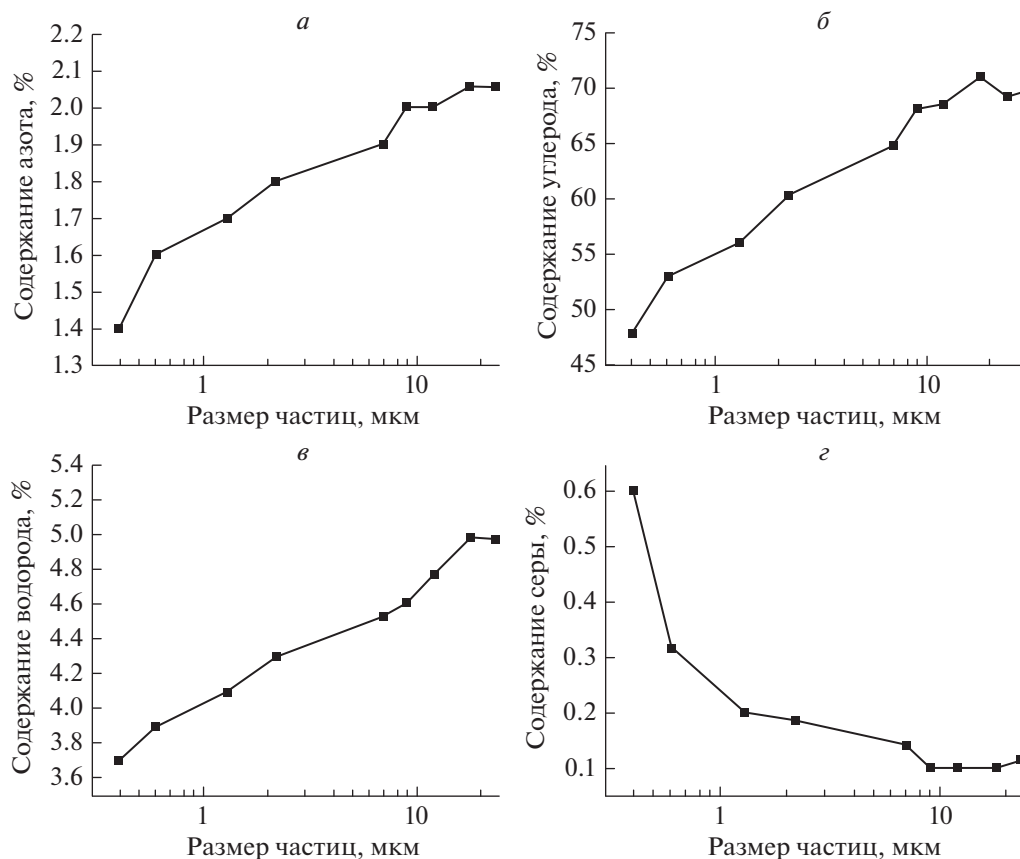


Рис. 7. Зависимость содержания азота (а), углерода (б) водорода (в) и серы (г) в общей массе угля марки “ДГ” от размеров частиц.

ствия двух противоположных тенденций в диапазоне размеров 1.2–9 мкм формируется минимум величины H_{cr} при $d = 2.2$ мкм на всех трех стадиях. При уменьшении размеров ($d < 2.2$) мкм преобладает вторая тенденция, т.е. увеличение величины зольности и уменьшение содержания углерода в частицах приводит к увеличению H_{cr} на всех трех стадиях зажигания. Из рис. 7 также видно, что в частицах размером менее 10 мкм уменьшается содержание азота, водорода, углерода и увеличивается содержание серы, что не противоречит предложенному выше объяснению зависимости $H_{cr}(d)$.

Таким образом, по данным, представленным на рис. 5, наиболее легко воспламеняемыми следует считать микрочастицы угольной пыли в диапазоне размеров 1–10 мкм. Частицы таких размеров должны считаться наиболее опасными при работе с угольной пылью в шахтах и угольных печах. Для безопасности работы персонала в шахтах следует разработать методы контроля угольной пыли именно этих размеров.

ВЫВОДЫ

1. Оработана методика получения микрочастиц угля марки “ДГ” размерами в диапазоне 0.4–

33 мкм, включающая этапы механоактивации, мокрого рассеивания, центрифугирования и седиментации.

2. Кинетические характеристики зажигания исследованных образцов угля в различных узких диапазонах размеров по порядку величины практически совпадают с характеристиками зажигания образцов в широком диапазоне размеров.

3. Результаты технического и элементного анализов показывают, что содержание влаги и летучих веществ в угольных частицах практически не зависит от их размеров. При уменьшении размеров от 10 до 0.4 мкм в частицах возрастает величина зольности от 5% до 29% и уменьшается содержание углерода от 70% до 48%.

4. Установлено, что минимальные значения H_{cr} на всех трех стадиях зажигания имеют частицы размером $d = 2.2$ мкм: $H_{cr}^{(1)} = 0.2$ Дж/см², $H_{cr}^{(2)} = 0.8$ Дж/см², $H_{cr}^{(3)} = 1.8$ Дж/см².

5. Минимум пороговых значений зажигания H_{cr} в исследованном диапазоне размеров угольных частиц формируется в результате двух тенденций — уменьшение размеров приводит к облегчению зажигания, т.е. уменьшению H_{cr} ; увеличение величин

ны зольности и уменьшение содержания углерода в частицах с уменьшением их размеров приводит к затруднению зажигания, т.е. увеличению H_{cr} .

6. При работе с угольной пылью следует учитывать, что при воздействии тепловых источников энергии наиболее легко воспламеняемыми являются частицы размерами $d \approx 1-10$ мкм.

Авторы выражают благодарность А.Н. Заостровскому за предоставленные образцы углей, Н.И. Федоровой — за проведение технического анализа образцов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН: проект 121031500513-4 (руководитель Адуев Б.П.), на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Phuoc T.X., Mathur M.P., Ekmann J.M.* // Combust. and Flame. 1993. V. 93. № 1–2. P. 19; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90081-D](https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90081-D)
2. *Chen J.C., Taniguchi M., Narato K., Ito K.* // Ibid. 1994. V. 97. № 1. P. 107; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90119-8)
3. *Taniguchi M., Kobayashi H., Auhata S.* // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1996. № 2. P. 3189; [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80164-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80164-0)
4. *Taniguchi M., Okazaki H., Kobayashi H., Azuhata S., Miyadera H. et al.* // J. Energy Resour. Technol. 2001. V. 123. № 1. P. 32; <https://doi.org/10.1115/1.1347989>
5. *Коротких А.Г., Сорокин И.В., Селихова Е.А.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 32; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20070080>
6. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Ковалев Р.Ю., Крафт Я.В., Зевков А.А. и др.* // Из. вузов. Физика. 2016. Т. 59. № 9-2. С. 136.
7. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Белокуров Г.М., Нелюбина Н.В., Гудилин А.В.* // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 122. № 3. С. 522; <https://doi.org/10.7868/S0030403417020027>
8. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Белокуров Г.М., Нелюбина Н.В., Каленский А.В. и др.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 45; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17060024>
9. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р.* // Химия в интересах устойчивого развития (Новосибирск). 2020. Т. 28. № 6. С. 535; <https://doi.org/10.15372/KhUR2020260>
10. *Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р.* // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 3. С. 442; <https://doi.org/10.21883/OS.2020.03.49073.302-19>
11. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В., Ковалев Р.Ю., Заостровский А.Н., Исмагилов З.Р.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 12. С. 47; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16120025>
12. *Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Крафт Я. В., Исмагилов З.Р.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 13; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030025>
13. *Aduев В.Р., Kraft Y.V., Nurmukhametov D.R., Ismagilov Z.R.* // Combust. Sci. Technol.; <https://doi.org/10.1080/00102202.2022.2075699>
14. *Taniguchi M., Kobayashi H., Kiyama K., Shimogori Y.* // Fuel. 2009. V. 88. № 8. P. 1478.
15. *Yang Q, Peng Z.* // Interb. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. № 10. P. 4715.
16. *Манжос Е.В., Коржавин А.А., Козлов Я.В., Намятов И.Г.* // Горение и взрыв. 2021. Т. 14. № 3. С. 98; <https://doi.org/10.30826/CE21140309>
17. *Валиулин С.В., Онищук А.А., Палеев Д.Ю. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040130>

УДК 544.454:662+536.66

КОРРЕКИРОВКА СТАНДАРТНЫХ МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЙ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К УДАРУ

© 2023 г. А. В. Дубовик*

Федеральный исследовательский центр им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: a-dubovik@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022;

после доработки 14.04.2022;

принята в печать 20.04.2022

Вопрос о целесообразности использования нового ВВ или смесового состава часто решается по результатам их испытаний на чувствительность к механическим воздействиям (удару, трению и другим), которые обычно выполняются стандартными методами — государственными, отраслевыми и т.д. Однако опыт применения этих методов показывает, что их результативность нередко недостаточно высока и часто имеет место недооценка уровня опасности ВВ в обращении. В статье по результатам анализа лабораторных методов испытаний ВВ на чувствительность к удару — критических давлений и критических энергий, основанных на поиске оптимальных для данного ВВ параметров механического инициирования взрыва, рассматриваются пути модификации существующих стандартов испытаний для повышения их точности при получении данных о показателях чувствительности ВВ.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, взрывоопасность, чувствительность к удару, методы испытаний, инициирование взрыва, критические условия.

DOI: 10.31857/S0207401X23030056, **EDN:** LXXDPL

ВВЕДЕНИЕ

Научно-технические проблемы, возникающие на стадии разработок корректных методов испытаний взрывчатых и прочих энергоёмких материалов на чувствительность к механическим воздействиям, постоянно находятся в центре внимания специалистов, занимающихся созданием безопасных условий для производства и переработки различных видов взрыво- и пожароопасных субстанций [1–4]. Трудность практического решения поставленных задач состоит прежде всего в том, что необходимо одновременно обеспечить как простоту, доступность и малые трудозатраты испытаний, так и высокую точность и воспроизводимость результатов определения показателей чувствительности взрывчатых веществ (ВВ).

Упрощённые методы испытаний, которые положены в основу стандартных методов (государственных, отраслевых и других), как правило, дают недостаточно верные представления о чувствительности ВВ, часто недооценивая их опасность в обращении. Обычно это связано с фиксацией какого-либо методического параметра испытаний — массы образца, энергии удара и пр. В этом случае обычно теряется из вида такой важный показатель испытаний, как фактор критичности условий возникновения взрыва, позволяющий определить максимум чувствительности ВВ

к данному виду воздействия. Критические показатели инициирования ВВ можно установить только при вариации большинства определяющих параметров внешнего воздействия и состояний испытываемого образца. Однако строгое соблюдение принципа вариативности параметров испытаний неизбежно приводит к усложнению исследовательских работ и увеличению трудозатрат.

Ниже рассматриваются достоинства и недостатки некоторых из существующих стандартных и лабораторных методов испытаний ВВ на чувствительность к удару и вносятся предложения по их улучшению на основе последних теоретических и экспериментальных результатов исследований по поведению зарядов твёрдых ВВ при ударе на копре.

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ВВ

Метод критических давлений (МКД) для испытаний ВВ на чувствительность к удару был разработан в начале 1960-х годов в ИХФ РАН группой сотрудников под руководством Л.Г. Болховитинова, Г.Т. Афанасьева и В.К. Боболева [5]. Ранее для характеристики чувствительности ВВ использовалась процентная оценка числа взры-

вов при ударах с фиксированными энергиями по зарядам постоянной массы (ГОСТ 4545-48). С введением МКД сформировался новый методологический подход к исследованиям чувствительности ВВ, основанный на глубоком понимании физико-механических процессов при ударе и строго обоснованных количественных данных о критических показателях чувствительности ВВ. Поясним его суть на примере испытаний на чувствительность к удару зарядов из ультрадисперсного перхлората аммония (УДП) с размером частиц 0.8–1.4 мкм. Учитывая тот факт, что критические параметры возбуждения взрыва присущи всем ВВ, то полученные в опытах с зарядами УДП данные об особенностях их поведения при ударе полностью применимы для формирования четких представлений об основах механической чувствительности ВВ с произвольной структурой и направлениях поиска критических условий их инициирования.

При определении чувствительности ВВ по методу критических давлений используются спрессованные под давлением 0.3–0.5 ГПа (в зависимости от прессуемости исследуемого вещества) дискообразные заряды диаметром $D = 2R$ и толщиной $h_0 < D$. Обычно изготавливают заряды с $D = 10$ мм и $0.1 \leq h_0 \leq 1.0$ мм. Для осциллографической записи давлений холостого и снаряженного ударов применяются проволоочные тензодатчики, а регистрация момента воспламенения или взрыва заряда ВВ осуществляется с помощью фотоэлектрических элементов.

В работах [5–7] показано, что поведение практически всех твердых ВВ, включая всевозможные смесевые составы, при ударе приблизительно одинаково: с начала опыта в течение нескольких десятков микросекунд тонкий заряд сжимается упруго и давление возрастает, как при холостом ударе. Затем при достижении некоторого давления P_0 начинается кратковременная (~ 1 мкс) пластическая деформация заряда при слабовозрастающем давлении $P(t)$, которая сменяется развитым пластическим течением и/или прочностным разрушением заряда, сопровождающимся резким (за время $t_f \approx 10$ –30 мкс) спадом давления. Именно во время прочностных разрушений зарядов фотоэлементы фиксируют вспышки взрыва.

Спад давления на осциллограмме удара сопровождается высокоскоростным (до 0.5 км/с) разлетом фрагментов разрушения заряда или раскаленных продуктов взрыва в случае инициирования взрывной реакции в радиальном потоке вещества. Если отложить в координатах P_0 – h_0 значения давления разрушений, снятые при фиксированной энергии удара $E_0 = MgH$ (H – высота сбрасывания груза массой M на заряд ВВ), то нетрудно установить гиперболический вид полученной зависимости, которая хорошо описывает состояния пре-

дельных нагрузок при сжатии тонких пластических прослоек [5–8]:

$$P_0 = \sigma \left(1 + D/3^{1.5} h_0 \right), \quad (1)$$

где σ – предел прочности образца ВВ на сжатие. Анализ экспериментальной кривой $P_0(h_0)$ показывает, что взрывы при малых толщинах h_0 фиксируются всегда в момент разрушения заряда, тогда как при больших h_0 отказы чередуются со взрывами, а последние возникают только при повторных, т.е. следующих за первым, разрушениях заряда. Причем заряды большой толщины h_b (в несколько мм) взорвать практически невозможно, поскольку энергия удара последовательно растрачивается на множестве слабых разрушений.

Для данного ВВ четкую границу по оси h_0 между регулярными и спорадически возникающими взрывами удастся провести только при нескольких параллельно выполненных экспериментах. Но даже и в этом случае граничное значение h_0 , получившее название критической толщины заряда ($h_{кр}$), определяется по подсчету количества опытов с равным числом взрывов и, условно говоря, отказов, т.е. по 50%-ной частоте полноценных взрывов. Соответствующее критической толщине давление на прочностной кривой $P_0(h_0)$ называется критическим ($P_{кр}$). При однократном проведении опыта с зарядами ВВ погрешность определения $h_{кр}$ и $P_{кр}$ достаточно высока (15–20%), но при нескольких повторениях эксперимента она снижается до 5–10%. Поскольку тонкие и утолщенные заряды ВВ прессуются неодинаково, ошибка определения величины их прочности σ , значение которой усредняется по результатам расчетов по формуле (1), представляется сравнительно высокой: 15–20%.

Физически величина $P_{кр}$ определяет давление, создаваемое ударом в заряде ВВ, время разрушения которого, t_f , равно периоду индукции теплового взрыва, t_i , инициированного протеканием диссипативных процессов (пластическое течение, фрикционный разогрев и другие) в горячих точках быстро движущейся среды. Энергетическим источником происхождения взрыва является тепло, в которое трансформируется значительная часть упругой энергии

$$E_{кр} = P_{кр}^2 S^2 / 2k, \quad S = \pi R^2, \quad (2)$$

запасаемой в копровой системе нагружения в начальной стадии удара (k – механическая жесткость копра). Обобщая полученный результат, констатируем, что при всех $E_0 \geq E_{кр}$ прочностное разрушение ВВ запускает процессы сброса энергии из копровой системы нагружения в заряд, ее расходования на движение и разогрев продуктов разрушения и инициирование взрыва. Энергия удара E_0 также определяет максимальную толщину

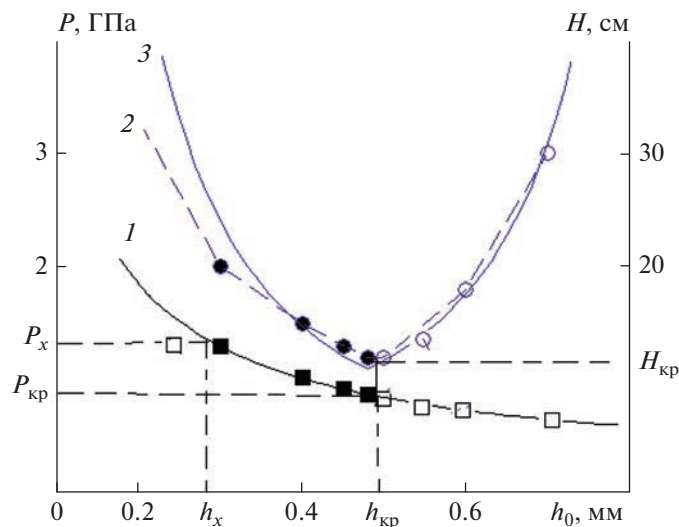


Рис. 1. Зависимость параметров удара от толщины зарядов УДП: 1 – давление $P(h_0)$, 2 – высота сбрасывания груза $H(h_0)$, 3 – расчет значений давления и энергии по формулам (1), (4). Точки – эксперимент.

ну заряда (h_x), который невозможно разрушить ударом (“сверхтонкий” заряд), и соответствующее ей давление холостого удара (P_x):

$$h_x = D \left[3^{1.5} (P_x/\sigma - 1) \right]^{-1}, \quad P_x = S^{-1} (2E_0 k)^{1/2}. \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что при уменьшении E_0 снижается давление P_x и возрастает толщина заряда h_x . При ударе по зарядам толщиной $h_0 < h_x$ давление $P(t)$ изменяется по закону холостого опыта (синусоидально). Заряды толщиной $h_x < h_0 \leq h_{кр}$ взрываются регулярно, поскольку при их разрушении время $t_i \leq t_f$. Для зарядов толщиной $h_{кр} < h_0 < h_b$ справедливо условие $t_i > t_f$, и вероятность их взрывов (при повторных разрушениях) монотонно снижается до нуля по мере того как $h_0 \rightarrow h_b$. На рис. 1 приведена прочностная кривая 1 для зарядов УДП, снятая в экспериментах с $E_0 = 24.5$ Дж ($P_x = 1.32$ ГПа), на которой темными квадратами отмечены усредненные по трем параллельным опытам взрывы, а светлыми – их отсутствие при первом акте разрушения зарядов, а также штриховыми прямыми показано положение критической точки: $h_{кр} = 0.48$ мм, $P_{кр} = 0.88$ ГПа; здесь значения $\sigma = 175$ МПа, $h_x = 0.3$ мм. Отметим, что несомненным достоинством МКД является тот факт, что регистрируемые с его помощью критические параметры инициирования ВВ не зависят от энергии удара, лишь бы выполнялось условие прочности (1) при $h_0 > h_x$.

Развитием МКД в направлении отказа от сложного аппаратного инструментария, но не в ущерб значимости получаемых в эксперименте результатов, стала разработка лабораторного метода критических энергий (МКЭ), выполненная

автором с сотр. (А.А. Денисаевым, М.В. Лисановым и др.) в ИХФ РАН в 1970-х годах [7]. Как и в испытаниях по МКД методом КЭ испытываются на удар тонкие хорошо спрессованные (давление прессования 0.3–0.5 ГПа) заряды ВВ разной толщины h_0 , но по которым наносятся удары с варьируемой энергией E_0 . Регистрация взрыва или отказа проводится по наличию или отсутствию характерных для взрывных экспериментов аудиовизуальных эффектов. Основной недостаток органолептической процедуры регистрации взрыва–отказа компенсируется хорошо воспроизводимыми результатами многократно повторяемых опытов с ВВ (по 25 опытов с зарядом заданной толщины). Для этого в опытах с зарядами разной h_0 снимаются полные кривые частоты взрывов $f(H)$, из которых определяются значения их нижних, H_0 , и верхних, H_{100} , пределов чувствительности к удару и высоты H_{50} , при которой фиксируются 50% взрывов. Следует указать, что, применяя МКЭ, можно проводить испытания на чувствительность к удару пастообразных и вязкотекучих ВВ, что недоступно при использовании МКД.

На рис. 2 приведена кривая зависимости $f(H)$ с указанием ее характеристических точек, снятая в опытах с зарядами УДП толщиной $h_0 = 0.3$ мм с использованием прибора со свободным истечением вещества и с грузом массой $M = 10$ кг. Она имеет обычную для частотных экспериментов S-образную форму, что позволяет надежно (не хуже чем с 10%-ной точностью) определить высоту $H_{50} = 20$ см. После определения величины H_{50} из опытов с зарядами другой толщины строится кривая зависимости $H_{50}(h_0)$. По описанной процедуре получены кривые зависимостей $H_0(h_0)$ и

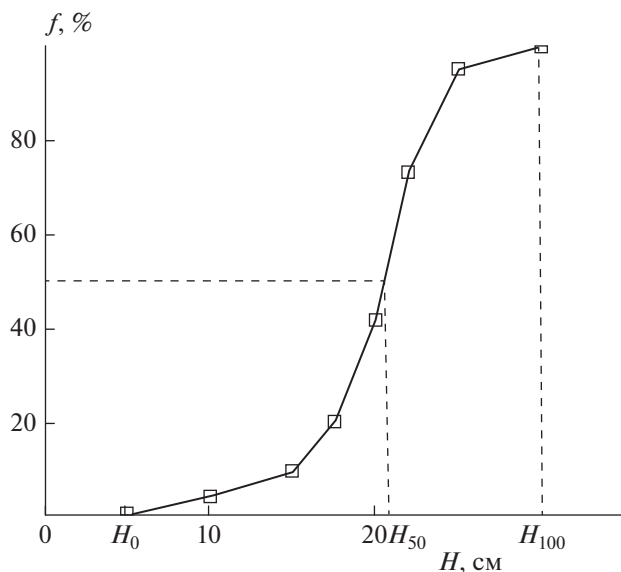


Рис. 2. Кривая частоты взрывов $f(H)$ для зарядов УДП с $h_0 = 0.3$ мм.

$H_{100}(h_0)$. На рис. 3 представлены все три указанные кривые. Они имеют характерную U-образную форму и минимальные значения при единой для них толщине заряда $h_0 = 0.48$ мм, которая полностью совпадает с критической толщиной зарядов УДП $h_{кр}$, найденной в опытах по МКД.

Совпадение критических толщин зарядов при инициировании ВВ в методически независимых экспериментах по МКЭ и МКД не является случайным. Оно свидетельствует о том, что показатель $h_{кр}$ (точнее, $h_{кр}/D$) является определяющей характеристикой чувствительности ВВ, по которой рассчитываются значимые для практики критические параметры механического инициирования — давление $P_{кр}$ и энергия $E_{кр}$. На рис. 1 наряду с кривой зависимости $P_0(h_0)$ штриховой кривой 2 приведена зависимость $H_{50}(h_0)$, в соответствии с которой находим значения $h_{кр} = 0.48$ мм, $H_{кр} = 11$ см и $E_{кр} = 10.8$ Дж.

Из анализа хода кривых 1 и 2 рис. 1 следуют выводы, подтвержденные тензометрическими экспериментами:

1) на левой ветви кривой 2 ($h_0 \leq h_{кр}$) черными точками отмечены взрывы, возникающие при первом акте разрушений зарядов, тогда как на ее правой ветви ($h_0 > h_{кр}$) взрывы, возникающие лишь при повторных разрушениях, отмечены светлыми точками;

2) наряду с $H_0(h_{кр})$ параметр $H_{50}(h_{кр}) = H_{кр}$ характеризует (на уровне 50%-ной частоты взрывов) наименьшую энергию удара, способного инициировать заряд ВВ. Действительно, из выражения (3) и расположения сходящихся к значению $H_{кр}$ ветвей

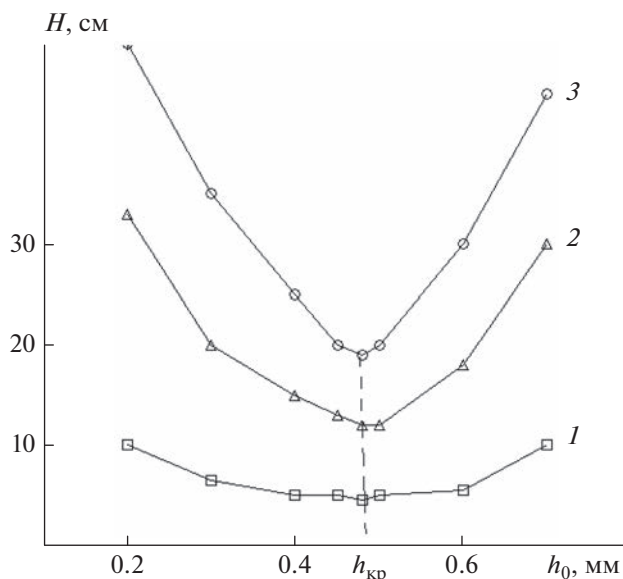


Рис. 3. Значения нижних (1) и верхних (3) пределов инициирования взрыва, а также точек с 50%-ной вероятностью возбуждения взрыва (2) на кривых частоты взрывов в зависимости от толщины зарядов УДП.

кривой 2 следует, что при снижении энергии удара E_0 одновременно расширяются зоны отказов слева ($h_x \rightarrow h_{кр}$) и справа ($h_b \rightarrow h_{кр}$) от $h_{кр}$. Поэтому при $E_0 \rightarrow E_{кр}$ имеем в пределе $h_0 = h_{кр}$ и $P_x = P_{кр}$;

3) расположение экспериментальных значений $P_{кр}$ и $E_{кр}$ на единой абсциссе $h_{кр}$ предусматривает аналитическую связь между ними не только в критических условиях инициирования, но и для всех параметров разрушений зарядов, P_0 и E_0 , найденных при заданной толщине h_0 . Она записывается в виде (2) или в общем виде как

$$E_0 = a P_0^2, \quad a = 5S^2/K = 14.0 \text{ Дж/ГПа}^2, \quad (4)$$

если положить экспериментальные характеристики испытаний равными $S = 0.785 \text{ см}^2$, $K = 0.22 \text{ ГН/м}$, а величины P_0 и E_0 выражать в ГПа и Дж соответственно. Сплошной линией 3 на рис. 1 показана построенная по формулам (1), (4) левая ($h_0 \leq h_{кр}$) ветвь зависимости $H_{50}(h_0)$, а ее правая ветвь представлена как зеркальное отражение левой. Отсюда следует, что кривые зависимости $H(h_0)$ можно приближенно рассматривать как параболические функции для всех значений h_0 , близких к $h_{кр}$.

О СТАНДАРТНЫХ МЕТОДАХ ИСПЫТАНИЙ

Согласно действующему ГОСТ 4545-88 испытания твердых ВВ на чувствительность к удару проводят по двум методам и в двух приборах: 1 и 2, называемых приборами с затрудненным и свободным истечением вещества соответственно [5].

Ударам подвергаются заряды постоянной массы $m = 50$ мг в приборе 1 и заряды с $m = 100$ мг в приборе 2. С помощью прибора 2 определяется нижний предел чувствительности, H_0 , т.е. проводятся испытания по типу, представленному выше как испытания по МКЭ. Полученные результаты для УДП приведены на рис. 3 (кривая 1). Из него видно, что заряд УДП толщиной 0.7 мм ($m = 100$ мг) взрывается при $H_0 = 16$ см, тогда как при толщине $h_{кр} = 0.48$ мм ($m = 70$ мг) величина нижнего предела составляет $H_0 = 7.5$ см. Отсюда следует, что в данном показательном примере чувствительность УДП, определенная по ГОСТ, оказалась бы существенно недооцененной. Так же обстоит дело и с оценками чувствительности других ВВ, включая оценки, полученные в экспериментах с прибором 1. В лабораторных опытах с этим прибором [7] установлено, что значение $h_{кр}$ зарядов тетрила, при котором частота их взрывов наиболее высока (до 100%), составляет 0.3 мм, тогда как рекомендуемые для испытаний по ГОСТ заряды тетрила должны иметь $h_{кр} = 0.4$ мм, при которой частота взрывов составляет не более 45%.

Заметим, что для получения достаточно корректной оценки чувствительности ВВ по МКЭ можно не снимать полную кривую частот взрывов, а ограничиться поиском минимального значения нижнего предела, варьируя толщину (массу) заряда. Таким способом определяется отрезок U-образной кривой с минимумом в точке $h_{кр}$, по которой находились объективные показатели чувствительности ВВ к удару — величина $E_{кр}$ и далее — $P_{кр}$.

Корректная оценка чувствительности ВВ по методу 1, согласно которому находится процент взрывов при ударе груза с высоты 25 см, представляется более простой. Определяются частоты взрывов в нескольких сериях опытов с зарядами различной массы (толщины) и выбирается наибольшая частота взрывов. Соответствующая ей толщина зарядов равна критической.

ВЫВОДЫ

1. Уточнены физические механизмы процессов возбуждения взрыва, положенные в основу создания лабораторных методов критических давлений и энергий для испытаний твердых ВВ на чувствительность к удару. Экспериментально показано существование минимально возможного значения энергии удара для возбуждения взрыва заряда ВВ, которое принято в качестве критического для энергии инициирования.

2. Установлены недостатки стандартных методов испытаний ВВ, недооценивающих уровень их чувствительностей к удару, и предложены способы модификации существующих методов для приведения их к уровню корректных оценок.

Настоящая работа была выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ “Процессы горения и взрыва” (регистрационный номер 122040500073-4) и имела бюджетное финансирование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назин Г.М., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 53.
2. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53.
3. Дубовик А.В. Хим. физика. 2020. Т. 40. № 8. С. 76.
4. Махов М.Н. Хим. физика. 2021. Т. 39. № 1. С. 23.
5. Афанасьев Г.Т., Боболев В.К. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. М.: Наука, 1968.
6. Дубовик А.В. // Горение и взрыв. 2021. Т. 14. № 3. С. 130; <https://doi.org/10.30826/CE21140312>
7. Дубовик А.В. Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011.
8. Качанов Л.М. Основы теории пластичности. М.: Наука, 1969.

КОНВЕРСИЯ ПРОДУКТОВ ГАЗИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ МЕТОДОМ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОЗДУХОМ

© 2023 г. В. М. Кислов^{1*}, Ю. Ю. Цветкова¹, Е. Н. Пилипенко¹,
М. А. Репина², М. В. Салганская¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

*E-mail: vmkislov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.07.2022;

после доработки 13.08.2022;

принята в печать 20.09.2022

Экспериментально исследованы различные способы получения горючего газа с низким содержанием смолы при газификации древесины в сверхадиабатических режимах: посредством добавления катализаторов к газифицируемому топливу, окислительной конверсии продуктов газификации древесины и совместного использования двух вышеуказанных способов. Установлено, что при конверсии продуктов каталитической газификации древесины возможно получение бессмольного горючего газа, который может быть использован в энергетике, но он непригоден для химического синтеза.

Ключевые слова: газификация, катализ, древесина, конверсия, бессмольный газ.

DOI: 10.31857/S0207401X2303007X, **EDN:** LYNAIU

ВВЕДЕНИЕ

Биомасса является перспективным источником получения энергии и химических продуктов вследствие ее возобновляемости, низкого содержания вредных веществ и климатической нейтральности. Вместе с тем в исходном виде древесина мало пригодна для использования в крупномасштабных энергетических устройствах и химической промышленности. Более перспективным способом использования биомассы является превращение ее в газообразные продукты, например, путем газификации или пиролиза [1–4].

Качество образующихся газообразных продуктов (состав, содержание примесей) зависит от вида и влажности биомассы, а также от выбранного метода и режимных факторов газификации. Тем не менее в образующихся продуктах газификации, наряду с газообразными соединениями (CO_2 , CO , H_2 , N_2), всегда присутствуют пары воды, а также органические продукты пиролиза твердых топлив (смолы). Использовать продукт-газ, содержащий значительное количество смол (до 500 г/м^3) [5], без его очистки можно только в топках паровых или водогрейных котлов, имеющих низкую энергетическую эффективность [6–9].

Одним из перспективных способов получения свободных от смол газообразных продуктов при термической переработке биомассы или других

топлив (в том числе отходов) является использование катализаторов [10–14]. Другой перспективный способ — конверсия методом парциального окисления газообразных [15, 16] и жидких углеводородов [17, 18], образующихся при термическом разложении различных органических топлив [19–21]. В качестве окислителя, как правило, используют воздух, кислород, водяной пар, а также паровоздушные или парокислородные смеси.

В литературе имеется большое количество различных работ, посвященных получению горючего бессмольного газа путем конверсии методом парциального окисления смол, образующихся при термическом разложении древесины. Приведены различные схемы осуществления конверсии, определены оптимальные температурные режимы и описаны особенности окисления и крекинга различных содержащихся в смолах отдельных компонентов [22–24]. Общим недостатком реализации подобных схем является необходимость использования дополнительных затрат энергии для поддержания достаточно высоких температур, необходимых для осуществления эффективного преобразования смол в горючие газообразные продукты. Вместе с тем термодинамические расчеты показывают возможность конверсии продуктов газификации древесины в бессмольный газ без дополнительных затрат энергии [25].

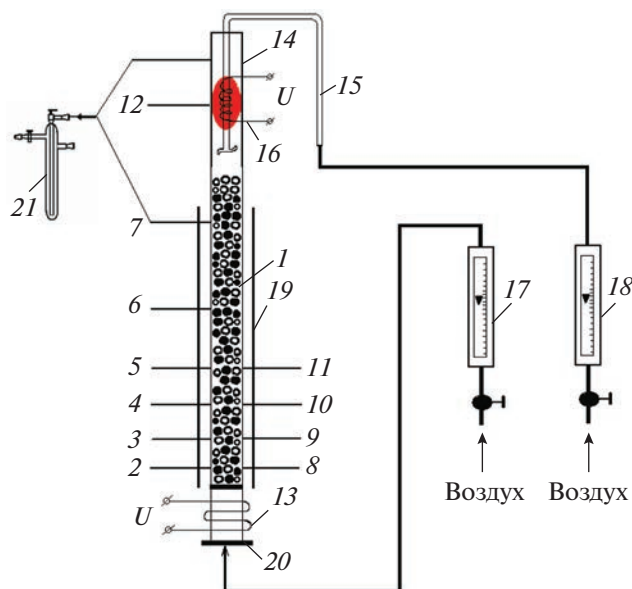


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – реактор, 2–12 – термопары, 13 – инициатор с нагревающей спиралью, 14 – конвертор продукт-газ, 15 – воздухопровод конвертора, 16 – электроспираль воспламенения продуктов газификации, 17, 18 – расходомеры, 19 – теплоотражающий экран, 20 – нижний фланец, 21 – ампула для отбора проб.

Наши эксперименты [25–27] показали, что, несмотря на значительное (примерно в 10 раз) снижение содержания смолы в газообразных продуктах, без использования дополнительных источников энергии ни один из этих способов взятый в отдельности не позволяет получить газообразные продукты с содержанием смолы менее 0.1 об.%. В связи с этим для получения бессмольного горючего газа представляется целесообразным использовать комбинацию указанных методов. Цель настоящей работы – исследование способов получения бессмольного газа путем окислительной конверсии продуктов газификации древесины без добавок и древесины, пропитанной катализатором (K_2CO_3).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в кварцевом реакторе периодического действия, принципиальная схема которого показана на рис. 1. В реактор загружали сухие кубики сосновой древесины с длиной ребра 5–10 мм в одних экспериментах в исходном виде (без добавок), в других – с катализатором K_2CO_3 , внесенным в древесину путем пропитки с последующей сушкой.

Конверсию продуктов газификации исследуемых образцов проводили методом парциального окисления. В качестве окислителя использовали

воздух. Конвертором служила верхняя часть кварцевой трубы газификатора, для чего туда подавали необходимое количество воздуха. В ходе эксперимента с помощью хромель-алюмелевых термопар регистрировали профили температур в пяти сечениях реактора и измеряли температуру в конверторе, отбирали пробы газообразных продуктов из реактора и конвертора, измеряли расходы воздуха в реактор и конвертор. Расход подаваемого воздуха в реактор был постоянным и составлял 0.24 л/с, расход воздуха в конвертор варьировали от 0.30 до 0.65 л/с. После эксперимента твердые продукты сгорания выгружали, взвешивали и определяли содержание в них недогоревшего углерода путем прокаливании. Более подробно методика проведения экспериментов по газификации твердых топлив в режиме фильтрационного горения описана в работе [28], методика пропитки катализатором и определение содержания K_2CO_3 в древесине представлены в работе [25].

В ходе эксперимента расходы воздуха в газификатор и конвертор контролировали с точностью до 0.01 л/с с помощью электронных расходомеров Mass-View модели MV-306. Показания стандартных хромель-алюмелевых термопар (ГОСТ 3044–84) регистрировали с помощью АЦП и компьютера. Пробы исходных продуктов газификации и продуктов конверсии одновременно отбирали в специальные пробоотборники, и после эксперимента состав отобранных проб анализировали с помощью газового хроматографа Кристалл-5000. Относительная погрешность определения концентраций газов составляла не более 2%.

Определение содержания пиролизных смол, как в продуктах газификации, так и продуктах конверсии, непосредственно в процессе эксперимента затруднительно. Результаты предыдущих работ [25, 29] показали, что для точного определения содержания смол в продуктах газификации их следует полностью осадить и разделить полученные жидкие продукты пиролиза на отстойные смолы и водный раствор. Чем больше смолы будет осаждено, тем полученный результат будет точнее. Стадия конверсии в этом случае становится невозможна.

Остаточное содержание смол в продуктах конверсии невелико. После их охлаждения значительная часть оставшихся в них жидких компонентов (смол и воды) продуктов оседает на стенках соединительных трубок и пробоотборников, что существенно искажает полученный результат. Более надежным способом определения среднего количество смол и их элементного состава является расчет материального баланса процесса, составленного на основе полученных экспериментальных данных.

При составлении материального баланса используются результаты анализа влажности и эле-

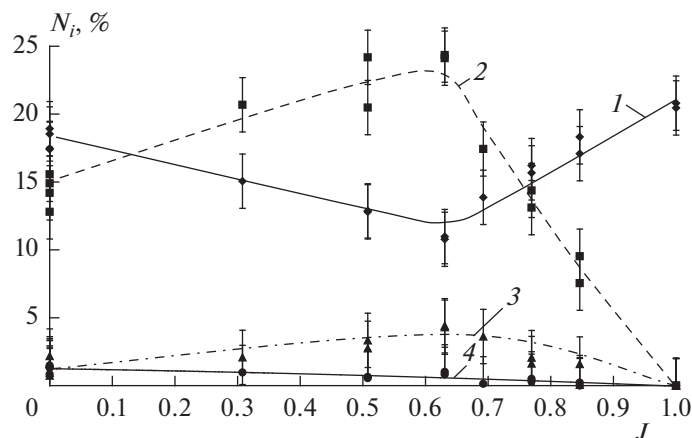
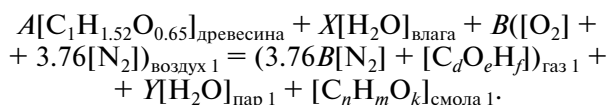
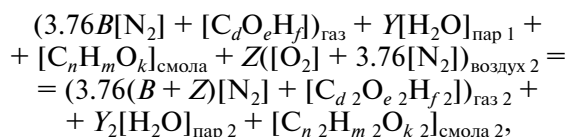


Рис. 2. Зависимость содержания газообразных соединений, образующихся при конверсии продуктов некаталитической газификации древесины (об.%), от коэффициента избытка воздуха: 1 – CO_2 , 2 – CO , 3 – H_2 , 4 – CH_4 .

ментного состава сухой древесины и образующейся из нее смолы, а также данные, полученные в ходе эксперимента: массовая скорость газификации, расходы воздуха в газификатор и конвертор, выход и состав газообразных компонентов (на каждой из стадий). Считается, что поступающий с воздухом азот в реакциях не участвует. Схематично материальный баланс газификации записывали следующим образом:



Схему материального баланса конверсии выражали в виде



где A, X, B, Y, Z, Y_2 – стехиометрические коэффициенты брутто-реакции конверсии; $d, e, f, n, m, k, d2, e2, n2, m2, k2$ – стехиометрические индексы брутто-формул компонентов конверсии.

Составляли поэлементные уравнения баланса углерода, водорода, кислорода и азота, входящих в реактор в виде древесины и воздуха, и выходящих из него в виде газообразных продуктов, смолы и воды. Массовый суммарный выход жидких продуктов (смолы и воды) рассчитывали из баланса компонентов по разности; определение содержания в них смолы и воды проводили исходя из известного их состава. Содержание компонентов в газообразных продуктах определяли по данным газового анализа.

Согласно результатам, представленным в работах [25, 29], расхождение между результатами расчета выхода смол при газификации различных твердых топлив и экспериментальными данными

их прямого определения не превышает 10%. Результаты расчета материального баланса данных экспериментов также подтверждают эти оценки.

В качестве основного параметра, управляющего конверсией, использовали количество воздуха, подаваемого в конвертор. Под коэффициентом избытка воздуха, подаваемого для конверсии, понимается безразмерный параметр J , рассчитываемый как отношение расхода воздуха, подаваемого в конвертор, к расходу воздуха, необходимому для полного сгорания продуктов газификации. Для исходных продуктов газификации $J = 0$, при их полном сгорании $J = 1$. Степень конверсии смол определяли как отношение массы смолы, конвертируемой в газообразные продукты, к массе смолы, поступающей в конвертор с продуктами газификации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При конверсии продуктов некаталитической газификации древесины максимальная концентрация горючих компонентов (CO и H_2) достигается при коэффициенте $J = 0.63$ (рис. 2). Теплота сгорания газообразных продуктов увеличивается от 2.5 МДж/м^3 ($J = 0$) до 4.2 МДж/м^3 ($J = 0.63$). Максимальная степень конверсии смол при $J = 0.63$ составляет примерно 85%, а общий энергетический КПД газификации по газообразным продуктам – до 60%.

В процессе конверсии меняется не только состав и объем газообразных продуктов, но и содержание в них смолы и паров воды. Полные сведения о выходе образующихся при конверсии продуктов определены из расчетов материальных балансов процессов газификации и конверсии. На рис. 3 представлены зависимости количества образующихся в единицу времени продуктов конверсии: CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , смолы (в пересчете

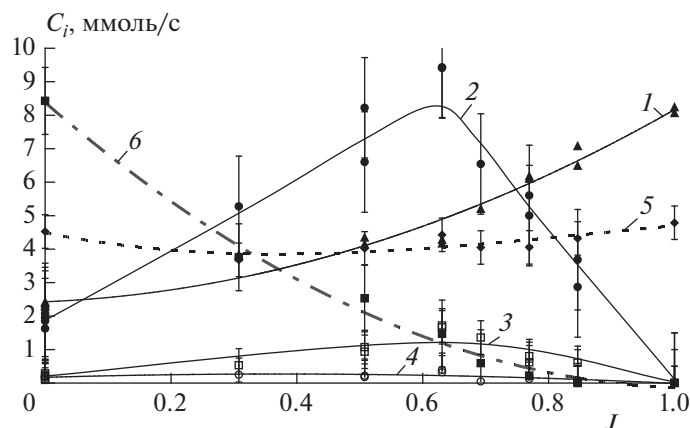


Рис. 3. Выход веществ, образующихся при конверсии продуктов некаталитической газификации древесины (C_i , ммоль/с), при различных расходах подаваемого в конвертор воздуха: 1 — CO_2 , 2 — CO , 3 — H_2 , 4 — CH_4 , 5 — H_2O , 6 — смола.

на условную брутто-формулу $\text{C}_1\text{H}_{1.2}\text{O}_{0.3}$) и H_2O при различном расходе подаваемого в конвертор воздуха. Подача в конвертор воздуха до значений коэффициента избытка воздуха, соответствующих $J = 0.63$, приводит к окислению значительного количества смолы (примерно 85%), увеличению выхода CO_2 и значительному росту выхода CO (рис. 3). Выход H_2 также несколько увеличивается. При большем расходе воздуха содержание смолы в аэрозоле уже невелико, поэтому наряду с окислением смолы также начинается окисление газообразных продуктов, что приводит к резкому снижению выхода CO и H_2 и увеличению выхода CO_2 и H_2O .

Добавка катализатора существенно влияет на состав образующихся продуктов. Ранее [25] было показано, что газификация древесины, пропитанной K_2CO_3 , приводит к изменению состава газообразных продуктов: с увеличением содержания карбоната калия концентрация диоксида углерода и водорода растет, а монооксида углерода — снижается. Выход газообразных продуктов при этом увеличивается примерно на 30%, а выход смол значительно снижается. При газификации древесины с содержанием K_2CO_3 5% и выше твердые продукты сгорания, состоящие из золы и карбоната калия, начинают вспениваться, затрудняя доступ окислителя к частицам древесного угля, т.е. при увеличении содержания в древесине K_2CO_3 наблюдается рост доли недогоревшего углерода в твердых продуктах сгорания.

В работе [25] использовалась экспериментальная установка со смолоотделителем, при работе которой в реакторе поддерживали избыточное давление (~ 0.5 атм). Снижение в реакторе давления на 0.5 атм при каталитической газификации наших экспериментах привело к заметному изменению состава газообразных продуктов. Ранее

при некаталитической газификации древесины, торфа, угля и других твердых топлив изменение давления на 0.5 атм практически не влияло на состав газообразных продуктов [29]. Сопоставление полученных нами в данной работе характеристик газификации и приведенных в работе [25] представлено на рис. 4 и в табл. 1. При каталитической газификации при атмосферном давлении выход газообразных продуктов ниже, а содержание в них горючих компонентов (CO и H_2) выше, чем при повышенном давлении. Выход смол в обоих случаях примерно одинаков, а содержание углерода в твердых продуктах сгорания при газификации при атмосферном давлении примерно на 20% выше, чем при повышенном давлении.

Ранее экспериментально установлено, что состав полученной смолы как при газификации древесины без катализатора, так и при использовании K_2CO_3 практически одинаков и (в пересчете на сухую массу) составляет: $\text{C} = 67.0\text{--}67.5$, $\text{H} = 6.8\text{--}7.8$, $\text{O} = 24.7\text{--}26.2$ мас.% [25]. В данных экспериментах состав и выход образующейся смолы, рассчитанный из материального баланса газификации древесины, близок к результатам, полученным в работе [25], и соответствует приведенной ранее брутто-формуле смолы — $\text{C}_1\text{H}_{1.2}\text{O}_{0.3}$.

Конверсию продуктов каталитической газификации древесины проводили аналогично конверсии продуктов некаталитической газификации древесины. Перед началом каждого эксперимента по приведенным в табл. 1 данным были рассчитаны диапазоны расходов воздуха, необходимых для частичного окисления и полного сгорания смолы, содержащейся в газообразных продуктах. На начальном этапе эксперимента расход подаваемого воздуха в конвертор был минимально необходим, а затем его постепенно увеличивали до полного

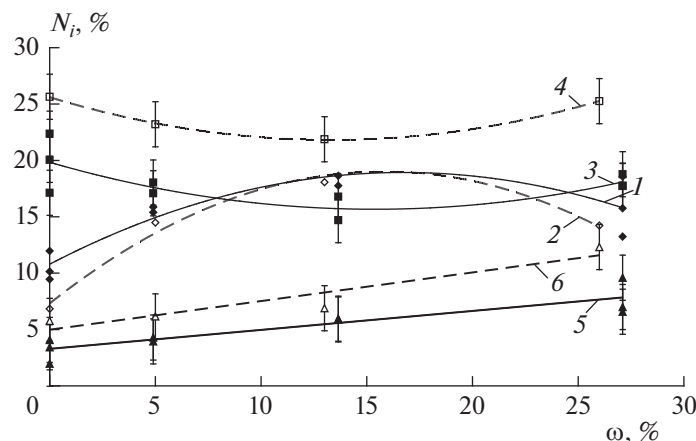


Рис. 4. Состав газообразных продуктов газификации пропитанной катализатором древесины в зависимости от содержания в ней K₂CO₃ (ω, %): 1 и 2 — CO₂, 3 и 4 — CO, 5 и 6 — H₂; сплошные линии — p = 1 атм, пунктирные — p = 1.5 атм.

исчезновения следов смол в газообразных продуктах.

Во всех экспериментах с конверсией продуктов каталитической газификации древесины расход подаваемого для конверсии воздуха, при котором в продуктах конверсии исчезали следы смолы, был выше, чем расход воздуха, необходимый для полного сжигания содержащихся в газообразных продуктах смол, и примерно соответствовал коэффициенту избытка воздуха $J = 0.50$.

Для достижения высокой теплоты сгорания газообразных продуктов конверсии необходимо обеспечить достаточно высокие температуры (от 700 °C и выше) и строго определенное соотношение поступающих потоков окислителя на стадиях конверсии и газификации. При газификации древесины, пропитанной K₂CO₃, содержание смол в продукт-газе ниже, чем при некаталитической газификации (см. табл. 1), поэтому тепла, выделяющегося при их окислении, оказывается недостаточно для нагрева и воспламенения реакционной смеси, и возникновения самоподдерживающегося

процесса конверсии. Следует также учитывать отсутствие теплоизоляции конвертора, которое обуславливает высокий уровень потерь тепла через боковую стенку, поэтому на осуществление процесса требуется повышенный расход энергии.

Для повышения температуры необходимо подавать в конвертор повышенный расход воздуха для окисления не только смолы, но и частично газообразных горючих компонентов продукт-газа. При конверсии продуктов каталитической газификации в первую очередь (наряду со смолой) окисляется содержащийся в них водород (рис. 5). Содержание CO при этом также снижается.

Таким образом, при конверсии продуктов каталитической газификации древесины можно получить низкокалорийный бессмольный горючий газ с теплотой сгорания примерно 2.2–2.5 МДж/м³, в котором из горючих газов имеется один CO. Подобный газ можно использовать только для получения энергии, а для использования в химической промышленности он непригоден.

Таблица 1. Характеристики газификации древесины, пропитанной K₂CO₃, при атмосферном (p = 1 атм) и повышенном (p = 1.5 атм) давлении

Содержание K ₂ CO ₃ , мас. %	Параметры					
	выход газа, м ³ /кг древесины		выход смол, мас. %		недогоревший углерод, мас. %	
	p = 1.5 атм [17]	p = 1 атм	p = 1.5 атм [17]	p = 1 атм (расчет)	p = 1.5 атм [17]	p = 1 атм
0	1.35	1.26	42.3	42.3	0	0
5	1.64	1.50	20.4	20.0–22.3	2.3	2.7
13	1.74	1.54	10.1	9.30–10.7	6.4	8.0
26.5	1.78	1.56	2.9	2.50–4.7	12.6	15.7

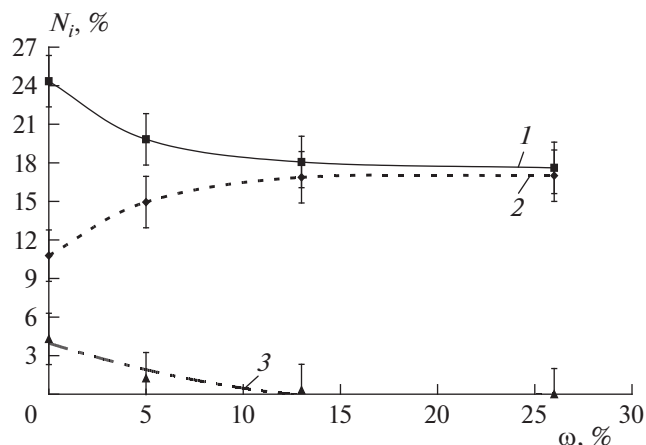


Рис. 5. Состав газообразных продуктов, образующихся при конверсии продуктов каталитической газификации древесины, пропитанной K_2CO_3 (ω , %): 1 – CO; 2 – CO_2 ; 3 – H_2 .

ВЫВОДЫ

1. Исследована некаталитическая и каталитическая конверсия предварительно перемешанных продуктов газификации сосновой древесины и воздуха в спутном потоке.

2. Установлено, что конверсия продуктов некаталитической газификации древесины, содержащих газообразные продукты с теплотой сгорания примерно 2.5 МДж/м^3 с высоким содержанием смол (более 0.3 кг/м^3), позволяет за счет энергии парциального окисления смол эффективно преобразовать в горючий газ $\sim 85\%$ смол и увеличить теплоту сгорания газообразных продуктов до 4.2 МДж/м^3 .

3. Добавка к древесине до 26.5% K_2CO_3 в качестве катализатора существенно снижает температуру и меняет состав продуктов газификации: выход смолы снижается примерно на 90% , выход газообразных продуктов увеличивается и меняется их состав (содержание CO несколько снижается, H_2 – линейно увеличивается), а в твердых продуктах сгорания появляется недогоревший углерод. Теплота сгорания газообразных продуктов при этом практически не меняется. Процесс чувствителен к изменению давления: увеличение давления примерно на 0.5 атм (50 кПа) приводит к увеличению выхода газообразных продуктов и снижению содержания в них горючих компонентов.

4. Воздушная конверсия продуктов каталитической газификации древесины с содержанием смолы 0.125 кг/м^3 и менее показала, что энергии парциального окисления смол недостаточно для достижения температуры, обеспечивающей высокие скорости реакции конверсии, поэтому необходимо подавать избыточное количество воз-

духа, частично сжигая содержащиеся в газообразных продуктах H_2 (в первую очередь) и CO.

5. Поскольку практически единственным горючим компонентом в образующемся при конверсии низкокалорийном горючем газе ($2.2\text{--}2.5 \text{ МДж/м}^3$) является CO, то такой газ может быть использован только в энергетике, и абсолютно не пригоден для химического синтеза.

Исследование выполнено в рамках госзадания № 0089-2019-0018, номер государственной регистрации АААА-А19-119-022690098-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heidenreich S., Foscolo P.U. // Prog. Energy Combust. Sci. 2015. V. 46. P. 72; <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.06.002>
2. Sansaniwal S.K., Pal K., Rosen M.A., Tyagi S.K. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2017. V. 72. P. 363; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.038>
3. Watson J., Zhang Y., Si B., Chen W. T., Souza R. // Ibid. 2018. V. 83. P. 1; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.003>
4. Orihuela M.P., Espinoza L., Ripoll N., Chacartegui R., Toledo M. // Energy Convers. Manage. 2021. V. 233. P. 113901; <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.113901>
5. Кислов В.М., Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Салганский Е.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 27; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090053>
6. Woolcock P.J., Brown R.C. // Biomass Bioenergy. 2013. V. 52. P. 54; <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.036>
7. Asadullah M. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2014. V. 40. P. 118; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.132>
8. David E., Kopač J. // Renewable Energy. 2021. Т. 171. P. 1290; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.110>
9. Chen Y., Wang Y., Pezzola L., Mussi R., Bromberg L. et al. // Biomass Bioenergy. 2021. V. 149. P. 106085; <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106085>
10. Yu J., Guo Q., Gong Y. et al. // Fuel Process. Technol. 2021. V. 214. P. 106723; <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106723>
11. Xie Q., Kong S., Liu Y., Zeng H. // Bioresour. Technol. 2012. V. 110. P. 603; <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.028>
12. Ren J., Cao J.P., Zhao X.Y., Yang F.L., Wei X.Y. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2019. V. 116. P. 109426; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109426>
13. Ren J., Liu Y.L., Zhao X.Y., Cao J.P. // J. Energy Inst. 2020. V. 93. P. 1083. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.10.003>
14. Kan T., Strezov V., Evans T. et al. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2020. V. 134. P. 110305. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110305>

15. Салганский Е.А., Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Седов И.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 14; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2111008X>
16. Цветков М.В., Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 93; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22080143>
17. Podlesniy D., Zaichenko A., Tsvetkov M., Salganskaya M., Chub A., Salgansky E. // Fuel. 2021. V. 298. P. 120862; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120862>
18. Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Цветков М.В., Салганская М.В., Чуб А.В. // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 2. С. 245; <https://doi.org/10.1134/S0044461819020166>
19. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 58; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20080129>
20. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Медведев С.П. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 56; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21080136>
21. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 29; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120141>
22. Su Y., Luo Y., Chen Y., Wu W., Zhang Y. // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92. P. 1513. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.03.013>
23. Ahrenfeldt J., Egsgaard H., Stelte W., Thomsen T., Henriksen U.B. // Fuel. 2013. V. 112. P. 662; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.048>
24. Zhao S., Luo Y., Zhang Y., Long Y. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 112. P. 262; <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.016>
25. Кислов В.М., Салганский Е.А., Цветков М.В., Цветкова Ю.Ю. // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 5. С. 579.
26. Глазов С.В., Кислов В.М., Размыслов А.В., Салганская М.В. // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 7. С. 927; <https://doi.org/10.1134/S0044461819070156>
27. Кислов В.М., Глазов С.В., Салганская М.В., Пилипенко Е.Н., Цветкова Ю.Ю. // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 3. С. 363; <https://doi.org/10.31857/S0044461821030117>
28. Кислов В.М., Глазов С.В., Салганский Е.А., Колесникова Ю.Ю., Салганская М.В. // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 3. С. 72; <https://doi.org/10.15372/FGV20160310>
29. Salgansky E.A., Kislov V.M., Glazov S.V., Salganskaya M.V. // J. Combust. 2016. V. 2016. P. 9637082; <https://doi.org/10.1155/2016/9637082>

ПРОВЕРКА ВЫВОДОВ МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ МОДЕЛИ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ НА МАКРОСКОПИЧЕСКОМ УРОВНЕ

© 2023 г. Н. А. Кочетов^{1*}, Б. С. Сеплярский¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.2022;
после доработки 03.06.2022;
принята в печать 20.06.2022

В работе проведено сравнение скоростей горения двух фракций механически активированных смесей Ni + Al. Изучалось горение спрессованных образцов и образцов насыпной плотности. Основная цель работы состояла в экспериментальной проверке основных выводов микрогетерогенной модели безгазового горения на макроуровне на примере активированной смеси Ni + Al. Исследованы отнесительное удлинение, скорость горения образцов, макроструктура и фазовый состав продуктов синтеза. Скорость горения сохраняется при изменении плотности образцов и незначительно увеличивается при уменьшении размера композитных частиц. Установлено, что прессованные образцы при горении удлиняются сильнее образцов из насыпной плотности. Образцы, состоящие из крупных частиц, в процессе горения удлиняются сильнее, чем образцы, состоящие из более мелких частиц. Фазовый состав продуктов горения зависит от фракции композитных частиц и плотности образцов. Предложено объяснение наблюдаемых в работе закономерностей.

Ключевые слова: горение, механическая активация, интерметаллиды, смесь Ni + Al, фракции композитных частиц, микрогетерогенная модель, примесное газовыделение.

DOI: 10.31857/S0207401X23030081, EDN: LYJDCG

ВВЕДЕНИЕ

Ранее были опубликованы работы, в которых исследовалось горение гетерогенных систем [1–7]. В работах, посвященных исследованию горения систем Ti–Si [4–6] и Ni–Al [7], были сделаны выводы о том, что горение данных систем описывается микрогетерогенной (эстафетной) моделью безгазового горения [8]. В работах [6, 7] видеосъемка процесса горения велась через микроскоп с большим увеличением и с большой скоростью (несколько тысяч кадров в секунду). В работе [5] исследуемые образцы состояли из дисков, а в работе [7] — из композитных частиц, образующихся в процессе механической активации (МА) порошковой смеси [9–13].

В этих работах было показано, что время перехода фронта горения между структурными элементами образца (дисками или частицами) на порядок превышает время сгорания этих структурных элементов. Таким образом, в соответствии с выводами вышеупомянутых работ [4, 6, 7], при увеличении размера частиц (в нашем случае — композитных частиц) скорость горения образца должна возрастать, так как уменьшается число

переходов между частицами на единицу длины. В работе [5] с увеличением количества переходов между дисками уменьшалась скорость горения даже при толщине диска, значительно превышающей размер частиц. Когда на диски положили груз, создав давление, скорость горения возросла. В эксперименте из работы [7] с увеличением плотности образцов возрастала их скорость горения. Таким образом, согласно работам [5, 7], можно ожидать, что скорость горения прессованных образцов будет больше скорости горения образцов насыпной плотности. В работах [4, 6] увеличение скорости горения при росте размера частиц титана трактовали как доказательство проявления на макроуровне микрогетерогенного механизма горения.

Микрогетерогенный механизм горения должен проявиться наиболее отчетливо при горении образцов из механически активированных смесей (далее — МА-смесей) смесей, которые состоят не из нескольких компонентов с частицами разного размера, а из композитных частиц, состоящих из слоев исходных компонентов [9–13]. Для более полного соответствия наших экспериментов микрогетерогенной модели горения [8] в дан-

ной работе они проводились не с полидисперсной МА-смесью, а с отсеянными фракциями этой смеси. Исследовалось горение образцов различной плотности — прессованных и насыпной плотности. Изучались макроструктура и фазовый состав продуктов горения.

Цель работы — на примере МА-смеси Ni + Al экспериментально проверить основные выводы микрогетерогенной модели безгазового горения на макроуровне: увеличение скорости горения при увеличении размера композитных частиц и плотности образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления реакционных смесей использовали порошки алюминия марки АСД и никеля марки ПНЭ-1. Порошок АСД содержит 99.2 мас.% основного вещества (алюминия), средний размер его частиц ~10 мкм. Порошок ПНЭ-1 содержит не <99.5 мас.% основного вещества (никеля), средний размер его частиц — около 43 мкм.

Исходные порошки в весовых пропорциях, требуемых для получения стехиометрической смеси Ni + Al (Ni — 68.5 мас.%, Al — 31.5 мас.%), перемешивали сухим смешением в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей. Шихту активировали в планетарной мельнице АИР-0.015.00.00.000 РЭ.

Для активирования исходные вещества в заданных массовых соотношениях загружали в барабаны мельницы вместе с измельчающими телами. Шихта подвергалась обработке при соотношении масс шаров и материала, равном 15 : 1. Активирование в планетарной мельнице проводилось при следующих условиях: рабочий объем барабана — 250 см³, частота вращения водила — 548 мин⁻¹, центростремительное ускорение по оси барабана — 250 м/с², частота вращения барабанов — 1370 мин⁻¹. В эксперименте использовали набор стальных шаров в следующей пропорции: диаметром 5 мм — 19 мас.%, 8 мм — 29 мас.%, 10 мм — 52 мас.%. Масса исходной реакционной смеси, загружаемой в барабан, составляла 30 г. Механическая активация осуществлялась в воздушной атмосфере, продолжительность обработки составила 3 мин. Активирование проводили периодически по 1 мин с перерывом на 20 мин для предотвращения процесса дезактивации в связи с повышением температуры в барабанах мельницы. Для получения различных фракций полидисперсная активированная смесь Ni + Al рассеивалась на ситах.

Для исследования горения прессованных образцов цилиндрические образцы диаметром 10 мм получали методом двухстороннего холодного прессования. Для исследования горения образцов насыпной плотности смеси засыпали в кварцевые стаканчики внутренним диаметром 10 мм. Высота как прессованных образцов, так и засыпки в стаканчике составляла 15–16 мм. Масса прессованных образцов составляла 3.5 г, а относительная плотность — 53–56%. Масса насыпных образцов составляла 2.4 г, относительная плотность — 39–42%. Горение всех образцов инициировалось с верхнего торца через поджигающую таблетку состава Ti + 2В нагретой вольфрамовой спиралью, что обеспечивало стабильные условия зажигания. Процесс горения осуществлялся в инертной среде аргона при давлении 760 Торр. в камере постоянного давления. Видеозапись процесса велась на видеокамеру через смотровое стекло. При покадровом просмотре видеозаписей определяли скорость горения образцов. Для уменьшения погрешности измерений и исключения влияния краевых эффектов при определении скорости горения учитывалась только скорость горения центральной части образца. Измерения скорости горения, а также относительного удлинения образцов имели погрешность в пределах 10%.

Микроструктура частиц активированных смесей, а также излом продуктов горения исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Ultra Plus (Carl Zeiss, Germany). Распределение частиц активированной смеси по размеру внутри используемых в экспериментах фракций (40–125 и 315–500 мкм) определяли по стандартной методике на лазерном анализаторе размера частиц “Микросайзер-201С” (Россия). Погрешность измерений не превышала 1.2%.

Рентгенофазовый анализ активированных смесей и продуктов горения осуществляли на дифрактометре Дрон 3М производства НПП Буревестник (Россия) с использованием монохроматического $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом съемки 0.2° . Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ МА-смесей Ni + Al показал, что в процессе механической активации продолжительностью 3 мин формирования новых фаз не происходит. Сравнение рентгенограмм исходной и активированных смесей пока-

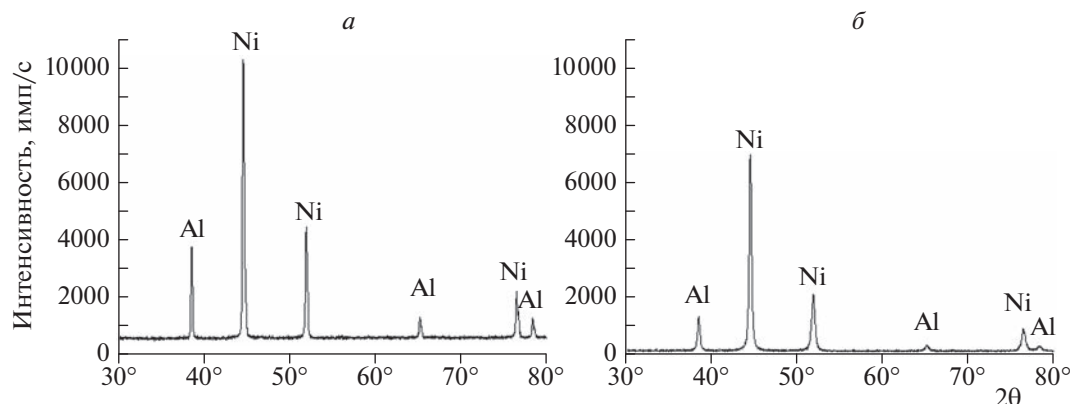


Рис. 1. Рентгенограммы смеси Ni + Al: а – исходной, б – активированной.

зывает, что ширина дифракционных рефлексов алюминия и никеля увеличивается, а отношение интенсивностей этих рефлексов к интенсивности фона после МА уменьшается (рис. 1). Этот факт свидетельствует об увеличении дефектности кристаллической структуры компонентов смесей.

В процессе механической активации из исходных частиц образуются композитные частицы, состоящие из слоев исходных компонентов и значительно превышающие их по размеру [9–15]. Размер некоторых композитных частиц превышал 500 мкм. Массовые доли различных фракций композитных частиц, полученные при рассеве на ситах, приведены в табл. 1. Для дальнейших экспериментов были выбраны фракции смеси с размерами частиц 40–125 и 315–500 мкм. Для расчетов за характерные размеры композитных частиц, d , принимались значения максимума распределения по размерам: $d = 66$ мкм для мелкодисперсного и $d = 322$ мкм для крупнодисперсного титана. Характерные размеры частиц в этих фракциях различались почти в 5 раз. Фотографии частиц каждой из фракций приведены на рис. 2. Видно, что композитные частицы как крупной, так и мелкой фракции имеют близкую к сферической форму.

Результаты измерений скорости горения и удлинения образцов после горения представлены в табл. 2. Приведены средние значения по результатам двух–трех экспериментов.

Видно, что образцы, состоящие из крупных частиц (фракция 315–500 мкм), в процессе горения удлиняются сильнее, чем образцы, состоящие из более мелких частиц (фракция 40–125 мкм), см. табл. 2. Во всех случаях прессованные образцы удлиняются сильнее образцов насыпной плотности. Увеличение длины образцов происходит вследствие выделения в процессе горения при-

месных газов. Предыдущие работы показали [16, 19], что удлинение образцов происходит за фронтом горения. В случае прессованных образцов отвод примесных газов более затруднен по сравнению с образцами насыпной плотности. Это приводит к большему удлинению образцов в процессе горения.

Ранее было показано, что в процессе МА содержание примесных газов в порошковой смеси возрастает [14, 18, 19], исходные частицы “намазываются” друг на друга, формируя композитные частицы. Можно предположить, что более крупные композитные частицы, состоящие из большего количества слоев исходных компонентов, образовались в результате большего количества столкновений исходных частиц в процессе МА, чем более мелкие частицы. Соответственно, крупные частицы будут содержать больше при-

Таблица 1. Распределение по размеру механически активированных композитных частиц Ni + Al (данные получены путем отсева на ситах)

Размер частиц, мкм	Содержание частиц в полидисперсной смеси, мас. %
>500	0.81239
315–500	1.37801
250–315	3.33273
160–250	4.91869
125–160	7.7163
80–125	12.15532
71–80	17.16274
63–71	30.04866
50–63	3.47691
25–50	17.63409
<25	1.36415

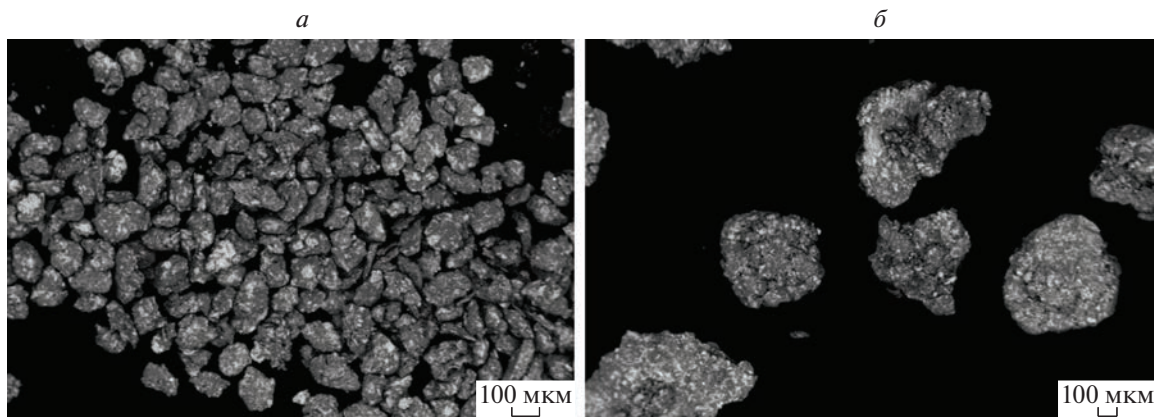


Рис. 2. Фотографии композитных частиц МА-смеси Ni + Al: а – фракция 40–125 мкм, б – 315–500 мкм.

месных газов, что и приводит к большему удлинению образцов из крупных частиц в процессе горения.

Скорость горения образцов, состоящих из более мелких композитных частиц Ni + Al, незначительно превышает скорость горения образцов из более крупных частиц (см. табл. 2). Этот результат относится как к прессованным образцам, так и к образцам насыпной плотности. Скорость горения при изменении плотности образцов практически не изменялась (табл. 2). Следовательно, проведенные эксперименты показали, что ожидаемого проявления микрогетерогенной модели безгазового горения (увеличения скорости горения при увеличении размера композитных частиц и плотности образцов) на макроуровне обнаружено не было.

Фотографии образцов продуктов горения представлены на рис. 3, 4. Видно, что во всех случаях (для прессованных и насыпных образцов, состоящих как из крупных, так и из мелких частиц) композитные частицы в продуктах горения сохраняют свою индивидуальность. При этом не-

обходимо отметить, что сгоревшие образцы из более мелкой фракции частиц оказались более прочными по сравнению с образцами из более крупных частиц. Вероятно, большее удлинение при горении образцов из крупных частиц приводит к меньшей прочности продуктов горения. Другой причиной большей прочности является частичное спекание между собой композитных частиц (рис. 5, 6). Как известно, скорость спекания более мелких частиц гораздо выше, чем крупных [20].

Продольный разрез продуктов горения прессованных образцов из крупных частиц приводил к разрушению образца на несколько частей из-за небольшой прочности. Большая прочность сгоревших образцов из мелких частиц позволила получить разрез продуктов без разрушения образца (рис. 5).

Излом продуктов горения образца, спрессованного из мелких частиц (40–125 мкм), исследовался по методу СЭМ (рис. 6). Композитные частицы сохранили свою индивидуальность в продуктах горения, однако оплавившись и спеклись

Таблица 2. Скорость горения и относительное удлинение прессованных образцов и образцов насыпной плотности из разных фракций МА-смеси Ni + Al

Образцы	Фракция композитных частиц, мкм	Скорость горения, см/с	Относительное удлинение образца, %
Прессованные	40–125	0.78	13
	315–500	0.68	24
Насыпной плотности	40–125	0.81	1.5
	315–500	0.65	7

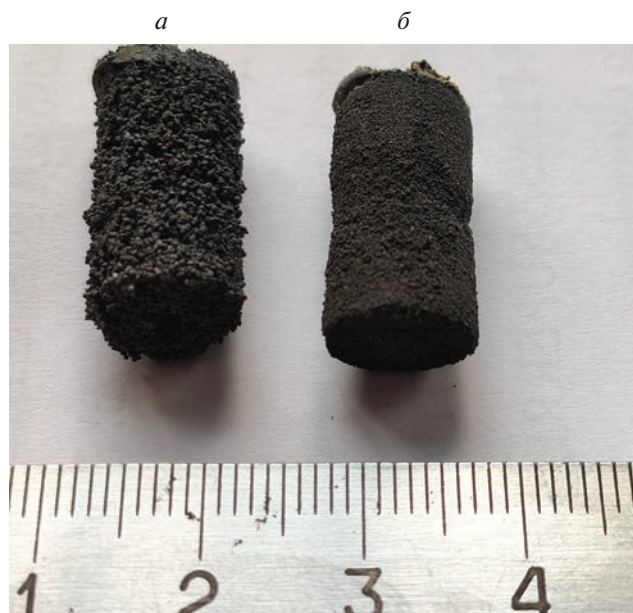


Рис. 3. Фотографии продуктов горения образцов, спрессованных из МА-смеси: *а* — фракция 315–500 мкм, *б* — 40–125 мкм.



Рис. 4. Фотографии продуктов горения образцов насыпной плотности из МА-смеси: *а* — фракция 315–500 мкм, *б* — 40–125 мкм.

между собой. Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения всех образцов (спрессованных и насыпной плотности из фракций с размером частиц 40–125 и 315–500 мкм) представлены на рис. 7.

На рентгенограмме продуктов горения образца, спрессованного из крупных частиц (315–500 мкм), наблюдаются рефлексы единственной фазы — NiAl (рис. 7*а*). На рентгенограмме продуктов горения образца, спрессованного из мелких частиц (40–125 мкм), кроме рефлексов основной фазы NiAl присутствуют также следы фазы Ni_2Al_3 (рис. 7*б*).

На рентгенограмме продуктов горения образца насыпной плотности из крупных частиц (315–500 мкм) кроме рефлексов фазы NiAl наблюдаются рефлексы еще трех фаз: Ni_2Al_3 , Ni_3Al и Ni (рис. 7*в*). В случае продуктов горения образца насыпной плотности из мелких частиц (40–125 мкм) на рентгенограмме кроме рефлексов основной фазы NiAl присутствуют рефлексы четырех фаз: Ni_2Al_3 , Ni_3Al , Ni и NiAl_3 (рис. 7*г*). Таким образом, количество фаз в продуктах горения увеличивается при уменьшении размера композитных частиц и при переходе от спрессованных образцов к образцам насыпной плотности.

Более крупные композитные частицы, состоящие из большего количества агломерировавшихся исходных частиц, имеют более близкий к стехиометрическому состав по сравнению с более мелкими композитными частицами [7]. Это явля-

ется причиной присутствия дополнительной фазы Ni_2Al_3 в продуктах горения спрессованного образца из мелких частиц.



Рис. 5. Фотографии продольного разреза продуктов горения спрессованных образцов из МА-смеси: *а* — фракция 40–125 мкм, *б* — 315–500 мкм.

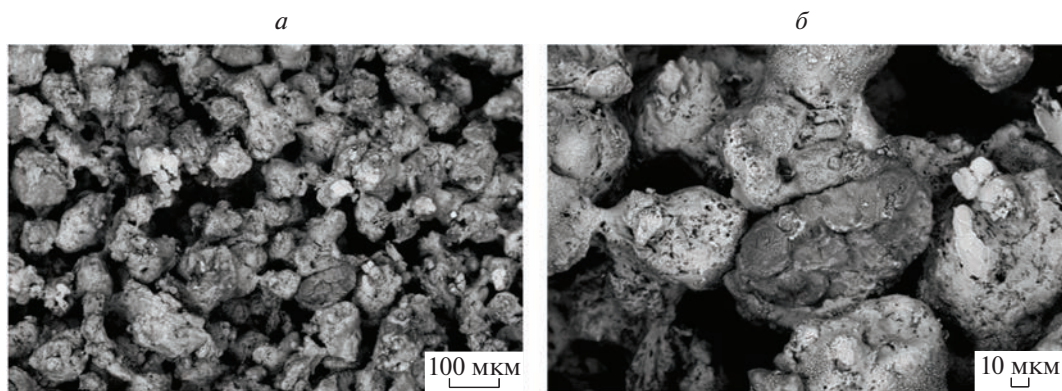


Рис. 6. Микрофотография продольного разреза продуктов горения прессованных образцов из МА-смеси: *а* – фракция 40–125 мкм, *б* – 315–500 мкм.

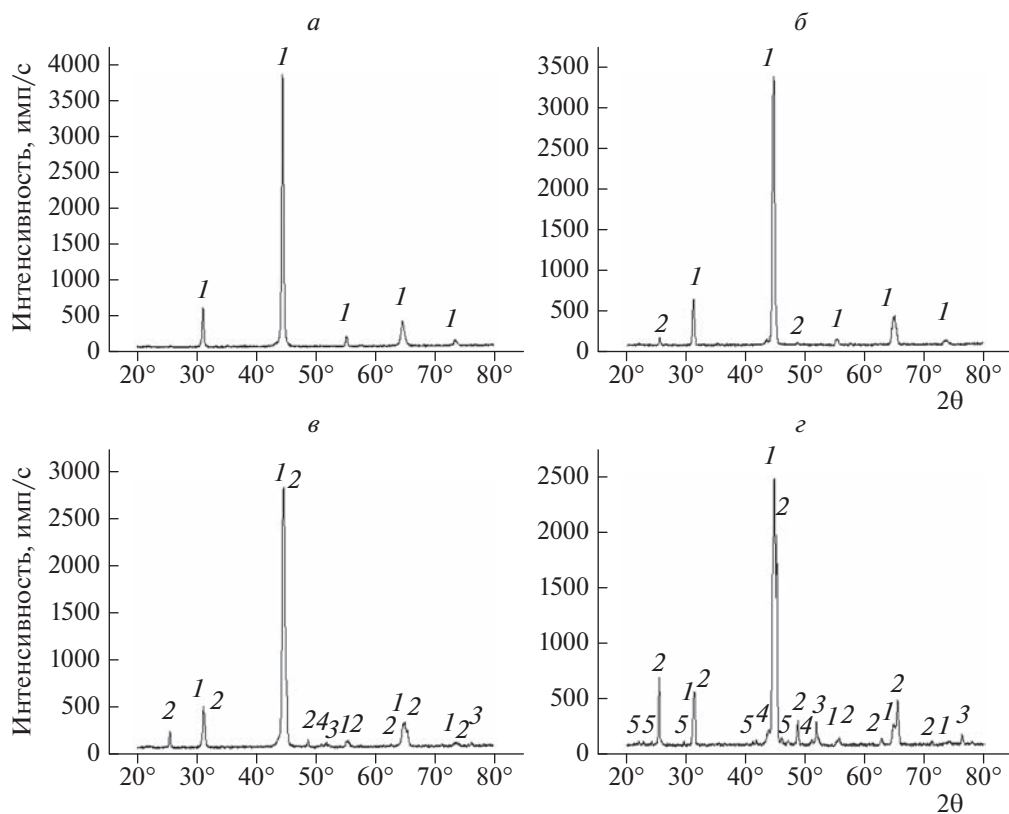


Рис. 7. Рентгенограммы продуктов горения МА-смесей Ni + Al: *а* – прессованный образец с частицами размером 315–500 мкм, *б* – прессованный образец с частицами размером 40–125 мкм, *в* – образец насыпной плотности с частицами размером 315–500 мкм, *г* – образец насыпной плотности с частицами размером 40–125 мкм. Цифрами обозначены рефлексы фаз: 1 – NiAl, 2 – Ni₂Al₃, 3 – Ni, 4 – Ni₃Al, 5 – NiAl₃.

ВЫВОДЫ

1. Образцы, состоящие из крупных частиц (фракция 315–500 мкм), в процессе горения удлиняются сильнее, чем образцы, состоящие из более мелких частиц (фракция 40–125 мкм). Прес-

сованные образцы удлиняются сильнее образцов насыпной плотности.

2. Скорость горения образцов, состоящих из более мелких частиц, незначительно (на 15% в случае прессованных образцов и на 25% в случае

образцов насыпной плотности) превышает скорость горения образцов из более крупных частиц. Скорость горения при изменении плотности образцов практически не изменялась.

3. Количество фаз в продуктах горения увеличивается при уменьшении размера композитных частиц и при переходе от прессованных образцов к образцам насыпной плотности.

4. Проверка закономерностей микрогетерогенной модели безгазового горения показала, что на макроуровне они не проявились. Следовательно, если целью работы было изучение макрокинетики процесса горения, то исследования на микроуровне можно не проводить и заключения, сделанные на их основе, не применять для объяснения закономерностей горения на макроуровне.

Авторы работы признательны И.Д. Ковалеву за рентгенофазовое исследование смесей и их продуктов синтеза, А.С. Шукину за получение фотографий композитных частиц и Н.И. Мухиной за получение фотографий излома продуктов горения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев А.Е., Вадченко С.Г., Шукин А.С. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 69; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010150>
2. Кришеник П.М., Костин С.В., Рогачев С.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 73; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030086>
3. Вадченко С.Г., Алымов М.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 22; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2203013X>
4. Рогачев А.С., Мукасян А.С. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 1. С. 66.
5. Вадченко С.Г. // Там же. 2002. Т. 38. № 1. С. 55.
6. Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Кочетов Н.А. и др. // Горение и плазмохимия. 2016. Т. 14. № 4. С. 294.
7. Рогачев А.С., Кочетов Н.А., Курбаткина В.В. и др. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 4. С. 61.
8. Рогачев А.С. // Там же. 2003. Т. 39. № 2. С. 38.
9. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // Там же. № 1. С. 51.
10. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // Там же. С. 60.
11. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 4. С. 29.
12. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 42; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010071>
13. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 39; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090058>
14. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 44; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18100059>
15. Рогачев А.С. // Успехи химии. 2019. № 9. С. 875; <https://doi.org/10.1070/RCR4884>
16. Katynina O.K., Rogachev A.S., Sytshev A.E., Umarov L.M. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2004. V. 13. № 3. P. 193.
17. Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 5. С. 69.
18. Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 4. P. 210; <https://doi.org/10.3103/S1061386216040105>
19. Vadchenko S.G. // Ibid. 2015. V. 24. № 2. P. 90; <https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
20. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 536.46

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ АЦЕТИЛЕН–КИСЛОРОД В ТРУБЕ

© 2023 г. П. Н. Кривошеев^{1*}, О. Г. Пенязьков¹

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной Академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

*E-mail: krivosheyev.pavlik@gmail.com

Поступила в редакцию 29.06.2022;

после доработки 12.07.2022;

принята в печать 20.07.2022

Методом высокоскоростной съемки выполнено экспериментальное исследование процесса горения предварительно перемешанной смеси ацетилена с кислородом, разбавленной азотом либо аргонном, в длинной трубе круглого сечения. Определена динамика фронта пламени на ранней стадии ускорения. Выполнено сравнение полученных экспериментальных результатов с известными теоретическими моделями. Показано, что на начальной стадии ускоренного распространения вытянутого вдоль стенок канала пламени до момента замедления скорость ведущей точки фронта хорошо описывается экспоненциальной зависимостью. Определены нормальные (ламинарные) скорости горения стехиометрических смесей ацетилен/кислород, разбавленных азотом либо аргонном при пониженном (8–21 кПа) начальном давлении.

Ключевые слова: горение, ускорение пламени, нормальная скорость горения, стехиометрическая смесь ацетилена с кислородом, высокоскоростная съемка.

DOI: 10.31857/S0207401X23030093, EDN: LYNDWQ

ВВЕДЕНИЕ

Динамика поведения пламени в предварительно перемешанных смесях представляет значительный интерес как с точки зрения пожаровзрывобезопасности, так и с точки зрения использования в силовых и энергетических установках. При этом отдельный интерес представляют режимы нестационарного горения, включая ускорение пламени и переход в детонацию. В работе [1] впервые была сформулирована простая “геометрическая” модель распространения фронта пламени на ранней стадии горения газовой смеси в канале. В ней авторы определили изменение в единицу времени объема продуктов сгорания и площади поверхности фронта пламени, занимающего все сечение канала и вытянутого вдоль его оси. На основании этого было сформулировано выражение, описывающее динамику поведения во времени ведущей точки фронта пламени. В свою очередь авторами работы [2] предложено более сложное аналитическое описание процесса ускорения пламени на ранней стадии, учитывающее сжимаемость газа, что по мнению авторов работы должно играть существенную роль. В недавней работе [3] выполнено экспериментальное исследование процесса горения стехиометрической

смеси водорода с кислородом в прямоугольном канале узкого (10 × 10 мм) сечения и показано хорошее совпадение полученных результатов с теоретическими данными из работы [2] на ранней стадии распространения пламени, при этом сравнения с данными работы [1] не проводилось. Задача настоящей работы — изучение динамики горения предварительно перемешанной стехиометрической смеси ацетилена с кислородом, разбавленной азотом либо аргонном, и сравнение экспериментальных данных с результатами известных теоретических моделей с целью определения модели, наиболее адекватно описывающей процесс ускорения пламени на его ранней стадии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Подробное описание стенда и методики проведения экспериментов можно найти в предыдущей работе авторов [4]. Использовали калиброванную гладкую пластиковую трубу с прозрачными стенками внутренним диаметром 60 мм и длиной 6 м. Один из торцов трубы был глухим, в нем установлена система инициирования горения на основе стандартной автомобильной свечи

с энергией зажигания, равной ≈ 0.8 мДж. Другой конец трубы закрывался тонкой лавсановой диафрагмой, способной выдержать перепад давления 1–1.5 атм. Перед проведением эксперимента трубу вакуумировали до остаточного давления не более 10–20 Па и заполняли рабочей смесью до необходимого начального давления. После инициирования горения и по мере распространения фронта пламени от глухого торца трубы к торцу, закрытому пленкой, за счет роста давления происходил разрыв пленки и выброс продуктов сгорания в окружающее пространство.

Эксперименты проводили в стехиометрической смеси ацетилена и кислорода, разбавленной на 25% азотом либо аргоном; начальное давление смеси варьировали от 8 до 22 кПа при комнатной температуре.

Для высокоскоростной фотографии фронта пламени применили две идентичные камеры Photron Fastcam SA-Z модель 2100 (Япония), установленные последовательно вдоль оси трубы. Скорость съемки составляла 180 тыс. кадр/с при разрешении кадра 1024×88 пикселя. Время экспозиции каждого кадра составляло 1–1.3 мкс. Настройки обеих камер (время начала записи, общее время записи, разрешение кадра, скорость съемки, время экспозиции каждого кадра и т.д.), настройки обоих объективов и используемые светофильтры были абсолютно идентичными. Камеры были синхронизированы между собой и управлялись с помощью одного компьютера с программным обеспечением Photron Fastcam Viewer.

Посредством анализа полученных изображений по смещению области свечения от кадра к кадру определяли скорость распространения фронта пламени вдоль оси трубы. С учетом незначительного (порядка нескольких пикселей) смещения, особенно при малых скоростях распространения, значения скорости усредняли по 5–20 кадрам. При определении скорости учитывались эффекты, связанные с искажением изображения при наблюдении в направлении, отличном от перпендикулярного.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нормальная скорость горения

Прежде чем приступить к анализу полученных результатов, остановимся на такой важной характеристике как нормальная скорость горения. К сожалению, в литературе не удалось найти данных по скорости горения для исследуемых смесей при пониженном давлении. Однако эту характеристику можно определить непосредственно из проведенных экспериментов. С момента поджига

смеси и до того как фронт приблизится к стенкам трубы, пламя изотропно расширяется в свободном пространстве и имеет практически идеальную полусферическую форму. Это дает возможность измерить его видимую (относительно наблюдателя) скорость горения (V) и определить “истинную”, нормальную скорость горения (laminar burning velocity) по формуле Михельсона $U_f = V/\Theta$, где Θ – степень расширения, определяемая как отношение плотности свежей смеси к плотности продуктов горения. Путем обработки изображений (по смещению области фронта реакции от кадра к кадру) измерения проводили как в осевом, так и в радиальном направлениях до тех пор, пока обе величины измеряемой скорости совпадали между собой. По мере приближения фронта пламени к стенкам трубы его радиальная скорость начинает падать по сравнению с осевой, а фронт пламени начинает вытягиваться вдоль оси трубы. В этот момент времени измерения скорости прекращались. В зависимости от начального давления процесс перехода от изотропно расширяющегося пламени к вытянутому вдоль стенок трубы занимал от 40 до 60 кадров видеоряда. Из-за малого смещения фронта пламени от кадра к кадру, вызванного высокой (180 тыс. кадр/с) скоростью съемки и относительно малой (менее 100 м/с) видимой скоростью горения на начальной стадии, измерения проводили в интервалах между 10–15 кадрами. В таком случае смещение изображения составляло 15–20 пикселей на матрице камеры, что в итоге приводило к погрешности измерения скорости не более 5–7%. В табл. 1 представлены результаты измерений нормальной скорости горения для двух исследуемых смесей в диапазоне начальных давлений от 8 до 20.8 кПа. Степень расширения, Θ , оценивали как отношение плотности исходных реагентов к плотности продуктов сгорания, рассчитанной для случая сгорания при постоянном давлении с использованием детального кинетического механизма GRI-Mech 3.0 [5]. За неимением иных сведений в дальнейшем, при анализе полученных результатов, будем пользоваться данными по степени расширения и нормальной скорости горения для исследуемых смесей, представленными в табл. 1.

Начальная стадия ускоренного распространения пламени

Ускорение волны дефлаграции в замкнутом объеме (канале) и последующее возникновение детонации включает в себя несколько типичных стадий (рис. 1) [4]. На первой стадии фронт пламени ускоряется, затем следует стадия замедле-

Таблица 1. Результаты измерения нормальной скорости горения для смесей ацетилен–кислород, разбавленных азотом либо аргонном

Смесь	Начальное давление, кПа	Видимая скорость фронта горения, м/с	Степень расширения	Нормальная скорость горения, м/с
$3\text{C}_2\text{H}_2 + 7.5\text{O}_2 + 3.5\text{Ar}$	8	54	12	4.5
	12	60	12.2	4.9
	16	72	12.3	5.85
	20.8	86	12.4	6.9
$3\text{C}_2\text{H}_2 + 7.5\text{O}_2 + 3.5\text{N}_2$	8	62	11.7	5.3
	12	68	11.8	5.8
	16	74	11.9	6.2
	20	78	12	6.5

ния, стадия распространения с почти постоянной скоростью и, наконец, стадия повторного ускорения на заключительном этапе которой и формируется детонация. Все эти стадии детально рассмотрены и описаны в недавних экспериментальных [4] и

теоретических [6, 7] работах. Заключительная стадия ускорения фронта пламени и различные режимы возникновения детонации подробно исследованы в работе [8]; обзор и классификацию сценариев развития финальной стадии ускорения

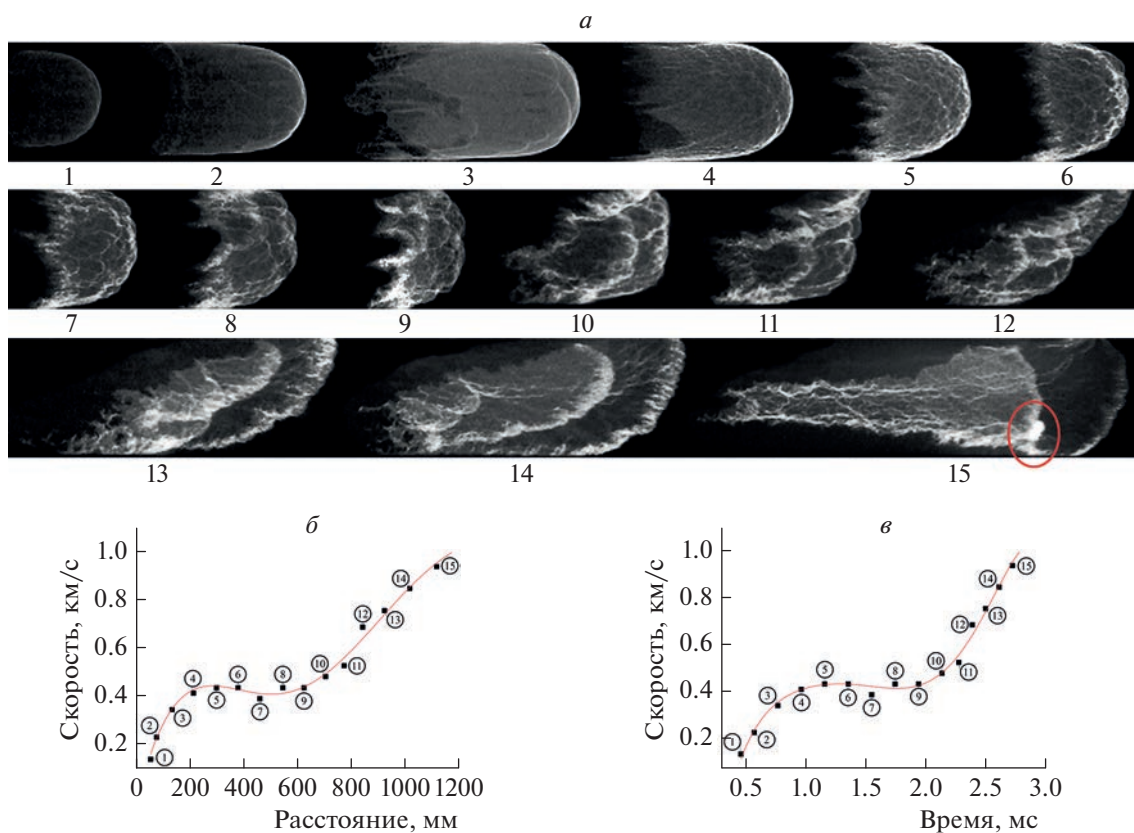


Рис. 1. Мгновенные фотографии [4] свечения фронта пламени в смеси ацетилен/кислород/аргон при начальном давлении 20.8 кПа (а); поперечный размер каждого кадра (внутренний диаметр трубы) — 60 мм. Соответствующие профили скорости (интерполяция по результатам обработки и усреднения массива изображений) в зависимости от расстояния (б) и времени (в). Цифрами на графиках указаны положения во времени соответствующих мгновенных изображений фронта пламени. На кадре 15 окружностью выделена область возникновения локального очага детонации.

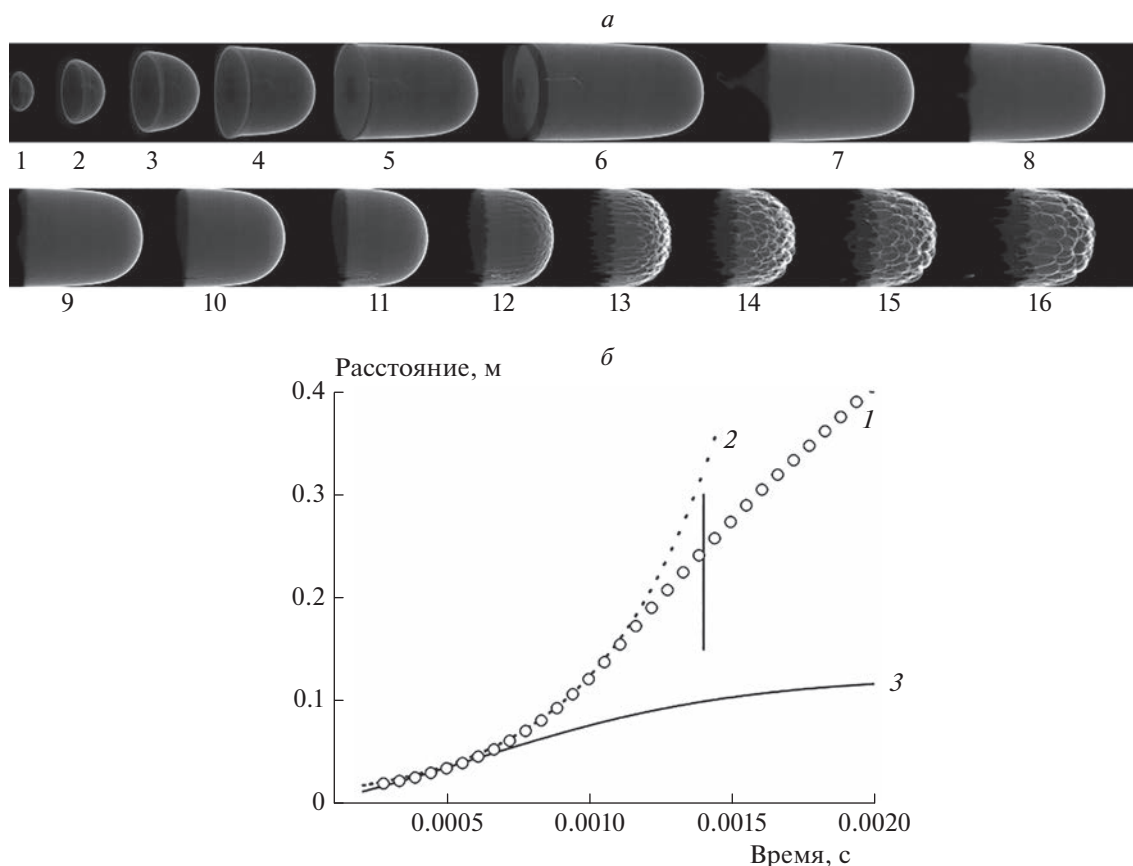


Рис. 2. Начальная стадия распространения пламени в смеси $3\text{C}_2\text{H}_2 + 7.5\text{O}_2 + 3.5\text{Ar}$ в трубе круглого сечения диаметром 60 мм. Мгновенные фотографии свечения фронта пламени (а): интервал между кадрами – 138.9 мкс, кадр 10 в момент времени 1.53 мс; сравнение экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов (б); 1 – эксперимент, начальное давление – 12 кПа; 2 – расчет по данным из работ [1, 10], 3 – расчет по данным из работы [2]. Вертикальная линия показывает, в какой момент времени скорость волны была максимальной, что соответствует примерно 10–11 кадру.

пламени в каналах и трубах, включая переход в детонацию на фронте пламени и формирование условий очагового воспламенения перед фронтом, можно найти, например, в работе [9]. В настоящей работе рассмотрим начальную стадию распространения пламени, начиная с момента инициирования горения и заканчивая торможением и перестройкой фронта пламени после его ускоренного распространения.

В работе [1] было показано, что зависимость скорости ведущей точки (leading tip) фронта пламени от времени при горении газа в трубе на начальной стадии выглядит следующим образом:

$$V_{tip} = \Theta U_f \exp\{2(\Theta - 1) U_f (t - t_0)/R\},$$

где V_{tip} – скорость ведущей точки фронта пламени, R – радиус канала, $\Theta = \rho_u/\rho_b$ – степень расширения, равная отношению плотностей несгоревшего (unburned) ρ_u и сгоревшего (burned) ρ_b газов, U_f – нормальная скорость горения, t_0 –

момент времени, когда пламя начинает изменять свою форму от полусферической к вытянутой “пальцеобразной” (“finger flame”). Позднее в работе [10] выражение для скорости ведущей точки было уточнено и дополнено коэффициентом $\alpha \sim 1$; в дальнейшем в нашей работе будем использовать его в окончательном виде:

$$V_{tip} = \Theta U_f \exp\{2\alpha(\Theta - 1) U_f (t - t_0)/R\}. \quad (1)$$

Согласно теоретическим данным из работы [2], зависимость положения лидирующей точки фронта от времени имеет следующий вид:

$$\frac{x_{tip}}{L} = \frac{2\Theta_1 [\exp(\sigma_2 \tau) - 1]}{(\sigma_2 - \sigma_1) \exp(\sigma_2 \tau) + (\sigma_2 + \sigma_1)}, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= \Theta - M(\gamma - 1)(\Theta - 1)^2, \quad \tau = \frac{t U_f}{L}, \\ \sigma_1 &= (\Theta - 1)[1 - M(\Theta + 2(\gamma - 1)(\Theta - 1))], \\ \sigma_2 &= [\sigma_1^2 + 4M\gamma\Theta_1(\Theta - 1)^2]^{1/2}. \end{aligned}$$

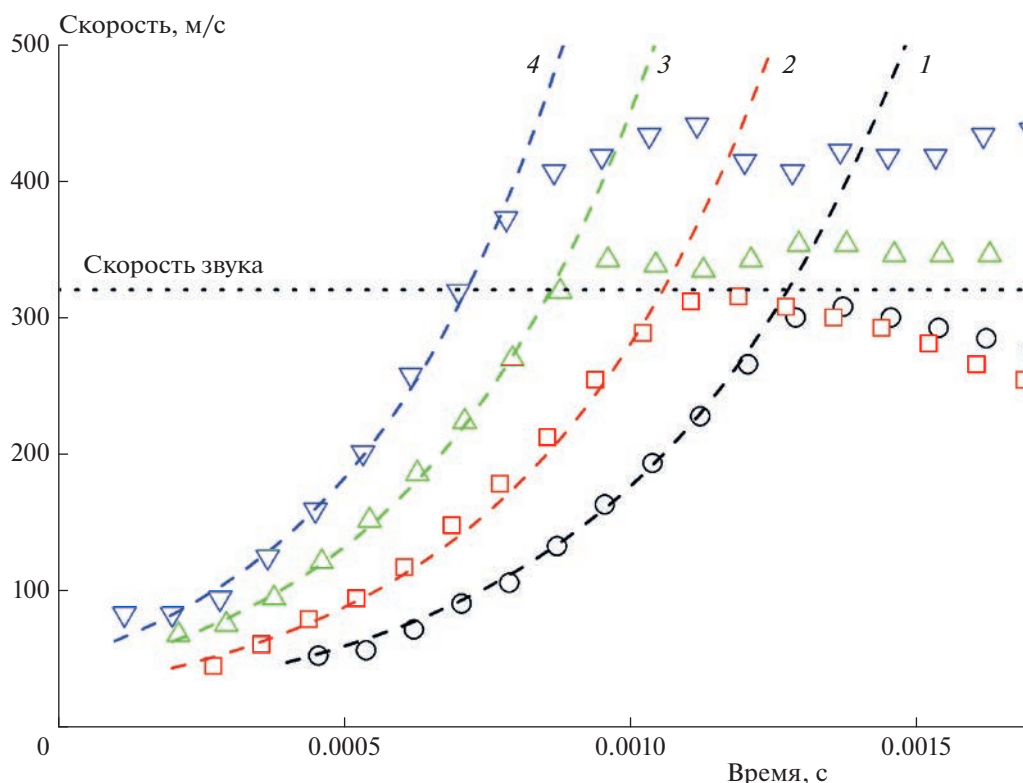


Рис. 3. Начальная стадия распространения пламени в смеси $3\text{C}_2\text{H}_2 + 7.5\text{O}_2 + 3.5\text{Ar}$ при различных начальных давлениях: $\circ$ – 8 кПа, $\square$ – 12 кПа, $\triangle$ – 16 кПа, ∇ – 20.8 кПа. Сравнение экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов из работы [1] с учетом поправочного коэффициента α [10]. Для построения кривых использовали следующие параметры: 1 – $\Theta = 12$, $U_f = 4.5$, $\alpha = 0.6$; 2 – $\Theta = 12.2$, $U_f = 4.9$, $\alpha = 0.58$; 3 – $\Theta = 12.3$, $U_f = 5.85$, $\alpha = 0.51$; 4 – $\Theta = 12.4$, $U_f = 6.9$, $\alpha = 0.46$, входящие в уравнение $U(t) = \Theta U_L \exp\{2\alpha(\Theta - 1)U_L(t - t_0)/R\}$.

Здесь $M = U_f/c_0$ – число Маха пламени, c_0 – скорость звука в исходных реагентах, γ – показатель адиабаты, L – характерный масштаб, равный половине размера канала.

На рис. 2а приведена подробная раскадровка видеоряда начальной стадии ускорения пламени (аналогично кадрам 1–5 на рис. 1) и сравнение результатов обработки последовательности представленных изображений (рис. 2б) в одном из экспериментов, выполненных в рамках настоящей работы, с итогами теоретических расчетов по выражениям (1) и (2) согласно данным из работ [1], [10] и [2] соответственно (рис. 2б). Для сравнения использовали смесь $3\text{C}_2\text{H}_2 + 7.5\text{O}_2 + 3.5\text{Ar}$ и следующие значения параметров: начальное давление – 12 кПа, $\Theta = \rho_u/\rho_b = 12.2$, $U_f = 4.9$ м/с, $c_0 = 321$ м/с, $\gamma = 1.379$, $R = L = 0.03$ м, $\alpha = 0.65$. Расчет выполняли с использованием детального кинетического механизма GRI-Mech 3.0.

Анализ представленных на рис. 2б графиков показывает, что рост скорости на начальном эта-

пе ускорения пламени в эксперименте имеет ярко выраженный экспоненциальный характер. Можно констатировать, что модель, предложенная в работе [1], с учетом поправок, сделанных в работе [10], очень хорошо описывает динамику фронта пламени на этапе его ускоренного распространения, чего нельзя утверждать о модели, сформулированной в работе [2].

На рис. 3 и 4 показана динамика фронта пламени на начальной стадии распространения в смесях, разбавленных аргонном (рис. 3) и азотом (рис. 4) при различных начальных давлениях. На графиках приводится сравнение результатов проведенных экспериментов с теоретическими расчетами согласно аналитической теории [1]. Для каждой смеси и начального давления определены соответствующие поправочные коэффициенты показателя степени, сформулированные в работе [10]. Для построения кривых использовались данные о нормальной скорости горения указанных смесей, приведенные в табл. 1.

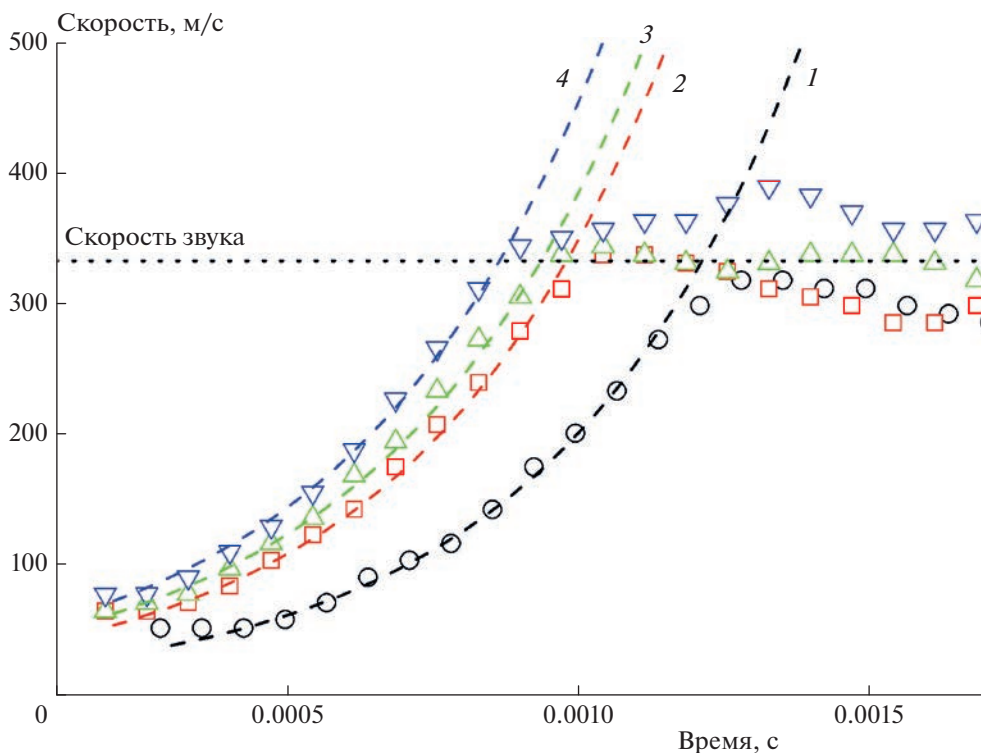


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, но для смеси $3C_2H_2 + 7.5O_2 + 3.5N_2$. Параметры для построения кривых: 1 – $\Theta = 11.7$, $U_f = 5.3$, $\alpha = 0.57$; 2 – $\Theta = 11.8$, $U_f = 5.8$, $\alpha = 0.51$; 3 – $\Theta = 11.9$, $U_f = 6.2$, $\alpha = 0.47$; 4 – $\Theta = 12$, $U_f = 6.5$, $\alpha = 0.44$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследован процесс ускорения пламени предварительно перемешанных смесей ацетилен/кислород/азот и ацетилен/кислород/аргон при начальном давлении 8–22 кПа в длинной гладкой трубе круглого сечения. Определены нормальные (ламинарные) скорости горения указанных смесей. Выполнено сравнение динамики поведения фронта пламени с известными теоретическими представлениями. Показано, что результаты эксперимента на начальной стадии ускоренного распространения пламени хорошо описываются экспоненциальной зависимостью, сформулированной в работе [1] с точностью до поправочного коэффициента, предложенного в работе [10].

Авторы искренне благодарны и признательны С.Ю. Шимченко, В.В. Кузьмищкому и А.О. Новицкому (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси) за содействие при подготовке данной публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clanet C., Searby G. // *Combust. and Flame*. 1996. V. 105. P. 225.
2. Valiev D., Akkerman V., Kuznetsov M. et al. // *Ibid*. 2013. V. 160. № 1. P. 97.
3. Balossier Y., Virof F., Melguizo-Gavilanes J. // *Shock Waves*. 2021. V. 31. № 4. P. 307.
4. Кривошеев П.Н., Новицкий А.О., Пенязьков О.Г. // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 8. С. 38.
5. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M. et al.; <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/>
6. Киверин А.Д., Тюрнин А.В., Яковенко И.С. // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 12. С. 18.
7. Ivanov M.F., Kiverin A.D., Yakovenko I.S. et al. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. P. 16427.
8. Krivosheyev P., Penyazkov O., Sakalou A. // *Combust. and Flame*. 2020. V. 216. P. 146.
9. Киверин А.Д., Смыгалина А.Е., Яковенко И.С. // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 8. С. 9.
10. Liberman M.A., Chukalovsky A.A., Rakhimova T.V., Ivanov M.F., Kiverin A.D. et al. // *Acta Astronaut.* 2010. V. 67. № 7–8. P. 688.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 536.46

ОЧАГОВОЕ ГОРЕНИЕ ОКТОГЕНА

© 2023 г. В. Н. Маршаков^{1*}, В. Г. Крупкин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: marsh_35@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2022;
после доработки 11.06.2022;
принята в печать 20.06.2022

Исследован механизм горения прессованных образцов октогена. Показано, что его горение при давлениях 0.5–60 атм осуществляется по очаговому механизму. Получена зависимость размера очага от средней нормальной скорости горения. Из анализа температурных распределений во времени в конденсированной фазе волны горения, полученных с использованием термопар, оценены значения локальных скоростей горения и определена область разброса их значений. На основе собственных и литературных данных проанализирована так называемая “однозначная” (макрокинетическая) зависимость температуры поверхности от скорости горения (“пиротехнический закон”). С помощью этой зависимости рассчитаны температуры поверхности горения, соответствующие разбросу значений локальных скоростей, и показано, что разброс последних соответствует разбросу температур поверхности горения, определенных в эксперименте, что свидетельствует об очаговом механизме горения октогена.

Ключевые слова: октоген (НМХ), неоднородный фронт горения, очаговый механизм, поперечные волны, скорость горения, размер очагов

DOI: 10.31857/S0207401X2303010X, **EDN:** NBCKRZ

ВВЕДЕНИЕ

Исследования механизма горения октогена (НМХ) ведутся уже более пятидесяти лет [1–14]. При этом механизм горения рассматривался в качестве устойчивого одномерного режима как в конденсированной (к), так и в газовой фазах волны горения. Хотя в ряде работ отмечался (особенно при низких давлениях – атмосферных и субатмосферных) нестабильный характер горения октогена [2]. По форме пламени неустойчивый режим наблюдался в диапазоне давлений 1.8–3 атм [6]. Периодические колебания температуры в зоне пламени (пульсации температуры ± 200 К) имели место при давлениях < 1 атм, а устойчивое горение наблюдалось при давлениях > 2 атм [7, 9, 11]. На временной развертке профилей концентраций веществ регистрировались периодические пульсации, связанные с нестабильным горением – с изменением скорости горения октогена [12], колебаниями как скорости оттока продуктов сгорания, так и их светимости [8]. Отмечался сильный разброс значений скорости горения, полученных на малых базах измерения, и температур поверхности горения до $\pm 35\%$ [1, 13].

Цель настоящей работы – не только обосновать очаговый механизм горения октогена (по крайней мере при давлениях 0.5–60 атм), возникающего благодаря зафиксированным очагам [15–17] и локальным скоростям горения [18], но и показать закономерную для поперечных волн связь разброса значений локальных скоростей и температур поверхности, значительно превышающего возможные ошибки измерения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В нашей работе [15] на рис. 1 представлены результаты исследования механизма горения октогена при давлениях 0.5–50 атм. Показано, что нормальная средняя скорость горения описывается законом $U = 0.36p^{0.81}$, где $[U] = \text{мм/с}$, $[p] = \text{атм}$. Эта зависимость описывает наши данные с точностью $\pm 3\%$, а данные работ [1, 2, 4–7, 9, 11–14] – с точностью до $\pm 15\%$. Вместе с тем в работе [15] показано, что октоген горит в очаговом режиме; определен размер очагов.

Представленные на рис. 1 зависимости характерных размеров очагов от скорости горения при

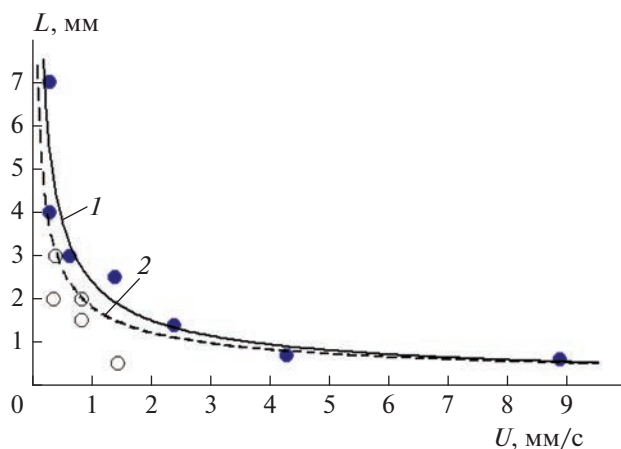


Рис. 1. Зависимость размеров очагов от скорости горения. Темные точки — максимальные размеры очагов — L_{max} ; светлые — размеры очагов L_{av} , зафиксированные на тех же поверхностях горения и отличающиеся от максимальных; 1 — средневзвешенная зависимость U для максимальных размеров очагов (1); 2 — средневзвешенная зависимость U по всем размерам очагов.

ее изменении в диапазоне 0.3–10 мм/с (при давлениях 0.5–60 атм) имеют вид

$$L_{max} = 2.42U^{-0.67}, \quad L_{av} = 1.84U^{-0.57}. \quad (1)$$

Заметим, что зависимость (1) хорошо описывает максимальные размеры очагов, которые точнее отражают характерные размеры очагов, поскольку момент гашения был случайным и на погашенной поверхности горения очаги могли находиться в различных стадиях развития.

Поскольку фронт горения очага — это фронт поперечной волны, очаговый режим горения характеризуется наличием локальных скоростей горения (U_n) на фронте. Величину U_n можно получить из анализа температурного распределения в конденсированной фазе, что было сделано в нашей работе [18].

На рис. 2 приведены значения локальных скоростей U_n , полученные из анализа зависимостей $T(t)$ — изменения температуры во времени в к-фазе. На отдельных временных отрезках зависимостей, соответствующих большим временам релаксации теплового слоя, выбирали прямолинейные отрезки. Эти температурные распределения считали “михельсоновскими” и по крутизне профилей оценивали локальные скорости горения по формуле

$$U_n = \{[\ln(T_1 - T_0) - \ln(T_2 - T_0)]k / (t_2 - t_1)\}^{0.5},$$

где T_1 и T_2 температура на профиле в моменты времени t_1 и t_2 , T_0 — начальная температура, k — коэффициент температуропроводности. Использовались как собственные данные, так и температурные профили, приведенные в работах [1, 13].

На рис. 2 представлены следующие зависимости: кривая 1 показывает критические значения скоростей, U/e , ниже которых горение прерывается из-за предельной кривизны поверхности горения; кривая 2 отвечает скоростям $U/\sqrt{e}$ — критическим значениям, ниже которых невозможно горение из-за потери устойчивости режима, согласно нестационарной теории горения Зельдо-

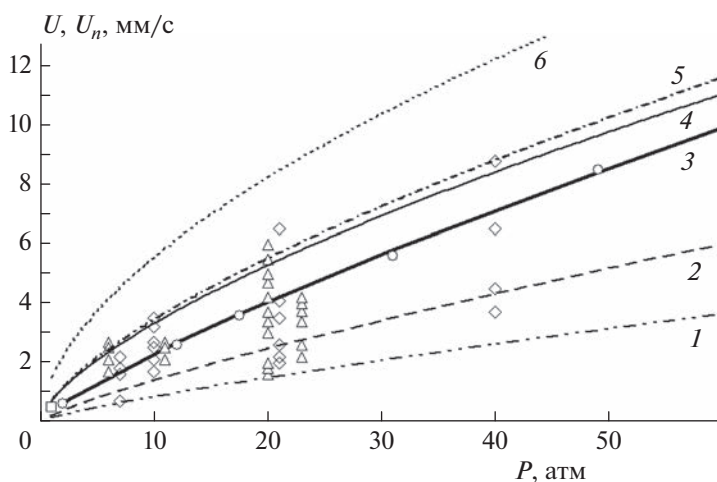


Рис. 2. Разброс значений локальных скоростей U_n относительно средней нормальной скорости горения U_0 при давлениях от 0.5 до 50 атм и начальной температуре $T_{00} = 20^\circ\text{C}$: $\circ$ — U_0 — настоящая работа; Δ — U_n — настоящая работа; $\diamond$ — U_n из [1]; $\square$ — U_n из [13]; 1 — U_0/e ; 2 — $U_0/\sqrt{e}$; 3 — $U_0 = 0.36p^{0.81}$, где $[U] = \text{мм/с}$, $[p] = \text{атм}$; 4 — $U(p)$ при $T_0 = 152^\circ\text{C}$ [13]; 5 — $U(p)$ при $T_0 = 150^\circ\text{C}$; 6 — $U(p)$ при $T_0 = 300^\circ\text{C}$.

вича—Новожилова [19–23]; кривая 3 — зависимость средней нормальной скорости от давления: $U_{00} = 0.36p^{0.81}$, где $[U] = \text{мм/с}$, $[p] = \text{атм}$; кривые 1–3 получены для значений давления в диапазоне от 0.5 до 60 атм и при начальной температуре $T_{00} = 20^\circ\text{C}$. Кривая 4 — зависимость $U(p)$ при $T_0 = 152^\circ\text{C}$ [13]. Данные для построения кривых 5 и 6 получены по зависимости $U = U_0 + \alpha(T - T_0)$, которая удовлетворительно описывает табличные данные из работ [1, 9, 13] в диапазоне начальных температур 0–150 °C и дает возможность провести экстраполяцию до 300 °C. Заметим, что коэффициент температуропроводности α зависит от давления согласно табл. 1.

Как видно из рис. 2, зависимости 1 и 6 полностью ограничивают область разброса значений локальных скоростей. Заметим, что в работе [13] отмечается: “Как видно из рис. 5 (от автора: на рис. 5 приведены зависимости $U(T_0)$ для давлений 0.1 и 0.5 МПа), разброс значений скорости горения НМХ достигает 35%, что значительно превышает обычную ошибку измерения 5%... С повышением давления различия в скоростях заметно уменьшаются”.

Значительный разброс значений локальных скоростей горения объясняется механизмом очагового горения, осуществляемого поперечными волнами. Так, начальная температура T_0 перед верхними участками профиля поперечной волны, распространяющейся по “негорящей” поверхности образца, в том числе за счет кривизны фронта горения [24], может составлять ~100–300 °C, что, согласно [1, 9, 13, 14], даст увеличение скорости горения (см. зависимости 4, 5 и 6 на рис. 2). Минимальные значения U_n могут быть связаны с кривизной нижней части профиля волны, что на пределе приводит к уменьшению скорости U в e раз [19]. Заметим также, что в зависимости от геометрической формы образца и уровня теплопотерь критическая скорость горения может быть меньше адиабатической скорости U_{ad} в $\sqrt{e}$ раз [20], в e раз [21, 22], и даже в e^2 раз [23]. Так что полученный разброс значений U_n , значительно превышающий ошибку измерений, является естественным и представляет собой набор скоростей на фронте поперечных волн.

Наряду с широким разбросом значений U_n анализ температурных профилей показывает и разброс температур поверхности T_s , определенных по излому профиля при выходе термпары из к-фазы в газовую фазу. Рисунок 3 демонстрирует этот разброс значений температуры поверхности в зависимости от локальной скорости. Аналогич-

Таблица 1. Зависимость коэффициента температуропроводности α от давления

p , атм	α , мм/с
1	0.003
5	0.005
10	0.008
20	0.011
40	0.013
50	0.014

ный разброс значений отмечается и в работе [13]: “Несмотря на то, что в интервале 0.1–0.5 МПа перегиб на профиле виден достаточно четко, разброс данных, тем не менее, довольно значителен (до 40 K)”.

Покажем, что значительный разброс температур поверхности горения — результат широкого набора локальных скоростей горения на фронте поперечной волны. Рассмотрим “однозначную” зависимость скорости горения от температуры поверхности, теоретически представленную и экспериментально подтвержденную на примере исследований пороха марки Н в работе [25]. Зависимости $T_s(U)$, полученные в работах [1, 9, 13, 14, 26], представлены на рис. 4. Здесь зависимости 1–4

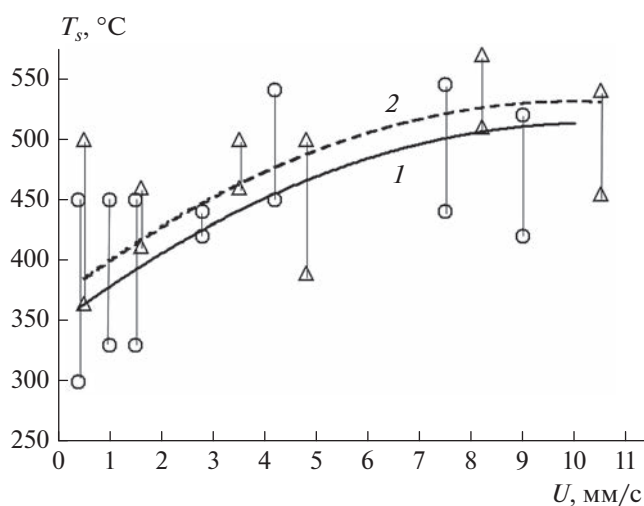


Рис. 3. Разброс значений температуры поверхности T_s при скоростях горения U в диапазоне давлений 1–60 атм [1]: $\circ$ — разброс значений T_s (максимальное и минимальное значения соединены вертикальным отрезком прямой) при заданных значениях U и $T_0 = 20^\circ\text{C}$; Δ — то же, но при $T_0 = 100^\circ\text{C}$; 1 — осредненные значения $T_s(U)$ при $T_0 = 20^\circ\text{C}$; 2 — осредненные значения $T_s(U)$ при $T_0 = 100^\circ\text{C}$.

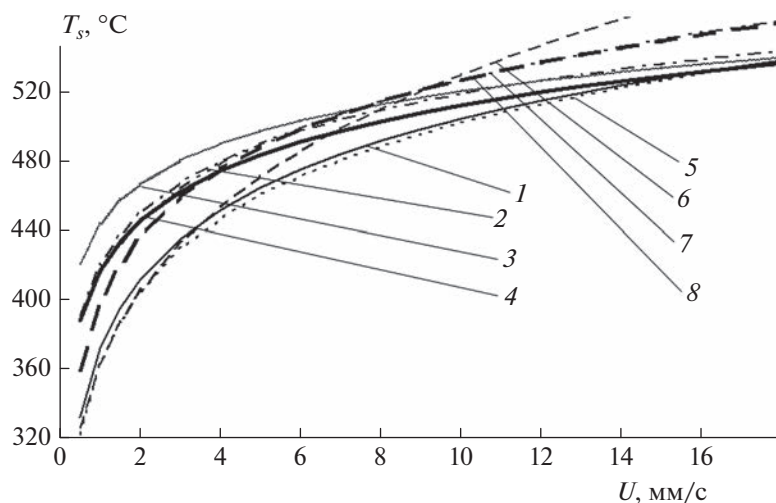


Рис. 4. Зависимость температуры поверхности от скорости горения октогена: 1 – $T_s(U)$ при $T_0 = 20^\circ\text{C}$ [1]; 2 – $T_s(U)$ при $T_0 = 100^\circ\text{C}$ [1]; 3 – $T_s(U)$ при $T_0 = -170^\circ\text{C}$ [1]; 4 – $T_s(U)$ при $T_0 = -170, 20$ и 100°C – зависимость, построенная по совокупности данных для зависимостей 1–3; 5 – $T_s(U)$ при $T_0 = -170, 20$ и 100°C [9]; 6 – $T_s(U)$ при $T_0 = -170, 20$ и 100°C [14, 27]; 7 – $T_s(U)$ [13]; 8 – $T_s(U)$ – зависимость, построенная по совокупности данных зависимостей 4–7.

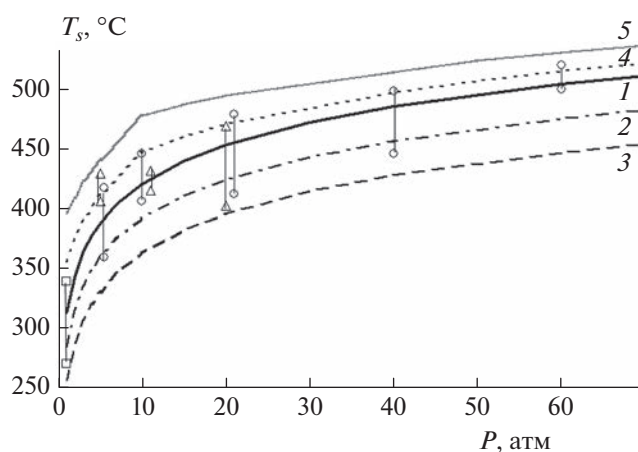


Рис. 5. Разброс значений температур поверхности при давлениях 1–60 атм: o – разброс значений T_s (максимальное и минимальное значения соединены вертикальным отрезком прямой) при заданных значениях давления p и $T_0 = 20^\circ\text{C}$ [1]; Δ – то же, данные настоящей работы; $\square$ – данные из работы [13].

получены методом наименьших квадратов с использованием значений U (мм/с), T_s ($^\circ\text{C}$) и p (атм) из таблиц, представленных в работе [1]:

1 – $T_s = 372 + 57.6 \ln U$ при $T_0 = 20^\circ\text{C}$ ($R = 0.99$, $SD = 6.4$);

2 – $T_s = 421 + 42.6 \ln U$ при $T_0 = 100^\circ\text{C}$ ($R = 0.995$, $SD = 6.0$);

3 – $T_s = 444 + 33.2 \ln U$ при $T_0 = -170^\circ\text{C}$ ($R = 0.977$, $SD = 10$);

4 – $T_{s,av} = 417 + 41.4 \ln U$, по совокупности данных при $T_0 = -170, 20$ и 100°C ;

5 – $T_s = 364 + 60 \ln U$, по совокупности данных при $T_0 = -170, 20$ и 100°C ($R = 0.99$, $SD = 8.45$) [9];

6 – $T_s = [7050 / (11.08 - \ln U)] - 273$ при $T_0 = -170, 20$ и 100°C , получена путем преобразования зависимости $m = 1.1 \cdot 10^4 \exp(-28000 / 2RT_s)$, где $[m] = \text{г/см}^2 \cdot \text{с}$, $[T_s] = \text{К}$, $\rho = 1.7 \text{ г/см}^3$ для $1 < p < 100$ атм и $T_s < 773 \text{ К}$ [14, 26];

7 – $\ln p = -14092 / T_s + 21.72$, применялась с использованием $U = 0.36 p^{0.81}$ [13];

8 – $T_{s,av} = 398 + 56 \ln U$ ($R = 0.955$, $SD = 18.4$, $N = 26$) – зависимость, построенная по совокупности данных зависимостей 4–7. Как видно из рис. 4,

зависимость δ описывает все имеющиеся данные в диапазоне начальных температур от -170 до 100°C с точностью $\pm 10\%$.

Так как при определении локальных скоростей U_n из профиля температур не представляется возможным найти температуру поверхности T_s , соответствующую конкретному значению U_n , в соответствии с однозначной зависимостью определим области разброса значений T_s , отвечающие областям разброса значений U_n (рис. 5). Кривая 1 на рис. 5 построена с учетом однозначной зависимости T_s от U (зависимость 2, см. выше) при $T_0 = 20^\circ\text{C}$ для заданных значений p ; кривые 2 и 3 — зависимости $T_s(p)$, полученные для заданных значений p и минимально возможных значений скоростей $U/\sqrt{e}$ и U/e ; кривые 4 и 5 построены путем пересчета зависимости $T_s(U_T)$ при $T_{01} = 150^\circ\text{C}$ и $T_{02} = 300^\circ\text{C}$, где $U_T = U_0 + \alpha(T_{0i} - T_0)$.

Полученный в настоящей работе и работах [1, 13] разброс значений T_s снизу ограничен кривой, которая соответствует уменьшению в e раз средней скорости при данном давлении и может иметь место при критической кривизне нижней части профиля поперечной волны (очага). Разброс максимальных значений T_s “укладывается” ниже кривой, описывающей расчетные значения T_s для $U(p)$ при начальной температуре $T_0 = 300^\circ\text{C}$. Более точная оценка затруднена, так как с одной стороны, известно, что локальная скорость на поверхности образца, в верхней точке фронта, может быть в 2–3 раза больше средней по образцу, но “начальная” температура перед ней неизвестна. С другой стороны известно, что на поверхности образца имеется расплавленный слой октогена, а он плавится при 300°C , но данных о скорости горения при таких температурах нет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальными исследованиями механизма горения октогена показано, что при давлениях 0.5–60 атм отсутствует плоский одномерный фронт горения, а горение осуществляется за счет очагов. Оценен их размер и предложена зависимость характерного размера очага от средней скорости горения: $L = 2.34U^{-0.65}$, где L — в мм, а U — в мм/с [15]. Из анализа изменения температуры во времени при прохождении термопары к фазы были оценены локальные скорости на фронте очага. Показано, что нижняя граница области наблюдения локальных скоростей U_n есть U/e , а верхняя — значение скорости горения при начальной температуре несколько ниже 300°C ([18] и настоящая работа). Показано, что широ-

кий разброс значений U_n , значительно превышающий возможную ошибку измерений, определяет и широкий разброс температур поверхности, который отмечался нами и в работах [1, 13]. На основе анализа данных работ [1, 9, 13, 26] получена однозначная зависимость температуры поверхности от скорости горения в виде $T_s = 398 + 56\ln U$, где T_s — в $^\circ\text{C}$, а U — в мм/с, и рассчитаны границы разброса значений T_s , отвечающие вышеуказанным границам U_n . Получено, что расчетные границы согласуются с имеющимся разбросом значений T_s . Таким образом, показано, что полученные параметры волны горения объясняются очаговым режимом горения октогена.

Настоящая работа была выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ “Процессы горения и взрыва” (регистрационный № 122040500073-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пучков В.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978.
2. Price C.F., Boggs T.L., Derr R.L. // AIAA Paper 79-0164. 1979. P. 1.
3. Щемелин Ю.А., Умблиа С.Б. Вопросы воспламенения и горения ракетных топлив. Томск: ТГУ, 1983. С. 105.
4. Коробейничев О.П., Куибиди Л.В., Мадирбаев В.Ж. // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 3. С. 43.
5. Glazkova A.P., Aphanasyev G.T., Postnov S.I. // Proc. 17th Intern. Pyrotechnics Sem. Combined with the 2nd Beijing Intern. Sympos. Pyrotechnics and Explosive. V. 1. Beijing, China, 1991. P. 636.
6. Kubota N., Sakamoto S. // Prop., Expl., Pyrotech. 1989. V. 14. № 1. P. 6.
7. Zenin A.A. // J. Propul. Power. 1995. V. 11. № 4. P. 752.
8. Симоненко В.Н., Кускин А.Б., Зарко В.Е., Свит А.Г. // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 6. С. 68.
9. Зенин А.А., Пучков В.М., Финяков С.В. // Там же. 1998. Т. 34. № 2. С. 59.
10. Atwood A.L., Boggs T.L., Curran P.O., Hanson-Parr D.M. // J. Propul. Power. 1999. V. 15. № 6. P. 740.
11. Zenin A.A., Finjakov S.V. // Prog. 37th Intern. Annu. Conf. ICT. Karlsruhe, FRG, 2006. Paper 118. P. 1.
12. Палецкий А.А., Волков Е.Н., Коробейничев О.П. // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 6. С. 26.
13. Синдицкий В.П., Егоршев М.В., Березин М.В., Се-рушкин В.В. // Там же. 2009. Т. 45 № 4. С. 128.
14. Зенин А.А., Финяков С.В. // Там же. 2013. Т. 49. № 5. С. 97.
15. Маршаков В.Н., Крупкин В.Г., Рашковский С.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110114>

16. *Истратов А.Г., Маршаков В.Н.* // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 5. С. 37.
17. *Маршаков В.Н., Финяков С.В.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 24.
18. *Маршаков В.Н., Мелик-Гайказов Г.В.* // Горение и взрыв. 2021. Т. 14. № 1. С. 59.
19. *Зельдович Я.Б.* // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. Вып. 11–12. С. 498.
20. *Новожилов Б.В.* Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973.
21. *Кондриков Б.Н., Новожилов Б.В.* // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10. № 5. С. 661.
22. *Романов О.Я.* // Там же. 2007. Т. 43. № 1. С. 29.
23. *Рашковский С.А.* // Там же. 2011. Т. 47. № 6. С. 80.
24. *Крупкин В.Г., Мохин Г.Н.* // Хим. физика. 2020. Т. 38. № 1. С. 43.
25. *Новожилов Б.В.* // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9. № 2. С. 246.
26. *Зенин А.А., Финяков С.В.* // Там же. 2007. Т. 43. № 3. С. 72.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 536.46

ОЧАГОВЫЙ МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ НИТРОГЛИЦЕРИНОВОГО ПОРОХА

© 2023 г. В. Н. Маршаков^{1*}, В. Г. Крупкин¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: marsh_35@mail.ru

Поступила в редакцию 25.07.2022;

после доработки 16.08.2022;

принята в печать 22.08.2022

Исследован очаговый механизм горения баллиститного пороха марки НБ при атмосферном давлении с помощью кинофотосъемки и термопарных измерений. Изучена динамика развития очага — поперечной волны ограниченной протяженности, распространяющейся вдоль поверхности образца. Измерены локальные фронтальные и нормальные скорости распространения поперечной волны горения в зависимости от времени. Из анализа температурных распределений в конденсированной фазе волны, полученных с использованием термопар, определены нормальные скорости горения и рассчитаны соответствующие им температуры горячей поверхности. Полученный разброс скоростей объясняется эволюцией профиля фронта поперечной волны, проходящего термопару. С учетом изменения во времени этих скоростей горения построено наблюдаемое распределение температур прогреваемого слоя конденсированной фазы. При анализе механизма распространения поперечных волн привлекались данные о параметрах волны и их зависимостях от давления и средней скорости горения из предшествующих работ авторов.

Ключевые слова: двухосновный порох, очаговый механизм, поперечные волны, скорость горения, температурный профиль к-фазы.

DOI: 10.31857/S0207401X23030111, EDN: NBTZIS

ВВЕДЕНИЕ

В ранних исследованиях неоднородного фронта горения нитроглицериновых порохов [1–4] механизм горения рассматривался как “очагово-пульсирующий”. Под термином, предложенным в работе [1], имелась в виду совокупность взаимодействующих участков поверхности образца, сгорающих в пульсирующем режиме. Дальнейшие исследования [5–18] показали, что очаг — это поперечная волна (ПВ) с пологим фронтальным профилем, которая распространяется вдоль поверхности горения со скоростью, в несколько раз большей, чем скорость горения по нормали к поверхности. В экспериментах измерялись: L — размер очага, V_r — локальные скорости распространения фронта ПВ по поверхности, U_n — локальные скорости по нормали к профилю, U_f — вертикальные смещения профиля, U — средняя скорость сгорания образца в целом. Рассмотрим результаты этих исследований.

Очаги — поперечные волны имеют неправильную форму, которая меняется со временем, и их размер зависит от давления. Данные видеосъемки и анализ погашенных образцов позволяют оценить их размеры. Размеры очагов по их максимальной (характерному) величине в зависимости

от давления оценивается по выражению $L_m = 2.6p^{-0.76}$, где L_m — в мм, p — в атм, $1 \leq p \leq 60$ атм, а в зависимости от средней нормальной скорости U горения образца в целом по выражению $L_m = 2.6U^{-1.17}$, (U — в мм/с), $0.7 \leq U \leq 12$ мм/с. Средний по поверхности эквивалентный диаметр очага описывается аналогичными зависимостями: $L_d = 2.34p^{-0.74}$ и $L_d = 2.0U^{-1.1}$. В частности, для погашенных образцов были получены следующие размеры: ~3 мм при 1 атм, 0.4–0.7 мм при 6 атм и 0.1–0.18 мм при 40 атм.

Интересно рассмотреть соотношения между критическим диаметром и размером очага. В работах [9, 11, 13] получены зависимости критического диаметра от средней скорости горения: для образцов пороха марки НБ с теплоотводящей обоймой $D_{1\ cr} = 6U^{-1.17}$ при $0.7 \leq U \leq 12$ мм/с (здесь и ниже D_{cr} — в мм); для образцов, горящих в азоте (без обоймы) $D_{2\ cr} = 5.4U^{-1.17}$ (например, при $p = 1$ атм, $U = 0.7$ мм/с, $D_{1\ cr} = 9.1$ мм и $D_{2\ cr} = 8.2$ мм). Заметим, что значения диаметров $D_{1\ cr}$ и $D_{2\ cr}$ различаются на двойную толщину “чулка” — слоя погашенного пороха на обойме.

Сопоставление размеров критического диаметра и очага дает $D_{1\ cr}/L_m = 6/2.6 = 2.3$ и $D_{1\ cr}/L_d =$

$= 6/2 = 3$. Это означает, что если по диаметру образца располагается меньше трех очагов, то горение прерывается. Таким образом, данные о критическом диаметре дают представление о размерах очага — поперечной волны.

Полученные данные [5–18] по локальным скоростям горения будут рассмотрены ниже при изложении результатов настоящих исследований, целью которых было получение дополнительных данных о механизме и скоростях горения, необходимых при расчетах переходных процессов.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовались образцы нитроглицеринового пороха марки НБ (58% коллоксилина + 40% нитроглицерина + стабилизатор + пластификатор) в виде прямоугольных параллелепипедов с размерами ширина $\times$ глубина $\times$ высота = $12 \times 6 \times 16$ мм. Образцы не бронировались и сжигались при атмосферном давлении в струе азота для предотвращения возникновения вторичного газового факела. Поджиг осуществлялся накаливаемой нихромовой спиралью диаметром 6.5 мм и длиной 15 мм, которая размещалась на высоте 2–3 мм над поверхностью образца и удалялась после его воспламенения.

Для регистрации температуры применялись угловые вольфрам-рениевые термопары ВР5/ВР20 диаметром 15 мкм, для которых допустимый предел измерений составлял 2500–3000 °С. Экспериментальный образец изготавливался из двух одинаковых пороховых пластин толщиной 3 мм, между которыми размещалась термопара. Склейка образца проводилась с помощью ацетона.

Сигнал с термопары с помощью многофункционального аналого-цифрового преобразователя Е-270 производства ЗАО “Л-КАРД” (Россия) и пакета программного обеспечения PowerGraph выводился на экран ПК (цифровой осциллограф). Погрешность измерения температуры такой термопарой составляет ± 2.2 °С в диапазоне измерений от 0 до 293 °С и $\pm (0.0075|T|)$, где T — измеренная температура в °С, в диапазоне измерений 293–2500 °С.

Процесс распространения горения по поверхности образца пороха HD регистрировался цифровой видеокамерой KYT-U400-MCS0660R01 компании Kayeton Technol. Co., Ltd. (China) с переменным фокусным расстоянием от 6 до 60 мм со скоростью съемки 50, 100 или 330 кадров/с и с разрешением 1920×1080 MJPEG при частоте 50 кадров/с. Последовательный анализ и обсчет изображений горящей поверхности образца на кадрах фильма позволял получать количественные данные о локальных и средних скоростях распространения пламени.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 приведены шесть кадров видеофильма, полученных с интервалом в 0.2 с при горении образца пороха НБ при давлении 1 атм в потоке азота. Оптическая ось видеокамеры направлена на образец под углом 54° к горизонту и перпендикулярна горизонтали фокальной поверхности образца. Фрагмент образца представляет собой его правую половину и примерно верхнюю треть его высоты.

На первом кадре на боковой поверхности образца белыми вертикальными штрихами обозначен начальный размер очага — поперечной волны, развитие которого демонстрируют последующие кадры. Светящееся образование — раскаленные углеродистые волокна, образовавшиеся на профиле ПВ, поднятые продуктами сгорания и держащиеся на фронте ПВ на поверхности образца. Развитие очага на боковой поверхности образца представлено на рис. 2. Цифрами 1–5 помечены профили разгорающегося очага с интервалом в 0.2 с, 6 — часть профиля соседнего очага, пришедшего слева. Вертикальные отрезки прямых над профилем 1 соответствуют белым штрихам на 1-ом кадре рис. 1. Значения параметров профилей очагов представлены в табл. 1, где U_n и U_h — нормальная и вертикальная локальные скорости распространения фронта ПВ — V_r , а h — высота профиля. Точки 1–4 измерения U_n выбраны так, чтобы показать разброс их величин на профиле ПВ. Средняя скорость сгорания слоя за 1 с от “дна” 1-го очага до дна 6-го равна $U_h \sim 1.0$ мм/с; при средней скорости сгорания образца в целом ($H = 16$ мм) $U = 0.6$ мм/с при $p = 1$ атм. Ранее нами для давлений $5 \geq p \geq 120$ атм была получена зависимость $U = 0.9p^{0.65}$.

Заметим, что при расчете вертикальной скорости U_h очага (рис. 2) разброс ее значений составлял $0 \leq U_h \leq 3$ мм/с при характерной толщине прогретого слоя конденсированной (к) фазы $\delta = 0.5$ мм при $U = 0.2$ мм/с и $\delta = 0.1$ мм при $U = 1$ мм/с и коэффициенте температуропроводности $\alpha = 0.1$ мм²/с.

По кадрам этого же видеофильма были проведены измерения вертикальной скорости перемещения центральной точки поверхности при горении за временные интервалы в 1, 2, 4 и 16 с. Величина перемещения этой точки с шагом 1 с показана на рис. 3, а скорости горения в зависимости от интервалов измерения — на рис. 4.

Измерения на протяжении 16 с при указанных выше временных интервалах показывают следующее:

1 с — разброс значений скоростей $0.2 \leq U_h \leq 1.1$ мм/с на базах $0.2 \geq h \geq 1$ мм;

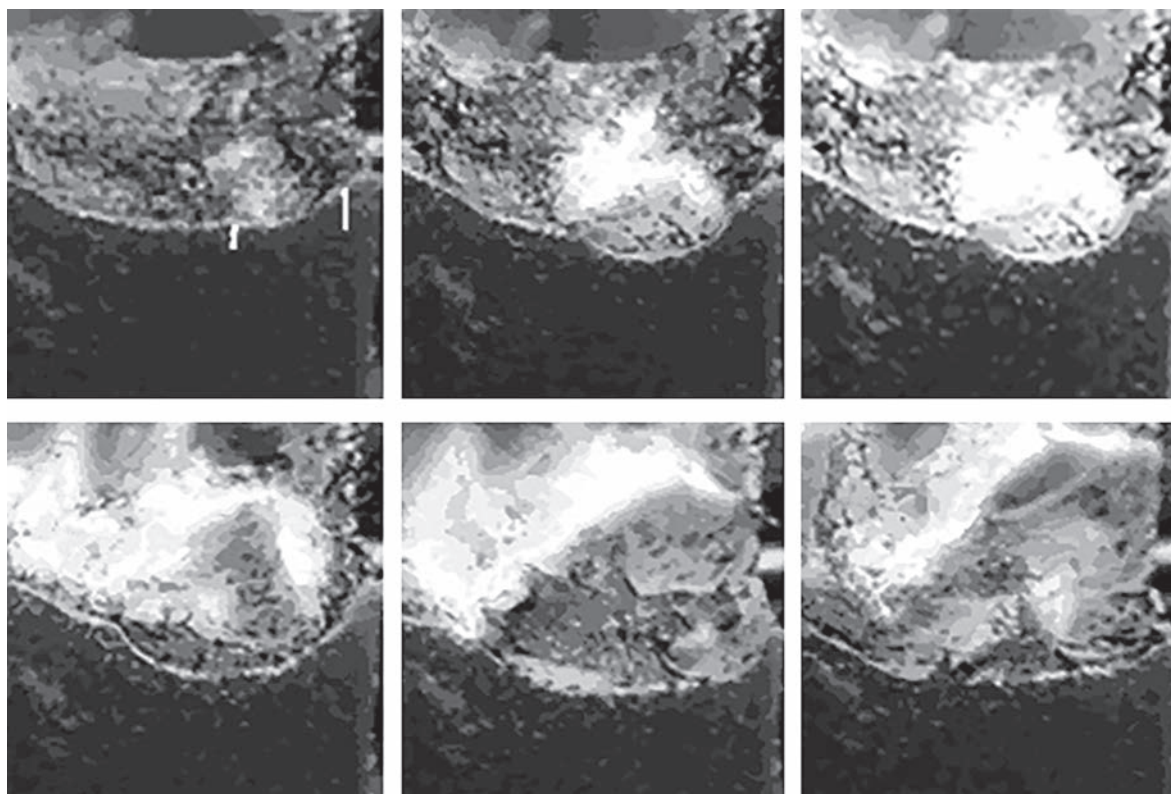


Рис. 1. Фрагменты шести последовательных кадров видеофильма горящей поверхности пороха НБ с интервалом в 0.2 с.

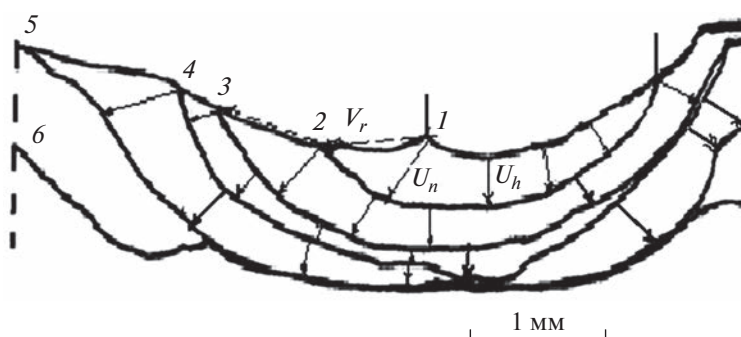


Рис. 2. Распространение профиля очага по боковой поверхности образца с шагом в 0.2 с.

2 с — разброс значений скоростей $0.35 \leq U_h \leq 0.95$ мм/с на базах $0.7 \geq h \geq 2$ мм;

4 с — разброс значений скоростей $0.4 \leq U_h \leq 0.67$ мм/с на базах $1.6 \geq h \geq 2.5$ мм;

16 с — $U_h = 0.56$ мм/с на базе 9 мм.

Таким образом, покадровый анализ поверхности горения пороха позволил получить динамику развития очагов и распределение в очаге локальных скоростей. Определены также средние скорости выгорания пороха в зависимости от временных интервалов их измерения.

Для расчета детальной структуры профиля поперечной волны в конденсированной фазе была применена термпарная методика. Путем анализа температурных распределений в конденсированной фазе волны горения, полученных с помощью термпар (см. постановку эксперимента), была рассчитана детальная структура зоны прогрева к-фазы. Заметим, что в экспериментах использовались угольные термпары, так как они, как и П-образные, не требуют внесения поправок на теплотери при прохождении к-фазы [19], но при этом объективнее регистрируют распределе-

Таблица 1. Значения основных параметров, характеризующих динамику развития очага

h , мм	U_h , мм/с	U_{n1}^a	U_{n2}^b	U_{n3}^c	U_{n4}^z
		мм/с			
0.37	1.8	2.8	2.5	1.3	3.0
0.33	1.7	1.3	1.76	1.5	1.85
0.09	0.46	1.76	1.7	0.65	1.4
0.17	0.8		1.1	0.46	0.8
					1.9
					1.6
					2.3

Примечание: жирным шрифтом представлены данные для правого профиля очага.

^a $V_r = 3.9$ мм/с.

^b $V_r = 4.4$ мм/с.

^c $V_r = 1.8$ мм/с.

^z $V_r = 6.1$ мм/с.

ние температур в к-фазе ПВ, распространяющейся вдоль поверхности образца.

На рис. 5 представлены температурные распределения, полученные в экспериментах с горением образцов в потоке азота при атмосферном давлении. По мере приближения термопары к поверхности горения наблюдается монотонный рост температуры, при выходе термопары на горящую поверхность регистрируется характерное кратковременное температурное плато, затем в газовой зоне прогрева волны горения монотонный рост температуры возобновляется (см. вставку на рис. 5). В дальнейшем термопара выходит в поток реагирующих продуктов сгорания пороха, что сопровождается характерными крупномасштабными колебаниями температуры. В первом эксперименте (кривая 1 на рис. 5) зафиксирована

температура поверхности $T_s \sim 195^\circ\text{C}$, во втором (кривая 2) — $T_s \sim 215^\circ\text{C}$.

Прежде чем анализировать распределение температур в к-фазе волны горения, отметим следующее. Поперечная волна, распространяясь вдоль поверхности образца, имеет непрерывно трансформирующийся пологий профиль фронта горения, так как она распространяется по предварительно прогретому слою топлив и верхняя часть ее профиля перемещается быстрее, чем нижняя. Время регистрации температуры в к-фазе равно примерно 1.5 с, и за это время термопара может зафиксировать участки температурных профилей, изменяющихся при прохождении ПВ.

На рис. 6 температурное распределение $T(t)$ для 1-й термопары рис. 5 (кривая 1) перестроено в полулогарифмических координатах. Начало координат по оси абсцисс перенесено на момент выхода термопары на горящую поверхность. Вид новой зависимости позволяет выявить на отдельных временных отрезках a , b , c и d прямолинейные участки, режим горения на которых можно считать близким к квазистационарному, а изменение температуры в нем подчиняется михельсоновскому профилю:

$$T_2 - T_0 = (T_1 - T_0) \exp \left\{ -\frac{U^2(t_2 - t_1)}{\alpha} \right\}.$$

После аппроксимации выделенного i -того прямолинейного участка зависимости $\ln(T - T_0) = k_i t + B_i$ с помощью коэффициентов k_i можно рассчитать на этом участке эффективную скорость горения $U_i = (k_i \alpha)^{1/2}$. Отметим, что выделенные временные интервалы квазистационарного горения значительно больше характерного времени релаксации теплового слоя с вычисленной скоростью горения: $\tau_i = \alpha / U_i^2$.

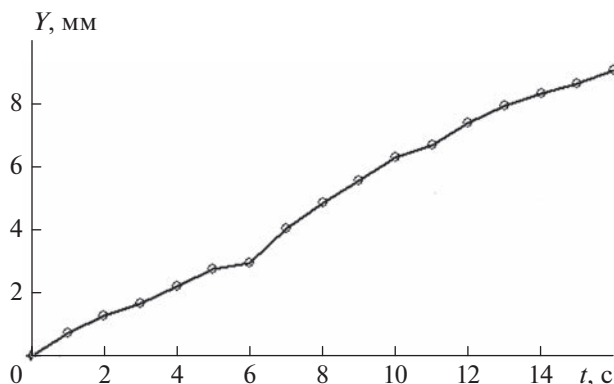


Рис. 3. Глубина выгорания пороха в центре образца, h , измеренная с интервалом в 1 с.

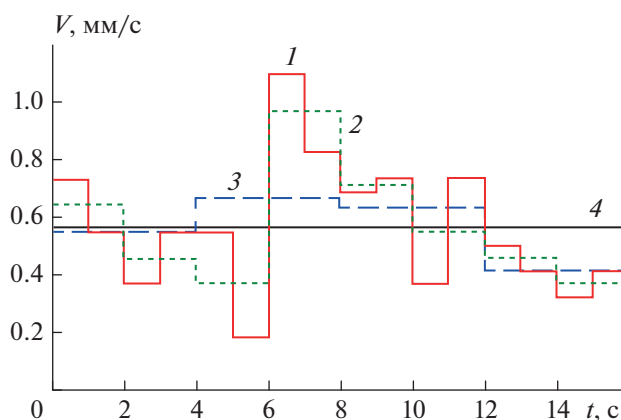


Рис. 4. Средние скорости горения по вертикали в зависимости от временных интервалов измерения: 1 — 1 с, 2 — 2 с, 3 — 4 с, 4 — 16 с.

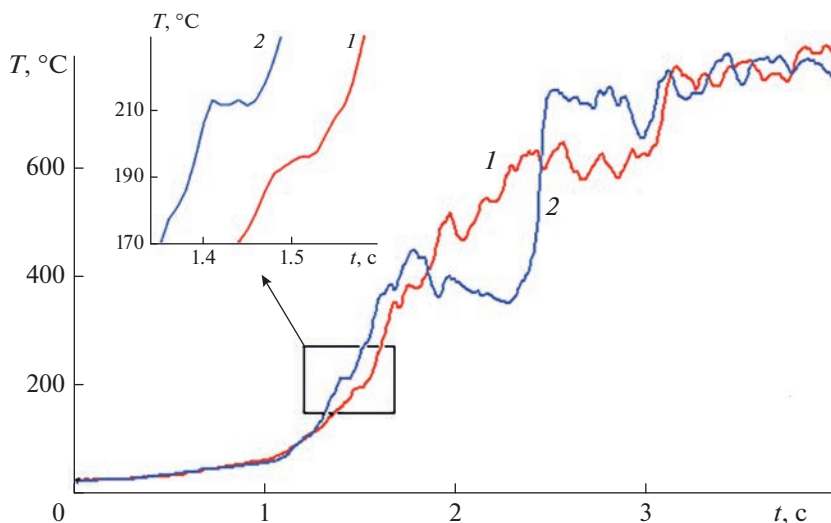


Рис. 5. Запись показаний термопар горящих образцов пороха НБ при атмосферном давлении. Кривые 1 и 2 соответствуют двум опытам, проведенным в аналогичных условиях. На вставке — момент выхода термопары на горящую поверхность.

Оценки температуры поверхности горения, T_s , соответствующие прямолинейным участкам с определенными скоростями горения, были получены в соответствии с однозначной зависимостью скорости нормального горения от температуры поверхности для пороха НБ [20]: $U = 1.125 \cdot 10^4 \exp[-5000/(T_s + 273)]$, где U — в мм/с и T_s — в °C. В результате для 1-й термопары рис. 5 и временных отрезков *a*, *b*, *c* и *d* (рис. 6):

- a*) $-0.22 \leq t \leq -0.02$ с, $112 \leq T \leq 192$ °C, $k_a = 2.8449$, $U_a = 0.53$ мм/с, $T_s = 211$ °C;
- b*) $-0.42 \leq t \leq -0.24$ с, $70 \leq T \leq 112$ °C, $k_b = 3.5054$, $U_b = 0.59$ мм/с, $T_s = 216$ °C;
- c*) $-0.61 \leq t \leq -0.44$ с, $54 \leq T \leq 68$ °C, $k_c = 1.6940$, $U_c = 0.41$ мм/с, $T_s = 198$ °C;
- d*) $-1.40 \leq t \leq -0.64$ с, $24 \leq T \leq 53$ °C, $k_d = 2.4171$, $U_d = 0.49$ мм/с, $T_s = 207$ °C.

Усредненные значения U и T_s во временном и температурном интервалах $-1.40 \leq t \leq 0$ с, $24 \leq T \leq 196$ °C при $k = 2.5155$ равны $U = 0.50$ мм/с и $T_s = 208$ °C.

Аналогичным образом для 2-й термопары рис. 5 было получено:

- a*) $-0.20 \leq t \leq -0.05$ с, $110 \leq T \leq 213$ °C, $k_a = 5.5444$, $U_a = 0.71$ мм/с, $T_s = 226$ °C;
- b*) $-0.38 \leq t \leq -0.28$ с, $62 \leq T \leq 91$ °C, $k_b = 5.3988$, $U_b = 0.73$ мм/с, $T_s = 227$ °C;
- c*) $-0.79 \leq t \leq -0.49$ с, $43 \leq T \leq 53$ °C, $k_c = 1.2803$, $U_c = 0.36$ мм/с, $T_s = 191$ °C;
- d*) $-1.13 \leq t \leq -0.89$ с, $27 \leq T \leq 36$ °C, $k_d = 3.3608$, $U_d = 0.58$ мм/с, $T_s = 214$ °C.

Усредненные значения U и T_s во временном и температурном интервалах $-1.5 \leq t \leq 0$ с и $20 \leq T \leq 213$ °C, $k = 2.6703$ равны $U = 0.52$ мм/с и $T_s = 209$ °C.

На рис. 7 представлены термограмма, записанная 1-й термопарой (ромбы), рассчитанное распределение температур на временных интервалах *a*, *b*, *c*, *d* (жирная кривая) и распределение температур, рассчитанное с учетом средней скорости горения в к-фазе (тонкая кривая), а рис. 8 показывает то же распределение температур в к-фазе, но в зависимости от расстояния x . Рисунок 7 по-

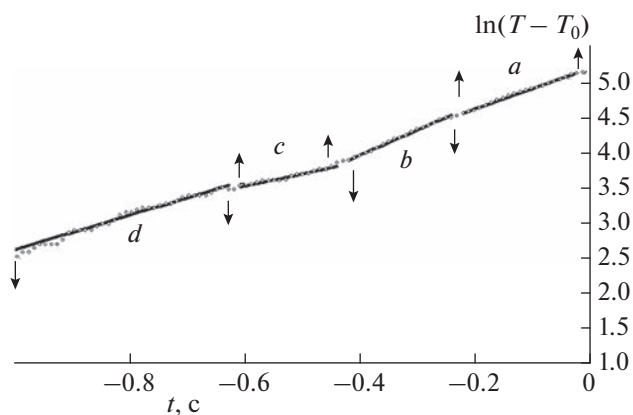


Рис. 6. Температурное распределение, представленное на рис. 5 (термограмма 1), в полулогарифмических координатах с выделением прямолинейных отрезков *a*, *b*, *c*, *d*; $\circ$ — экспериментальные точки, сплошная кривая — линейные аппроксимации.

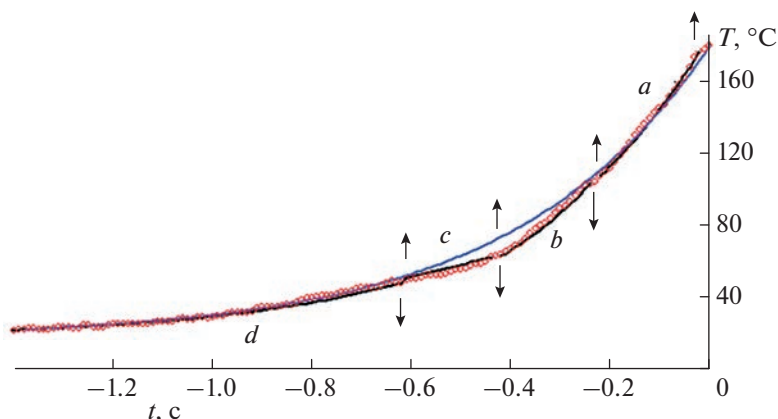


Рис. 7. Распределение температур во времени, полученное 1-й термопарой в к-фазе волны горения: точки ($\diamond$) – экспериментальные данные, 1 – кусочная аппроксимация, 2 – усредненная аппроксимация.

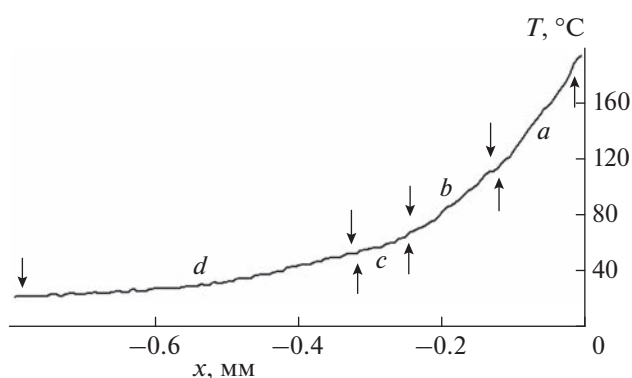


Рис. 8. Распределение температур в к-фазе волны горения в зависимости от расстояния, полученное 1-й термопарой.

казывает хорошее соответствие расчетных кусочных аппроксимаций эксперименту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нитроглицериновый порох НБ при давлениях 1–60 атм горит в очаговом режиме. Очаг формируется поперечной волной с пологим профилем фронта горения. Скорость распространения фронта по поверхности образца изменяется в широком интервале: $2 < V_r < 6$ мм/с (в частности, при атмосферном давлении $V_r \sim 2.0$ – 2.7 мм/с), и зависит от давления как $V_r = 4.3p^{0.24}$ [данная работа, 4, 15, 16].

На фронтальном профиле волны скорость также изменяется: например $0.3 < U_n < 1.6$ мм/с при $V_r = 2.6$ мм/с или $0.4 < U_n < 3$ мм/с при $V_r = 6$ мм/с. Вертикальная скорость сгорания нижней части профиля (дна очага) может изменяться по мере распространения очага в пределах от 1 до 0.13 мм/с или до нуля при погасании.

Средняя вертикальная скорость горения для произвольной точки на поверхности зависит от базы измерения и разброс скоростей на базе до 1 мм составляет $0.2 \leq U_h \leq 1.1$ мм/с, $0.4 \leq U_h \leq 0.67$ мм/с на базе до 3 мм и $U_h = 0.56$ мм/с на базе 9 мм. Средняя скорость сгорания образца в целом равна $U = 0.6$ мм/с при $p = 1$ атм, а для давлений $5 \leq p \leq 120$ атм была получена зависимость $U_{av} = 0.9p^{0.65}$.

Оценки размеров очагов по их характерному (максимальному) размеру описываются следующей зависимостью от давления: $L_m = 2.6p^{-0.76}$ (при $1 \leq p \leq 60$ атм), а от средней скорости – зависимостью $L_m = 2.6U^{-1.17}$ (при $0.7 \leq U \leq 12$ мм/с). Критический диаметр горения образца связан с максимальным (характерным) размером очага соотношением $D_{cr} \approx 3L_m$, при меньшем количестве очагов образец гаснет.

Настоящая работа была выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ “Процессы горения и взрыва” (регистрационный номер 122040500073-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синаев К.И. // Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М.: Наука, 1968. С. 59.
2. Кочаков В.Д., Синаев К.И. // Физика горения и методы ее исследования. Вып. 5. Чебоксары: Чувашский ГУ, 1975. С. 118.
3. Абриков С.А., Аверсон А.Э. и др. // Матер. V Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Горение конденсированных систем. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1977. С. 69.
4. Маршаков В.Н. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 4. С. 530.
5. Ананьев А.В., Истратов А.Г. и др. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 12. С. 47.
6. Маршаков В.Н., Истратов А.Г., Пучков В.М. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 4. С. 100.

7. *Marshakov V.N., Istratov A.G.* // Intern. Conf. on Combustion and Detonation. Zel'dovich Memorial, 2004. Moscow: TORUS PRESS Ltd., 2004. Paper W2-2. 11 P.
8. *Истратов А.Г., Маршаков В.Н.* // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 5. С.37.
9. *Маршаков В.Н., Истратов А.Г.* // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 2. С. 72.
10. *Маршаков В.Н., Пучков В.М.* // Горение и взрыв / Под ред. Фролова С.М. Вып. 2. М.: Торус Пресс, 2009. С. 93.
11. *Маршаков В.Н., Колесников-Свинарев В.И., Финяков С.В.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 2. С. 30.
12. *Маршаков В.Н.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 12. С. 61.
13. *Маршаков В.Н.* // Горение и взрыв / Под ред. Фролова С.М. Вып. 7. М.: Торус Пресс, 2014. С. 299.
14. *Маршаков В.Н.* // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 3. С. 124.
15. *Маршаков В.Н., Финяков С.В.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 24;
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17060103>
16. *Крупкин В.Г., Маршаков В.Н., Рашковский С.А.* // Горение и взрыв. 2019. Т. 12. № 1. С. 90;
<https://doi.org/10.30826/CE19120111>
17. *Рашковский С.А., Крупкин В.Г., Маршаков В.Н.* // Горение и взрыв. 2019. Т. 12. № 4. С. 116.
18. *Маршаков В.Н., Крупкин В.Г., Рашковский С.А.* // Горение и взрыв. 2020. Т. 13. № 1. С.124.
19. *Зенин А.А.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН СССР, 1976.
20. *Зенин А.А.* Физические процессы при горении и взрыве. М.: Атомиздат, 1980. С. 68.

УДК 544.454:662+536.66

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ К УДАРУ И СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

© 2023 г. Г. М. Назин¹, Б. Л. Корсунский^{1, 2}, А. И. Казаков^{1*}, А. В. Набатова¹, Н. Г. Самойленко¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Федеральный исследовательский центр им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 01.04.2022;

после доработки 29.04.2022;

принята в печать 20.05.2022

Выделена группа из 14 взрывчатых соединений, для которых имеются корректные данные как по чувствительности к механическим воздействиям, так и по кинетике реакции термического разложения. Оценены кинетические параметры начальной стадии разложения в твердой фазе. С использованием этих параметров по формулам, описывающим очаговый взрыв, рассчитана критическая температура самовоспламенения $T_{кр}$, критический радиус очага и объемная мощность теплового потока, вызывающего самовоспламенение. Выявлена корреляционная связь $T_{кр}$ с критическим давлением $P_{кр}$, при котором происходит взрыв образца. Проведено сравнение эффективности действия на чувствительность таких факторов, как скорость реакции термического разложения и теплота взрыва.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, чувствительность к механическим воздействиям, термическое разложение, корреляционные соотношения, связь со строением.

DOI: 10.31857/S0207401X23030123, EDN: NBVFBA

ВВЕДЕНИЕ

Установление связи чувствительности со строением взрывчатых веществ (ВВ) является актуальной, но до сих пор все еще не решенной проблемой. В литературе приводятся корреляционные зависимости чувствительности от теплоты взрыва [1], кислородного баланса (КБ) [2, 3], электроотрицательности соединений [4], химического сдвига протонов в спектрах ЯМР [5] и ряда других показателей [6], которые могут указывать на связь чувствительности как с энергетическими свойствами соединений, так и с их реакционной способностью. Однако все эти разнородные зависимости имеют частный характер, охватывают лишь небольшие группы веществ и, скорее всего, являются отражением зависимости чувствительности от такой более универсальной и важной характеристики ВВ, как скорость реакции термического разложения.

Гипотеза о тесной связи чувствительности с реакцией термического разложения была высказана еще в первой половине прошлого века (см. [7]). Однако до сих пор эта гипотеза не получила развития главным образом из-за отсутствия надежных данных по кинетике разложения. В теоретической работе [8] установлено наличие фундаментальной связи чувствительности с реакционной

способностью и стабильностью ВВ. Отмечается также, что значение константы скорости термораспада k_1 (правда, не экспериментальное, а расчетное) при критических температурах изменяется в пределах одного порядка, и прогнозируется гиперболическая зависимость критического давления $P_{кр}$ от k_1 . В то же время в этой статье не приведено соотношений между $P_{кр}$ и k_1 , удобных для практического использования. В предлагаемой работе проведен более детальный анализ этой темы, выполненный на основе корректных экспериментальных значений кинетических параметров реакции разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование кинетики термического превращения ВВ в изотермических условиях проводили на автоматическом дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-2, разработанном и изготовленном в ИПХФ РАН (Россия) [9], в стеклянных запаянных ампулах с внутренним объемом около 2 см³, не имеющих холодных частей, что позволяет сохранять все продукты превращения в зоне реакции. Навеска исследуемых веществ составляла примерно 10 мг, а величина отношения массы навески к свободному

Таблица 1. Кинетические параметры реакции термического разложения соединений

Соединение	$T_{пл}$, К	Среда	ΔT , К	E , кДж/моль	$\lg$ (Z , с ⁻¹)	Ссылка
1,3,5-Триамино-2,4,6-тринитробензол – ТАТБ, (1)	623	Твердая фаза	557–593	172.5	11.6	[11]
Тротил (2)	355	Расплав	488–523	194.6	12.9	[11]
5-Амино-4,6-динитро-бензофуросан (3)	573	Газ	488–583	154.0	11.7	[17]
Пикриновая кислота (4)	395	Расплав	523–573	161.1	11.5	[18]
Гексоген (5)	477	Раствор в ДНБ	453–483	166.1	14.3	[11]
Тетрил (6)	402	Раствор в ДНБ	468–503	150.7	13.8	[11]
Октоген (7)	553	Раствор в ТНБ	463–503	171.6	14.8	[11]
ТЭН (8)	414	Расплав	304–428	163.2	13.8	[11]
Бензотрифуроксан (9)	471	Раствор в ТНБ	463–477	173.7	13.8	[11]
Бис-(тринитроэтил)-нитрамин (10)	369	Расплав	313–289	153.6	15.5	[11]
1,1,1,3,6,8,8,8-Октанитро-3,6-диазаоктан (11)	445	Раствор в ДНБ	433–453	174.5	16.9	[11]
Гексанитрогексаазаизовюрцитан (12)	481	Твердая фаза	463–477	151.9	13.6	[19]
Фуразанотетразиндиоксид (13)	386	Расплав	383–413	168.7	18.2	[20]
Бис(дифтораминодинитроэтил)нитрамин (14)	375	Расплав	313–423	153.6	15.5	[11]

Примечание: Растворители: ДНБ – *m*-динитробензол, ТНБ – *сим*-тринитробензол.

объему ампулы – примерно $5 \cdot 10^{-3}$ г/см³ при всех указанных температурах испытания. Термические превращения ВВ в неизотермическом режиме изучали методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F3 Jupiter производства компании Netzsch (Germany) в диапазоне температур 30–430°C в потоке газообразного аргона (40 мл/мин) и скоростях нагрева 5 и 10 град/мин. Для измерений использовали стандартные корундовые тигли ($V = 85$ мкл, $d = 6.8$ мм), завальцованные крышкой с отверстием. В качестве эталона использовали пустой тигель. Взвешивание осуществляли на внутренних весах с точностью $\pm 10^{-4}$ мг. Масса навески составляла около 2 мг. Перед измерением определяли базовую линию путем построения графика коррекции с пустыми тиглями. Анализ газов, образующихся в результате разложения образца, проводили с помощью подключенного к прибору квадрупольного масс-спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно тепловой теории чувствительности [10], возбуждение взрыва при механическом воздействии протекает в две последовательные стадии. Сначала в результате трения частиц при неупругой деформации образца в нем возникают горячие точки – микроскопические очаги, разогретые до температур порядка 1000 К. Разогрев зависит от таких свойств, как предел прочности на сдвиг (т.е. удельный коэффициент трения) и

теплоемкость вещества. С реакцией разложения этот этап связан слабо. Однако из самого существования первого этапа вытекает требование, чтобы вещество в очаге, нагретом до критической температуры самовоспламенения $T_{кр}$, находилось в твердом состоянии. Вторая стадия инициирования заключается в самовоспламенении очага, нагретого на первом этапе до температуры $T_{кр}$. Единственной причиной самовоспламенения является реакция термического разложения, поэтому именно на этой стадии можно ожидать проявления связи реакции с чувствительностью.

Чтобы установить взаимозависимость между чувствительностью и реакцией разложения, необходимо прежде всего представить набор веществ, для которых имеются корректные (полученные на одном копуре) сведения по чувствительности и достаточно точные (с ошибкой определения энергии активации, не превышающей 8 кДж/моль) данные по кинетике разложения. Анализ работ [1–6, 10–15] показал, что этому требованию соответствуют только 14 соединений, представленных в табл. 1. Все они принадлежат к группе известных вторичных ВВ и в основном относятся к соединениям состава HCNO.

Далее надо выбрать параметры, однозначно характеризующие реакцию и чувствительность, и проверить наличие связи между этими параметрами. В качестве меры чувствительности использовано давление сжатия образца $P_{кр}$ [16], которое соответствует верхнему пределу чувствительности вещества. Значения $P_{кр}$ для выбранных соединений взяты из работы [1]. Равноценными характеристиками, которые используются для сравнения реак-

ционной способности соединений, могут быть константа скорости, определенная при постоянной температуре, или температура, соответствующая заданному значению константы скорости. Выбор между этими характеристиками был сделан по результатам приведенных ниже расчетов.

Формулы для расчета $T_{кр}$

Критические условия очагового самовоспламенения определяются следующим образом [10, 21, 22]:

$$\begin{aligned} r^2 E \rho Q_{разл} Z \exp(-E/RT_{кр}) / \lambda R T_{кр}^2 = \\ = 12.1 \left[\ln E(T_{кр} - T_0) / R T_{кр}^2 \right]^{0.6}, \end{aligned} \quad (1)$$

а период индукции выражается формулой

$$\tau_{инд} = c_p R T_{кр}^2 \exp(E/RT_{кр}) / Q_{разл} E Z. \quad (2)$$

В этих формулах r – радиус очага, ρ – плотность вещества, $Q_{разл}$ – тепловой эффект реакции разложения на единицу массы, E – энергия активации, Z – предэкспоненциальный множитель, λ – теплопроводность, c_p – теплоемкость, R – газовая постоянная, $T_{кр}$ – критическая температура самовоспламенения, T_0 – начальная температура очага.

Уравнение (1) содержит ряд параметров и их сочетаний, которые мало зависят от строения соединений и которые в первом приближении, часто рассматриваются как постоянные величины. В работах [10, 22] показано, что численное значение всей правой части уравнения (1) при любых значениях E и $T_{кр}$, встречающихся в ряду ВВ, изменяется в пределах 20–25. Поэтому без существенной ошибки можно записать

$$r^2 E \rho Q_{разл} Z \exp(-E/RT_{кр}) / \lambda R T_{кр}^2 = 22.5. \quad (3)$$

В монографии, [10] отмечается, что период индукции самовоспламенения, $\tau_{инд}$, не может превышать 10^{-5} с. Оценки температур $T_{кр}$ по уравнению (2) проведены в [10] при $\tau_{инд} = 10^{-5}$ с. В расчетно-теоретической работе [23] найдено, что $\tau_{инд}$ при копровых испытаниях составляет около 11.3 мкс, т.е. близок к 10^{-5} с. Так же, как и в [10], основные расчеты сделаем, принимая $\tau_{инд} = 10^{-5}$ с.

Отметим, что в формулу (1) входят две важные величины, связанные с реакцией разложения: константа скорости $k_1 = Z \exp(-E/RT_{кр})$, которая, как показано в [10], описывает самую раннюю стадию распада (на 1%), и отнесенная к единице объема мощность теплового потока $W = \rho Q_{разл} k_1$, от которой зависят рост температуры очага и его самовоспламенение.

Для проведения расчетов по формулам (2) и (3) необходимо знать тепловой эффект реакции разложения, $Q_{разл}$, и кинетические параметры разло-

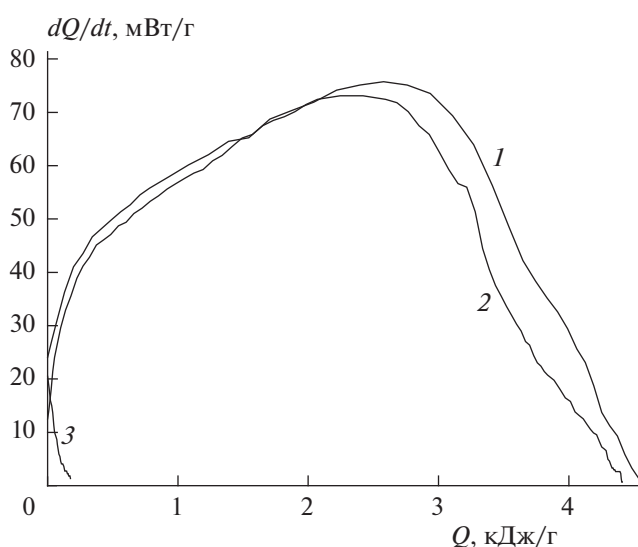


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от текущей теплоты процесса для ТЭНа: 1 – 140°C, $m/V = 2.3 \cdot 10^{-3}$ г/см³; 2 – 140°C, $m/V = 1.8 \cdot 10^{-3}$ г/см³; 3 – 293°C, остаток после разложения навески с $m/V = 1.8 \cdot 10^{-3}$ г/см³ при 140°C.

жения в твердом состоянии, $k_{1\text{тв}}$. Экспериментальные данные по $Q_{разл}$ и $k_{1\text{тв}}$ практически отсутствуют.

Экспериментально-расчетное определение $Q_{разл}$, $Q_{пл}$ и $E_{тв}$

Значения $Q_{разл}$ для ключевых соединений были определены экспериментально с использованием микрокалориметра. Чтобы зафиксировать тепловыделение на ранней стадии распада, сначала опыты проводили при температуре, соответствующей $k_1 = 10^{-6}$ с⁻¹. При таком значении константы скорости время разложения на 1% составляет более 150 мин, что в 10 раз больше периода прогрева ампулы в калориметре. Затем температуру повышали на 150 градусов и измеряли тепловыделение на конечном этапе реакции. Как правило, дополнительное тепловыделение было незначительным. Типичные кинетические кривые тепловыделения представлены на рис. 1.

Измерения $Q_{разл}$ проведены также методом ДСК с использованием проточного калориметра STA 449 F5 (Netzsch, Germany). Вследствие удаления NO_2 из зоны реакции значения $Q_{разл}$, полученные этим методом, всегда существенно меньше, чем при измерениях в запаянной ампуле. Зато эта методика позволяет следить за выделением тепла и изменением веса после прохождения пика тепловыделения вплоть до 670 К. Ни для одного из изученных соединений такого изменения (отклонения от нулевой линии) не наблюдалось. Качественный масс-спектрометрический анализ

Таблица 2. Теплофизические свойства веществ и значения энергии активации реакции в твердой фазе

Соединение	ρ , г/см ³	c_p , Дж/г · град	$Q_{\text{макс}}$, кДж/г	$\rho Q_{\text{макс}}$, кДж/см ³	$Q_{\text{разл}}$, кДж/г	$\rho Q_{\text{разл}}$, кДж/см ³	$Q_{\text{пл}}$, кДж/моль	ΔE , кДж/моль	$E_{\text{ТВ}}$, кДж/моль
1	1.987	1.25	4.97	9.88	3.98*	7.90	—	—	172.5
2	1.65	1.465	5.86	9.67	2.09*	3.45	17.5*	11.6	206.2
3	1.91	1.25	6.01	11.48	4.81**	9.19	32.1**	21.4	175.4
4	1.767	1.09	5.64	9.98	4.19*	7.40	12.5*	8.4	169.5
5	1.816	1.26	6.80	12.35	4.19*	7.60	34.5**	23.0	187.5
6	1.73	0.94	6.35	10.99	2.09*	3.62	17.0*	11.3	162.0
7	1.90	1.05	6.78	12.88	1.17*	2.23	31.4**	20.4	192.0
8	1.78	1.14	6.94	12.35	5.90*	10.50	43.9*	29.3	192.5
9	1.90	1.25	6.99	3.28	5.59**	10.62	26.4**	17.6	191.3
10	1.96	1.25	5.46	10.71	4.37**	8.56	37.7*	25.1	178.7
11	1.88	1.25	7.29	13.56	5.83**	10.96	25.1**	16.7	191.2
12	2.04	1.25	6.94	1.416	4.60*	9.38	26.8**	17.9	169.8
13	1.84	1.25	8.10	1.49	1.82*	3.35	21.8**	14.5	183.2
14	2.04	1.25	6.55	13.36	4.72*	9.63	40.4*	26.8	180.4

* Экспериментальные данные.

** Вычислено из уравнений $Q_{\text{разл}} = 0.8Q_{\text{макс}}$ или $Q_{\text{пл}} = 56T_{\text{пл}}$ (в Дж/моль).

конечных продуктов распада, выполненный в рамках этой же методики, показал, что во всех случаях продуктами являются N_2 , NO, N_2O , CO, CO_2 , HCN, HCNO и $(CN)_2$. Кроме того, после разложения всегда остается нелетучий остаток в количестве 5–10% по весу.

Полученные данные (см. табл. 2) показывают, что для ароматических нитросоединений, нитраминнов и соединения **13** $Q_{\text{разл}}$ в 2–3 раза ниже, чем $Q_{\text{макс}}$. Для остальных типов веществ без большой погрешности можно принять $Q_{\text{разл}} = 0.8Q_{\text{макс}}$, где $Q_{\text{макс}}$ — максимальная теплота взрыва, соответствующая превращению вещества в продукты, соответствующие термодинамическому равновесию, а именно в H_2O , N_2 , CO_2 и C. Во всех случаях $Q_{\text{разл}}$ меньше $Q_{\text{макс}}$, что связано с кинетическим контролем состава продуктов. В первом, эндотермическом акте реакции обычно образуются свободные радикалы и NO_2 . Вторичные процессы, представляющие собой рекомбинацию или диспропорционирование свободных радикалов и их реакции с NO и NO_2 , идут с большей скоростью, чем первый акт. В этих реакциях выделяется тепло, вместо NO_2 образуются NO и N_2O . Как только свободные радикалы и NO_2 исчезают, первый этап реакции заканчивается. Обычный состав продуктов после первого этапа приведен выше. Чтобы из всех этих соединений быстро получились продукты взрыва, необходимо поднять температуру до 2000 К.

Экспериментальное изучение реакции термического разложения в твердом состоянии весьма

затруднено (см. обзор [24]). Большинство исследований твердофазных реакций проведено при температурах ниже 550 К, когда преобладающее значение имеет реакция, идущая на дефектах кристалла. В молекулярных кристаллах этими дефектами являются дислокации, образующие границы микробоков. Считается, что для реакций, идущих на дефектах, т.е. на поверхности микробоков, энергия активации остается такой же как, в жидкой фазе: $E_{\text{деф}} = E_{\text{ж}}$, а предэкспонент уменьшается примерно в сто раз, $Z_{\text{деф}} = 0.01Z_{\text{ж}}$. Это соотношение может быть во многих случаях использовано для оценки $Z_{\text{ж}}$ по известному значению $E_{\text{деф}}$. Однако при более высоких температурах доминирующей становится реакция, идущая в ненарушенной кристаллической решетке, т.е. во всем объеме кристалла. Определить эту константу скорости экспериментально удается в редких случаях. Для низкоплавких соединений измерить скорость разложения в твердом состоянии вообще невозможно. Однако, используя полуэмпирическую модель “расплавленной клетки”, развитую для мономолекулярных реакций в твердой фазе (см. [24]), кинетические параметры твердофазного распада с удовлетворительной точностью можно рассчитать, исходя из данных по распаду в жидкой фазе (расплав), которые в случае независимости скорости от полярности среды могут быть заменены на данные, полученные в инертных растворителях или газовой фазе. Согласно этой модели элементарному акту распада предшествует расширение молекулярной клетки до такого объема, в котором действие сил кристаллической ре-

шетки исчезает и молекула реагирует с такой же скоростью, как в жидкой фазе.

Расширение молекулярной клетки происходит в результате флуктуации свободного объема, величина которого зависит от температуры. Поэтому образование расплавленной клетки сопровождается появлением добавочной энергии активации (ΔE), связанной с теплотой плавления $Q_{\text{пл}}$ простым соотношением: $\Delta E = RT \ln(k_{\text{ж}}/k_{\text{тв}}) = 2Q_{\text{пл}}/3$. Поступательное движение молекулы как целой частицы в реакции разложения не участвует, и поэтому при расчете ΔE учитывается только колебательно-вращательная составляющая $Q_{\text{пл}}$. Для реакции, идущей в объеме кристалла, предэкспоненциальный множитель Z при фазовом переходе “жидкость – твердое” не изменяется.

Для нахождения ΔE необходимо знать $Q_{\text{пл}}$. Для низкоплавких соединений эта величина была определена экспериментально с помощью проточного калориметра STA 449 F5 (Netzsch, Germany), отличающегося высокой чувствительностью и точностью измерения веса и температуры. Пример определения $Q_{\text{пл}}$ показан на рис. 2. Для остальных соединений значение $Q_{\text{пл}}$ рассчитывалось по известному из справочной литературы правилу: $Q_{\text{пл}} = 56T_{\text{пл}}$ [Дж/моль]. Значения $Q_{\text{пл}}$, ΔE и $E_{\text{тв}} = E_{\text{ж}} + \Delta E$ приведены в табл. 2.

Расчет $T_{\text{кр}}$, $W_{\text{кр}}$ и r

Из всех переменных, входящих в уравнения (2) и (3), экспериментальному определению не поддаются только температура $T_{\text{кр}}$ и радиус очага $r_{\text{кр}}$. Последние обычно рассчитывают, используя последовательно соотношения (2) и (3) [10]. При этом, как показано в [10], при отсутствии справочных данных по параметрам c_p и λ можно использовать их средние значения: $c_p = 1.25$ Дж/г · град и $\lambda = 10^{-3}$ Вт/см · град, отклонение от которых редко превышает 20%. Результаты расчетов значений $T_{\text{кр}}$, выполненные с использованием $Q_{\text{разл}}$ и $E_{\text{тв}}$ при $\tau_{\text{инд}} = 10^{-5}$ с $^{-1}$, приведены в табл. 3. Кроме того, отдельно была подсчитана объемная мощность теплового потока в критических условиях: $W_{\text{кр}} = \rho Q_{\text{разл}} Z \exp(-E_{\text{тв}}/RT_{\text{кр}})$.

Из табл. 3 видно, что критический размер очага $r_{\text{кр}}$ у всех веществ изменяется в очень узком интервале. Среднее значение $r_{\text{кр}} = 3 \cdot 10^{-4}$ см. Видно также, что тепловой поток $W_{\text{кр}}$ и константа скорости k_1 при соответствующей величине $T_{\text{кр}}$ изменяются в ограниченных пределах. В случае k_1 наблюдаемый разброс может быть связан с ошибкой, допущенной при экспериментальном определении энергии активации. Поэтому целесообразно охарактеризовать k_1 средним значением, $k_{1\text{ ср}}$, и средней погрешностью измерения, ϵ . Подсчет по дан-

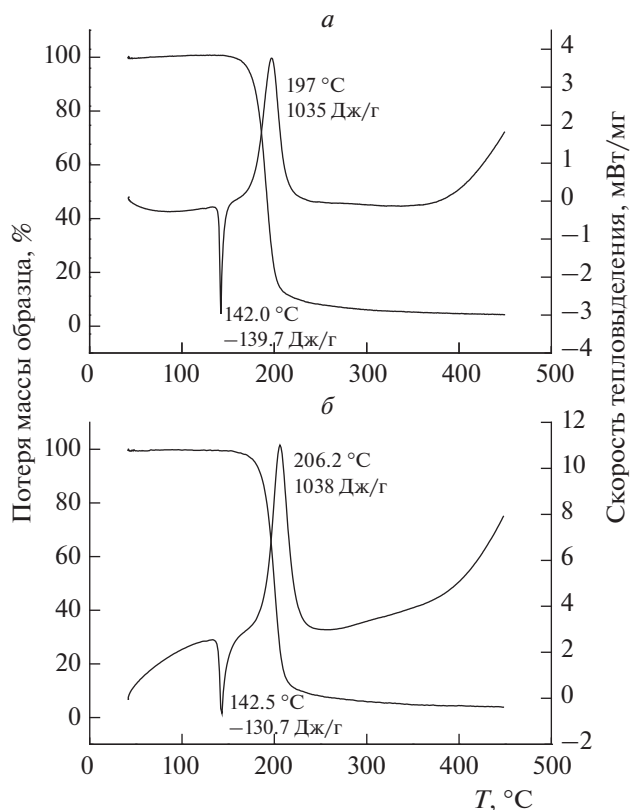


Рис. 2. Кривые ДСК и ТГ, полученные для ТЭНа при нагревании образца в потоке аргона со скоростью 5 (а) и 10 град/мин (б).

ным, приведенным для всех 14 соединений в табл. 3, дает $k_{1\text{ ср}} = 1.24 \cdot 10^3$ с $^{-1}$ и $\epsilon = 64\%$. Отклонение k_1 от среднего значения не превышает 2 раз, что лежит в пределах ошибки измерения энергии активации (8 кДж/моль). Можно ожидать, что реальные значения k_1 при соответствующей величине $T_{\text{кр}}$ у всех веществ близки к $k_{1\text{ ср}}$ и вещества различаются между собой только величиной $T_{\text{кр}}$, при которой достигается это значение константы скорости. Таким образом, параметр $T_{\text{кр}}$ следует признать характеристикой реакции, наиболее пригодной для обнаружения взаимосвязи реакции с чувствительностью.

Связь $P_{\text{кр}}$ с $T_{\text{кр}}$

На рис. 3 показана корреляционная связь $P_{\text{кр}}$ с $T_{\text{кр}}$. Видно, что между этими величинами существует связь с достаточно высоким коэффициентом корреляции $R = 0.91$ (№ 1 в табл. 4).

Представляет интерес определить, как влияет на величину $T_{\text{кр}}$ уменьшение $\tau_{\text{инд}}$, определяемого формулой (2). Принципиально важно также сделать оценку тех изменений $T_{\text{кр}}$, которые происходят при замене $E_{\text{тв}}$ на $E_{\text{ж}}$ и $Q_{\text{разл}}$ на $Q_{\text{макс}}$. Результа-

Таблица 3. Значения $T_{кр}$ и других параметров в критических условиях

Соединение	$T_{1\text{кр}}^a$, К	$T_{2\text{кр}}^b$, К	$T_{3\text{кр}}^c$, К	$T_{4\text{кр}}^z$, К	$k_1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при $T_{1\text{кр}}$	$W_{кр} \cdot 10^{-6}$, Вт/см ³	$r_{кр} \cdot 10^4$, см	$P_{кр}$, кбар
1	1122	1076	1076	—	3.71	29.35	3.02	12.5
2	1156	1200	1085	1031	1.34	4.63	3.06	10.6
3	1123	1171	957	945	0.63	5.89	3.08	10.1
4	1053	1096	978	962	1.99	15.7	3.43	9.5
5	865	891	755	740	0.95	7.2	3.15	8.2
6	798	823	736	701	0.63	2.28	3.74	8.0
7	887	913	787	734	3.16	7.04	3.37	7.1
8	774	794	652	652	0.45	4.7	3.34	6.6
9	870	896	785	782	0.66	7.01	3.08	5.6
10	737	757	630	625	0.69	6.40	3.06	5.2
11	702	718	639	633	0.38	4.08	3.11	5.1
12	701	720	617	608	0.89	8.37	3.00	3.7
13	633	647	581	556	1.26	4.2	3.00	3.4
14	742	762	628	621	0.63	6.08	3.01	3.1

^a Рассчитана по уравнению (2) при $\tau_{\text{инд}} = 10^{-5}$ с и значениях $E_{\text{ТВ}}$, $Q_{\text{разл}}$.

^b Рассчитана по уравнению (2) при $\tau_{\text{инд}} = 5 \cdot 10^{-6}$ с и значениях $E_{\text{ТВ}}$, $Q_{\text{разл}}$.

^c Рассчитана по уравнению (2) при $\tau_{\text{инд}} = 10^{-5}$ с и значениях $E_{\text{Ж}}$, $Q_{\text{разл}}$.

^z Рассчитана по уравнению (2) при $\tau_{\text{инд}} = 10^{-5}$ с и значениях $E_{\text{Ж}}$, $Q_{\text{макс}}$.

ты соответствующих расчетов представлены в табл. 3. Во избежание путаницы, каждому варианту расчета в табл. 3 присвоен свой номер. Корреляционные соотношения между $P_{кр}$ и $T_{кр}$, рассчитанные для разных сочетаний параметров, представлены в табл. 4.

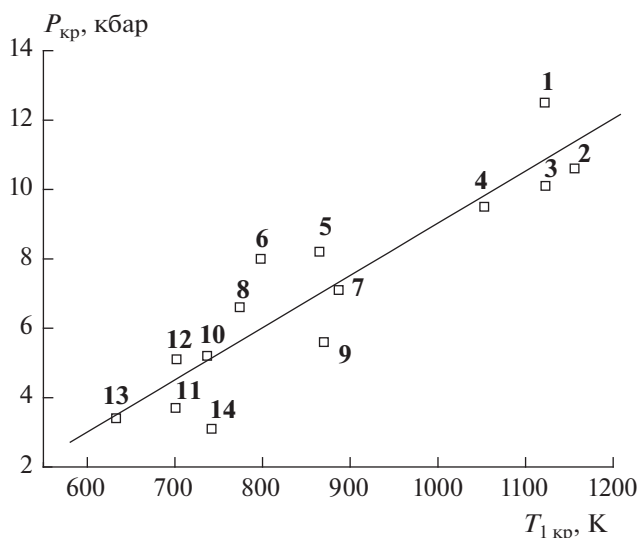


Рис. 3. Корреляционные зависимости $P_{кр}$ от $T_{1\text{кр}}$. Цифры возле точек соответствуют номерам соединений в табл. 1.

По результатам проведенных расчетов можно сделать несколько выводов. Если провести расчет $T_{кр}$ по уравнению (2), уменьшив при этом период индукции в 2 раза, т.е. при $\tau_{\text{инд}} = 5 \cdot 10^{-6}$ с, то для соединений 1–3 значения $T_{кр}$ уменьшаются на 50 градусов, т.е. на 5%, а для остальных соединений эти изменения еще менее значительны. При этом корреляционная связь $T_{кр}$ с $P_{кр}$ сохраняется на высоком уровне (№ 2 в табл. 4). Хорошая корреляция между $T_{кр}$ и $P_{кр}$ наблюдаются и в том случае, если вместо $E_{\text{ТВ}}$ использовать $E_{\text{Ж}}$ в сочетании как с $Q_{\text{разл}}$, так и с $Q_{\text{макс}}$ (№ 3 и № 4 в табл. 4). Сами значения $T_{кр}$ при этом уменьшаются на 50–100 градусов.

Устойчивость связи $P_{кр}$ с $T_{кр}$ свидетельствует о сильной зависимости чувствительности от скорости разложения и сравнительно малом влиянии на нее других факторов. Признавая универсальный характер зависимости $P_{кр}$ от $T_{кр}$, корреляционное соотношение № 4 (табл. 4), для построения которого вместо $Q_{\text{разл}}$ и $E_{\text{ТВ}}$ используются точнее и легче определяемые величины $E_{\text{Ж}}$ и $Q_{\text{макс}}$, можно рекомендовать для оценки относительной чувствительности новых соединений. Точность прогноза зависит от точности определения кинетических параметров реакции, но даже при приближенной оценке этих параметров и $T_{кр}$ возможно разделение соединений на три категории: ВВ малочувствительные, имеющие $P_{кр} > 10$ кбар, высо-

Таблица 4. Значения коэффициентов корреляционных зависимостей $Y = a + bX$

№ п/п	X	Y	a	b	R
1	$T_{1\text{ кр}}, \text{ К}$	$P_{\text{кр}}, \text{ кбар}$	-6.0 ± 1.7	0.015 ± 0.002	0.91
2	$T_{2\text{ кр}}, \text{ К}$	$P_{\text{кр}}, \text{ кбар}$	-5.7 ± 2.0	0.014 ± 0.002	0.89
3	$T_{3\text{ кр}}, \text{ К}$	$P_{\text{кр}}, \text{ кбар}$	-4.8 ± 1.5	0.015 ± 0.002	0.92
4	$T_{4\text{ кр}}, \text{ К}$	$P_{\text{кр}}, \text{ кбар}$	-4.4 ± 1.7	0.015 ± 0.002	0.89
5*	$\rho Q_{\text{макс}}, \text{ Дж/см}^3$	$P_{\text{кр}}, \text{ кбар}$	24.4 ± 3.4	-1.4 ± 0.3	0.83
6*	$\rho Q_{\text{макс}}, \text{ Дж/см}^3$	$T_{1\text{ кр}}, \text{ К}$	1850 ± 240	80 ± 20	0.77
7**	$\rho Q_{\text{макс}}, \text{ Дж/см}^3$	$P_{\text{кр}}, \text{ кбар}$	27.9 ± 2.3	-1.7 ± 0.2	0.97
8**	$\rho Q_{\text{макс}}, \text{ Дж/см}^3$	$T_{1\text{ кр}}, \text{ К}$	2120 ± 90	100 ± 7	0.99

* Рассчитано по данным для соединений 1–14.

** Рассчитано по данным для соединений 1, 3, 5, 11–13.

кочувствительные ($P_{\text{кр}} < 5$ кбар) и обладающие средней чувствительностью ($P_{\text{кр}} = 6\text{--}10$ кбар).

Учитывая доминирующую роль реакции разложения, можно предположить, что упомянутая выше взаимосвязь $P_{\text{кр}}$ и энергетических ($\rho Q_{\text{макс}}$ и КБ) или других показателей соединений существует только в тех случаях, когда сами эти показатели коррелируют с $T_{\text{кр}}$. Например, зависимость $P_{\text{кр}}$ от $\rho Q_{\text{макс}}$ (№ 5 в табл. 4), построенная для соединений 1–14, имеет коэффициент корреляции $R = 0.87$. Такую же пониженную величину $R = 0.77$ имеет зависимость $T_{\text{кр}}$ от $\rho Q_{\text{макс}}$ (№ 6 в табл. 4). Однако если на кривой зависимости № 5 убрать сильно выпадающие точки и провести сопоставление $P_{\text{кр}}$ с $\rho Q_{\text{макс}}$ по соединениям 1, 2, 5, 7, 11–13, то корреляция (№ 7 в табл. 4) сильно улучшается ($R = 0.97$). Одновременно до $R = 0.99$ повышается коэффициент корреляции для зависимости $T_{\text{кр}}$ от $\rho Q_{\text{макс}}$ (№ 8 в табл. 4).

Связь $T_{\text{кр}}$ с $\rho Q_{\text{макс}}$ или КБ является не совсем случайной. Наиболее вероятным представляется проявление этой связи в группе мощных ВВ. Повышение мощности ВВ достигается путем компактного насыщения молекул группами NO_2 или другими эксплозофорными группами. При этом повышаются энтальпия образования соединения, $Q_{\text{макс}}$ и КБ. Находясь в α - или β -положениях относительно реакционного центра, NO_2 -группы как электроотрицательные заместители влияют на скорость реакции. Отсюда и возникает связь $\rho Q_{\text{макс}}$ или КБ с $T_{\text{кр}}$. Очевидно, однако, что эта связь является возможной, но не обязательной. Если нитрогруппа вводится вдали от реакционного центра, то $Q_{\text{макс}}$ и КБ будут расти, а скорость реакции не изменится; при этом не будет изменяться и $P_{\text{кр}}$. Примеры постоянства чувствитель-

ности в широком диапазоне изменения КБ можно найти в работе [3]. В соединениях с положительным КБ тепловой эффект $Q_{\text{макс}}$ из-за избытка окислителя уменьшается, а константа скорости k_1 может увеличиться. В литературе отмечаются также случаи увеличения чувствительности при снижении энергетики соединений [25]. Это происходит из-за полной потери связи между $Q_{\text{макс}}$ и скоростью реакции. Так, например, в ряду пикриновой кислота — тринитрорезорцин — тринитрофтороглюцин $Q_{\text{макс}}$ уменьшается, а частота взрыва, определенная на стандартном копке по ГОСТ 4545-88, возрастает с 25 до 100%.

Разложение пикриновой кислоты заключается в переносе атома Н от группы ОН к нитрогруппе, т.е. в изомеризации в ациформу. Реакция имеет один реакционный центр, включающий группу ОН и одну из нитрогрупп, находящихся в *орто*-положении. Нитрогруппы в *мета*- и *пара*-положениях в реакции не участвуют. При введении второй и третьей группы ОН возникают новые центры реакции, идентичные первому. При этом тепловой эффект $Q_{\text{разл}}$ увеличивается соответственно в 2 и 3 раза, а главное, как показано в работах [11, 26], возрастает скорость реакции. Поэтому чувствительность с уменьшением $Q_{\text{макс}}$ не падает, а растет.

Необходимо отметить, что хорошая корреляция между $P_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}$ может наблюдаться только в том случае, если первая стадия инициирования у всех веществ будет протекать в одинаковых условиях, т.е. прочность на сдвиг, $\sigma_{\text{пр}}$, у всех веществ будет примерно одинаковой. По-видимому, такое постоянство $\sigma_{\text{пр}}$ имеет место для большинства HCNO -соединений. Во всяком случае, изменение $\sigma_{\text{пр}}$ в этом ряду не приводит к заметному искажению корреляционных соотношений между

$P_{кр}$ и $T_{кр}$. Тем не менее вопрос о влиянии $\sigma_{пр}$ на $P_{кр}$ HCNO-соединений заслуживает более детального рассмотрения. По данным, полученным в [10], в ряду тротил – пикриновая кислота – тетрил – ТЭН – гексоген – октоген значения $\sigma_{пр}$ равны соответственно 40, 52, 53, 60, 82, 125 МПа. Отклонение октогена от других соединений по величине $\sigma_{пр}$ следует признать значительным. Возможно, что именно из-за повышенного значения $\sigma_{пр}$ октоген имеет более высокую чувствительность, чем гексоген, хотя по величине $T_{кр}$ эти соединения отличаются мало. В монографии [10] отмечается также, что $\sigma_{пр}$ увеличивается с ростом температуры плавления и может зависеть от строения соединений. Самым важным свойством, влияющим на величину $\sigma_{пр}$, является пластичность материала. Аномально высокое значение $P_{кр}$ у ТАТБ может быть связано с тем, что это вещество, имея слоистое строение кристаллов [27], обладает определенной пластичностью и, следовательно, пониженным $\sigma_{пр}$.

В свете полученных результатов можно признать, что чувствительность HCNO-соединений, т.е. практически всех реальных ВВ, определяется в основном скоростью тепловыделения в реакции разложения. Полезным свойством соединений, снижающим чувствительность, является также пластичность кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для 14-ти взрывчатых веществ, которые представляют все основные классы ВВ состава HCNO, по формулам, описывающим очаговое самовоспламенение, проведен расчет критической температуры $T_{кр}$ с использованием (в соответствии с рекомендацией тепловой теории чувствительности) кинетических параметров (E и z), а также теплового эффекта ($Q_{разл}$) реакции термического разложения в твердой фазе. Показано, что $T_{кр}$ является наиболее точной характеристикой реакции разложения. Значения $T_{кр}$ лежат в интервале 700–1150 К. Между $P_{кр}$ и $T_{кр}$ существует корреляционная связь: $P_{кр} [\text{кбар}] = -6.0 + 0.002T_{кр}$ ($R = 0.91$). При замене $Q_{разл}$ и $E_{тв}$ на легче и точнее определяемые параметры, $Q_{макс}$ и $E_{ж}$, значения $T_{кр}$ уменьшаются, но корреляционная связь $T_{кр}$ с $P_{кр}$ сохраняется на прежнем уровне: $P_{кр} [\text{кбар}] = -4.4 + 0.015T_{кр}$ ($R = 0.89$). Эту корреляцию целесообразно использовать для приближенного прогноза относительной чувствительности новых соединений. Показано также, что описанные в литературе корреляционные зависимости чувствительности от энергетических показателей соединений (теплоты взрыва и кислородного баланса) существуют только в тех случаях, когда сами эти показатели коррелируют с $T_{кр}$.

Работа выполнена по темам госзаданий (регистрационные номера АААА-А19-119101690058-9, АААА-А19-119120690042-9 и АААА-А21-121011990037-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пепекин В.И., Корсунский Б.Л., Денисаев А.А. // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 5. С. 101.
2. Kamlet M.J., Adolph H.G. // Proc. 7th Sympos. (Intern.) on Detonation. V. 1. Annapolis, MD: NSWC, 1981. P. 60.
3. Kamlet M.J., Adolph H.G. // Prop., Expl., Pyrotech. 1979. V. 4. № 2. P. 30; <https://doi.org/10.1002/prep.19790040204>
4. Mullay J. // Ibid. 1987. V. 12. № 1. P. 60; <https://doi.org/10.1002/prep.19870120403>
5. Литвинов Б.В. Избр. тр. Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2014. С. 353.
6. Zeman S. // Prop., Expl., Pyrotech. 2000. V. 25. № 2. P. 66; [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4087\(200004\)25:2<66::AID-PREP66>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4087(200004)25:2<66::AID-PREP66>3.0.CO;2-Q)
7. Холево Н.А. Чувствительность взрывчатых веществ к удару. М.: Машиностроение, 1974.
8. Дубовик А.В. // Взрывное дело. 2020. № 126/83. С. 38
9. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машиных Л.Б. и др. // Тр. 4-й Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.
10. Афанасьев Г.Т., Боболев В.К. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. М.: Наука, 1968.
11. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1996.
12. Назин Г.М., Дубихин В.В., Далингер И.Л., Казаков А.И., Набатова А.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 30; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010118>
13. Назин Г.М., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030092>
14. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 54; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060121>
15. Дубовик А.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 49; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030050>
16. Афанасьев Г.Т., Пепекин В.И. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 6. С. 70.
17. Фалыхов И.Ф., Шарнин Г.П., Сафин Н.М. и др. // Матер. 21 Междунар. пиротех. сем. М.: ИХФ РАН, 1995. С. 184.
18. Андреев К.К., Лю Бао-фен // Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1963. С. 349.
19. Patil D.G., Brill T.B. // Combust. and Flame. 1991. V. 87. P. 143.
20. Неделько В.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л. и др. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 3. С. 25; <https://doi.org/10.7868/S0207401X13030060>

21. *Дубовик А.В.* Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011.
22. *Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Гонтковская В.Т.* // ДАН. 1968. Т. 148. № 2. С. 380.
23. *Дубовик А.В.* // Там же. 1986. Т. 286. № 2. С. 333.
24. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Прокудин В.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 11. С. 1417.
25. *Нестеренко Д.А., Гаранин В.А., Казаков А.И. и др.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 10. С. 46;
<https://doi.org/10.7868/S0207401X14100094>
26. *Fan J., Gu Z., Xiao H., Dong H.* // J. Phys. Org. Chem. 1998. V. 11. № 3. P. 177;
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1395\(199803\)11:3<177::AIDC990>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1395(199803)11:3<177::AIDC990>3.0.CO;2-9)
27. *Cady H.H., Larson A.C.* // Acta Cryst. 1965. V. 18. № 3. P. 485;
<https://doi.org/10.1107/s0365110x6500107x>

УДК 544.032.4

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗИФИКАЦИИ УРОТРОПИНА В ПОТОКАХ АЗОТА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

© 2023 г. Е. А. Салганский^{1*}, Д. О. Глушков², М. В. Салганская¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

*E-mail: sea@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.08.2022;

после доработки 15.09.2022;

принята в печать 20.09.2022

На основе данных термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии определены кинетические характеристики термического разложения уротропина в потоках N_2 и CO_2 . Скорости нагрева образцов составляли 20, 60 и 90 К/мин. Значения кинетических констант скорости разложения уротропина определены по методу Киссинджера. При газификации в азоте энергия активации термораспада уротропина увеличивается со 106 до 139 кДж/моль в условиях роста степени превращения вещества. Значение предэкспонента также увеличивается с $0.35 \cdot 10^9$ до $145 \cdot 10^9$ с⁻¹. Разложение уротропина протекает по экзотермической реакции с теплотой 368, 339 и 275 кДж/кг для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин соответственно. При газификации в углекислом газе энергия активации термораспада уротропина сначала увеличивается со 110 до 132 кДж/моль по мере увеличения степени превращения, а затем снижается до 120 кДж/моль. Теплота разложения уротропина в потоке CO_2 составляет 382, 327 и 303 кДж/кг для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин соответственно.

Ключевые слова: уротропин, гексаметиленetetрамин, газификация, кинетика, теплота разложения, методы ТГА и ДСК.

DOI: 10.31857/S0207401X23030147, **EDN:** NCSTBG

ВВЕДЕНИЕ

Уротропин (гексаметиленetetрамин, гексамин) — это полициклический амин, широко применяемый в медицине [1, 2], в производстве фенолформальдегидных смол [3], при получении белковых и других пластмасс [4, 5], в качестве пищевой добавки [6], а также в производстве энергетических веществ [7, 8]. Одной из особенностей уротропина является то, что при нагревании он разлагается без плавления. Поэтому уротропин применим в качестве модельного горючего для исследования режимов и характеристик работы низкотемпературных газогенераторов [9]. Продукты разложения горючего являются источниками калорийных газов, сжигаемых в энергетических установках [10–12]. Для различных аппаратов разрабатываются свои силовые установки [13–15].

Математическое моделирование процесса газификации горючих веществ основано на исходных данных о скоростях химических реакций разложения. Известно [16–18], что режим и скорость термодеструкции веществ определяются температурными условиями процесса. Для измерения скорости реакции процесса широко применяется

метод термогравиметрического анализа (ТГА) [19–21]. Для определения теплоты химической реакции используют метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [22–24].

Газификация горючего в низкотемпературном газогенераторе протекает в условиях фильтрации высокотемпературных газов. Закономерности фильтрации через пористое горючее аналогичны фильтрационному горению твердых топлив [25, 26]. Основные компоненты продуктов горения таких топлив — азот, углекислый газ и пары воды. То есть газификация горючего в газогенераторе протекает в инертной или восстановительной среде. Поэтому целью работы является определение кинетических характеристик термического разложения уротропина в инертной и восстановительной средах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении серий ТГА- и ДСК-исследований использовался технический уротропин (ТУ 2478-014-74999404-2006) плотностью 1157 кг/м³. Масса навесок уротропина для термоанализатора TGA/DSC 3+ производства компании Mettler

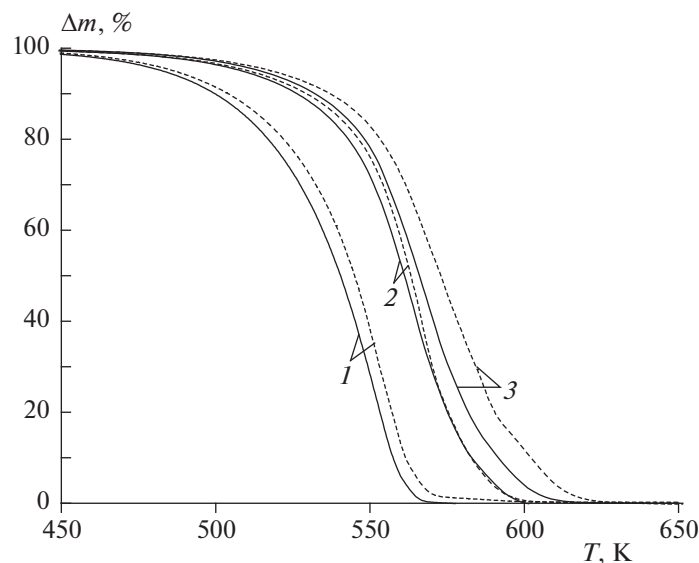


Рис. 1. Кривые ТГ (изменения массы) процесса газификации уротропина в потоке азота (сплошные линии) и углекислого газа (штриховые). Скорость нагрева: 1 – 20 К/мин, 2 – 60 К/мин, 3 – 90 К/мин.

Toledo (Switzerland) составляла около 40 мг. В качестве фильтрующего газа в разных сериях анализов использовали азот и углекислый газ. Расход газа составлял около 60 мл/мин. Навески уротропина в корундовых тиглях нагревали от 300 до 650 К (от комнатных значений температуры до значений, при которых заканчивалось протекание физико-химических процессов) со скоростями 20, 60 и 90 К/мин. Систематические погрешности измерения температуры и массы составляли ± 0.5 К и 5 мкг соответственно. Обработка ТГА-данных осуществлялась с помощью ПО STARe (Mettler Toledo, Switzerland). Основными регистрируемыми характеристиками в условиях термической конверсии навески были потеря массы и величина теплового потока.

Значения кинетических характеристик термического разложения уротропина определялись в рамках метода Киссинджера [27–29]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{RT},$$

где T – температура, соответствующая данной глубине превращения, К; E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К; k_0 – предэкспонент, с^{-1} ; β – скорость нагрева, К/с.

Таким образом, согласно приведенному выше выражению реализуется линейная зависимость его левой части от обратной температуры. По величине углового коэффициента такой линейной функции можно рассчитать энергию активации, а с использованием значения свободного коэффициента – предэкспонент [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены кривые ТГ, ТГА процесса газификации уротропина в инертной (N_2) и восстановительной (CO_2) средах. В зависимости от скорости нагрева использованы следующие обозначения кривых: 1 – 20 К/мин, 2 – 60 К/мин, 3 – 90 К/мин.

На рис. 1 представлены зависимости (кривые ТГ) изменения массы уротропина от температуры в потоках азота и углекислого газа. Газификация уротропина интенсифицируется после его прогрева до температуры 450 К. В инертной среде образец полностью газифицируется при достижении температур 566, 597 и 612 К для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин соответственно. Стоит отметить, что соответствующие начальные массы навесок составляли 38.63, 40.06 и 40.87 мг.

В потоке углекислого газа уротропин полностью газифицируется при достижении температур 589, 598 и 623 К соответственно для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин. Соответствующие начальные массы навесок составляли 40.49, 39.94 и 39.90 мг. На основании результатов анализа можно сделать обоснованный вывод, что в восстановительной среде газификация уротропина протекает дольше, чем в инертной, при идентичных условиях нагрева.

На рис. 2 представлены зависимости (кривые ТГА) скорости изменения массы уротропина от температуры в потоках азота и углекислого газа. Для скорости нагрева 20 К/мин максимальная скорость уменьшения массы уротропина составляет $45\% \cdot \text{мин}^{-1}$ при температуре 555 К как в потоке азота, так и в потоке углекислого газа. При скорости

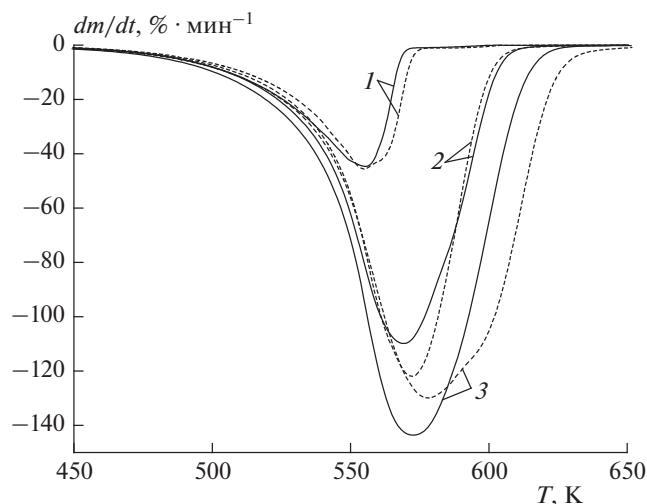


Рис. 2. Кривые ТГА (скорости изменения массы) процесса газификации уротропина в потоке азота (сплошные линии) и углекислого газа (штриховые). Скорость нагрева: 1 – 20 К/мин, 2 – 60 К/мин, 3 – 90 К/мин.

нагрева 60 К/мин максимальная скорость потери массы уротропина составляет $110\% \cdot \text{мин}^{-1}$ при температуре 569 К в потоке азота и $122\% \cdot \text{мин}^{-1}$ при температуре 572 К в потоке углекислого газа. При скорости нагрева 90 К/мин максимальная скорость уменьшения массы уротропина составляет $144\% \cdot \text{мин}^{-1}$ при температуре 573 К в потоке азота и $130\% \cdot \text{мин}^{-1}$ при температуре 578 К в потоке углекислого газа. В условиях наиболее высокой скорости нагрева в восстановительной среде газификация уротропина протекает медленнее, чем в азоте, и максимальная скорость изменения массы характерна для области относительно больших значений температуры. Также стоит отметить, что чем выше скорость нагрева уротропина, тем в более широком температурном диапазоне протекает газификация.

На рис. 3 представлены графики зависимости $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ при разных значениях степени превращения (25, 50 и 75%) уротропина для определения энергии активации его газификации в потоках азота и углекислого газа. Результаты расчета кинетических констант газификации уротропина представлены в табл. 1. В случае газификации в азоте энергия активации термораспада уротропина увеличивается со 106 до 139 кДж/моль с ростом степени превращения. Значение предэкспонента также возрастает. При газификации в углекислом газе энергия активации термораспада уротропина сначала увеличивается со 110 до 132 кДж/моль по мере увеличения степени превращения, а затем снижается до 120 кДж/моль. Аналогичная тенденция характерна для изменения значений предэкспонента.

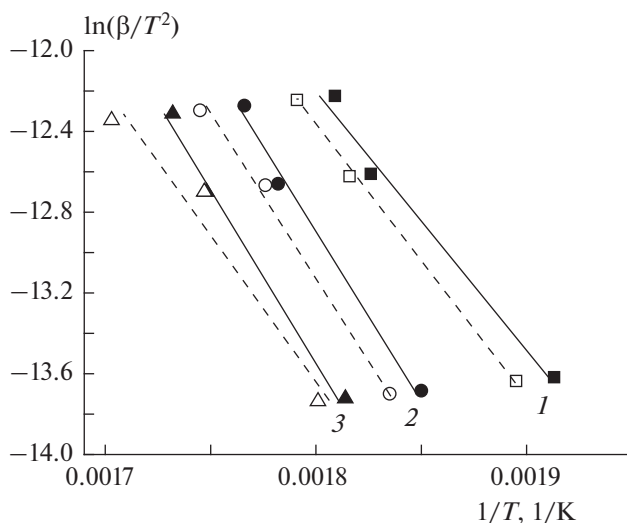


Рис. 3. Графики зависимости $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ при разных значениях степени превращения уротропина: 1 – 25%, 2 – 50%, 3 – 75%, для определения энергии активации его газификации в потоке азота (сплошные линии и темные точки) и углекислого газа (штриховые линии и светлые точки).

Полученные результаты хорошо соответствуют результатам ранее выполненных исследований [31, 32]. В работе [31] изучена газификация уротропина в потоке азота при скоростях нагрева менее 10 К/мин, а также в изотермических условиях. Установленное значение энергии активации разложения уротропина составляет около 120 кДж/моль, а предэкспонента – $7.98 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. В работе [32] проведены эксперименты по разложению уротропина в аналогичных условиях. Установленное значение энергии активации его разложения составляет около 150 кДж/моль.

На рис. 4 представлены зависимости (кривые ДСК) теплового потока от температуры при газификации уротропина в потоке азота и в потоке углекислого газа. Видно, что разложение уротропина – это экзотермический процесс. Чем выше скорость нагрева, тем больше значение модуля теплового потока [33]. При этом минимальные значения теплового потока соответствуют обла-

Таблица 1. Значения кинетических констант газификации уротропина в потоке N_2 или CO_2 при разных значениях степени превращения

Степень превращения, %	E , Дж/моль		k_0 , с^{-1}	
	N_2	CO_2	N_2	CO_2
25	106290	110125	$0.35 \cdot 10^9$	$0.69 \cdot 10^9$
50	135377	131725	$123 \cdot 10^9$	$42.6 \cdot 10^9$
75	138899	119588	$145 \cdot 10^9$	$1.66 \cdot 10^9$

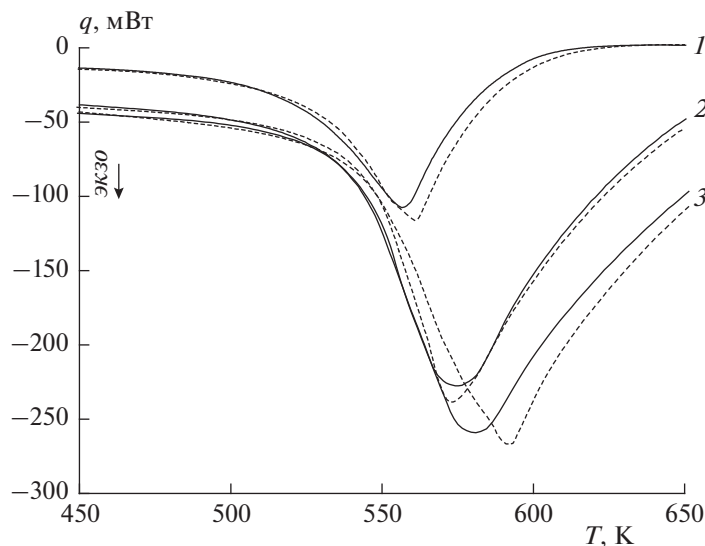


Рис. 4. Кривые ДСК (тепловой поток) газификации уротропина в потоке азота (сплошные линии) и углекислого газа (штриховые). Скорость нагрева: 1 – 20 К/мин, 2 – 60 К/мин, 3 – 90 К/мин.

сти относительно больших значений температуры. Результаты ДСК позволяют оценить теплоту газификации уротропина, которая в данной работе определялась для степени превращения образца в диапазоне от 2 до 98%. В инертной среде теплота газификации уротропина составила 368, 339 и 275 кДж/кг для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин соответственно. Для аналогичных условий в восстановительной среде теплота газификации уротропина составила 382, 327 и 303 кДж/кг соответственно. Для сравнения авторами работы [31] в рамках исследования газификации уротропина в потоке азота установлено, что значение теплоты его разложения составляет около 319 кДж/кг, но для моделирования этого процесса предложено использовать значение, равное 286 кДж/кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках методов термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии определены кинетические характеристики термического разложения уротропина в инертной и восстановительной средах. В качестве фильтрующего газа использованы азот и углекислый газ. Скорость нагрева навесок составляла 20, 60 и 90 К/мин. Значения кинетических констант процесса сублимации уротропина определены по методу Киссинджера.

Для процесса газификации в инертной среде получены следующие характеристики. Для степени превращения вещества в 25, 50 и 75% значения энергии активации термораспада уротропина составляют 106, 135 и 139 кДж/моль, соответственно, а значения предэкспоненциального коэффици-

ента для аналогичных условий – $0.35 \cdot 10^9$, $123 \cdot 10^9$ и $145 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Процесс разложения уротропина является экзотермическим с выделением 368, 339 и 275 кДж/кг теплоты для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин соответственно.

При газификации уротропина в восстановительной среде значения энергии активации термораспада составляют 110, 132 и 120 кДж/моль соответственно для степени превращения вещества 25, 50 и 75%. Соответствующие значения предэкспоненциального коэффициента равны $0.69 \cdot 10^9$, $42.6 \cdot 10^9$ и $1.66 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Процесс разложения уротропина идет по экзотермической реакции с выделением 382, 327 и 303 кДж/кг теплоты для скоростей нагрева 20, 60 и 90 К/мин соответственно.

Исследование выполнено по теме госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119100800130-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stepankova H., Swiatkowski M., Kruszynski R. et al. // Intern. J. Nanomed. 2021. V. 16. P. 4431; <https://doi.org/10.2147/IJN.S304902>
2. Tseng K.W., Hsiao Y.P., Jen C.P. et al. // Sensors. 2020. V. 20. 2455; <https://doi.org/10.3390/s20092455>
3. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. // Науч. обозрение. Техн. науки. 2017. № 2. С. 15.
4. Третьяков А.О. // Хим. пром-сть. 2005. Т. 82. № 11. С. 551.
5. Сапченко С.А., Барсукова М.О., Нохрина Т.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 3. С. 461.
6. Воробьев В.В. // Аграрная Россия. 2010. № 2. С. 2.

7. Xie Q., Zhang L., Yu X. *et al.* // Propell. Explos. Pyrotech. 2020. V. 45. № 12. P. 1859; <https://doi.org/10.1002/prep.202000087>
8. Turhan H., Atalar T., Erdem N. *et al.* // Ibid. 2013. V. 38. № 5. P. 651; <https://doi.org/10.1002/prep.201200162>
9. Salganskaya M.V., Zaichenko A.Yu., Podlesniy D.N. *et al.* // Acta Astronaut. 2022; <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.08.039>
10. Аврашков В.Н., Метёлкина Е.С., Мецераков Д.В. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 4. С. 36.
11. Селезнев Р.К. // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике. 2014. Т. 15. № 3. С. 4.
12. Салганский Е.А., Луценко Н.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 68; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030116>
13. Белобровина М.В., Сенюшкин Н.С. // Актуальные пробл. авиации и космонавтики. 2013. Т. 1. № 9. С. 47.
14. Salgansky E.A., Lutsenko N.A. // Aerosp. Sci. Technol. 2021. V. 109. 106420; <https://doi.org/10.1016/j.ast.2020.106420>
15. Фролов С.М., Иванов В.С. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 68.
16. Михалкин В.Н., Сумской С.И., Тереза А.М. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2208009X>
17. Юрьев Б.П., Дудко В.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 17; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010174>
18. Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N. // Acta Astronaut. 2021. V. 181. P. 612; <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.09.048>
19. Гольдберг В.М., Ломакин С.М., Тодинова А.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 4. С. 790.
20. Sieradzka M., Mlonka-Mędrala A., Magdziarz A. // Fuel. 2022. V. 330. 125566; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125566>
21. Жуйков А.В., Глушков Д.О. // ХТТ. 2022. № 5. С. 45.
22. Назин Г.М., Дубихин В.В., Казаков А.И. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010125>
23. Shen H., Qiao H., Zhang H. // Chem. Eng. J. 2022. V. 450. 137905; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137905>
24. Ramirez-Gutierrez C.F., Lujan-Cabrera I.A., Valencia-Molina L.D. *et al.* // Mater. Today Commun. 2022. V. 33. 104188; <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104188>
25. Салганская М.В., Глазов С.В., Салганский Е.А. и др. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 1. С. 27.
26. Rabinovich O.S., Malinouski A.I., Kislov V.M. *et al.* // Combust. Theor. Model. 2016. V. 20. № 5. P. 877; <https://doi.org/10.1080/13647830.2016.1190034>
27. Miura K., Maki T. // Energy Fuels. 1998. V. 12. № 5. P. 864; <https://doi.org/10.1021/ef970212q>
28. Zhang J., Wang Z., Zhao R. *et al.* // Energies. 2020. V. 13. 3313; <https://doi.org/10.3390/en13133313>
29. Zhang J., Chen T., Wu J. *et al.* // Roy. Soc. Chem. Adv. 2014. V. 4. 17513; <https://doi.org/10.1039/c4ra01445f>
30. Vyazovkin S. // Molecules. 2020. V. 25. 2813; <https://doi.org/10.3390/molecules25122813>
31. Rao G., Feng W., Zhang J. *et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 135. № 4. P. 2447; <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7359-8>
32. Peng H.L., Chen L.P., Lu G.B. *et al.* // Hanneng Cailiao/Chinese J. Energetic Mater. 2016. V. 24. № 5. P. 497; <https://doi.org/10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.012>
33. Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 44.

УДК 533.6.07

ВЛИЯНИЕ ЗАГРОМОЖДЕННОСТИ ПРОСТРАНСТВА НА ПАРАМЕТРЫ ВЗРЫВНЫХ ВОЛН ПРИ СГОРАНИИ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ ОБАКОВ

© 2023 г. С. И. Сумской^{1*}, А. С. Софьин², С. Х. Зайнетдинов², М. В. Лисанов², А. А. Агапов²

¹Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

²ЗАО «Научно-технический центр «Промышленная безопасность», Москва, России

*E-mail: sumskoi@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022;

после доработки 14.07.2022;

принята в печать 20.07.2022

Статья посвящена рассмотрению генерации волн давления при сгорании водородно-воздушных облаков в различных режимах. Рассматривалась задача о сгорании сферических облаков, в которых внутренний сферический объем сгорал с видимой скоростью в 240 м/с, а оставшийся внешний слой — с видимой скоростью в 100 м/с. Также для сравнения были рассмотрены два предельных случая: сгорание всего облака с постоянными скоростями в 100 и 240 м/с. Задача решалась численно в одномерной постановке, при этом фронт горения выделялся явно. В результате с помощью высокоточного численного моделирования показано, что догорание объемов водородно-воздушных смесей на открытом пространстве с невысокой скоростью (до 100 м/с) не приводит к увеличению давления в волнах, сгенерированных до этого при сгорании объема с высокой скоростью, соответствующей горению в загроможденном пространстве. Такая картина наблюдается для внутренней области различных размеров (доли облака, сгорающей с высокой скоростью).

Ключевые слова: горение облаков, волны давления, численное моделирование, взрывобезопасность, выделение фронта горения.

DOI: 10.31857/S0207401X23030159, **EDN:** NCVPEY

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области оценки последствий взрывов газовых топливно-воздушных, и в том числе водородно-воздушных, облаков ведутся последние десятилетия достаточно интенсивно. В самых ранних подходах для оценки последствий взрывных превращений в газовых облаках использовался метод тротилового эквивалента [1–3]. В этом случае параметры воздушной ударной волны (ВУВ) полагались эквивалентными параметрам ВУВ от взрыва эквивалентного по энергии заряда тротила. Такой подход недостаточно точно описывает параметры ВУВ [1, 4, 5], поскольку помимо количества выделившейся энергии большую роль играют такие факторы, существенно отличающие взрывные превращения газовых топливно-воздушных облаков от взрывов конденсированных взрывчатых веществ (ВВ — high explosive (HE)), как скорость энерговыделения и пространственное распределение изначального заряда.

Соответственно, можно отметить следующие отличия газовых взрывов от взрывов конденсированных зарядов:

- большой объем, занимаемый газовой топливно-воздушной смесью (ТВС), и вследствие этого большие времена собственно реагирования и разгрузки уже прореагировавших продуктов;

- существенно меньшие давления, достигаемые при газовых взрывах, и вследствие этого меньшая доля энергии взрыва, передающаяся в ВУВ, и меньшая диссипация энергии в ВУВ;

- при детонации газовых облаков наблюдаются волны давления с большей длительностью фазы сжатия, чем при сопоставимых взрывах зарядов конденсированного ВВ;

- в газовых облаках возможна не только детонация, но и низкоскоростные дефлаграционные режимы горения; при таких режимах могут образовываться волны сжатия с профилем давления, отличным от профиля давления в ВУВ: в волнах сжатия имеет место плавное нарастание давления.

Для того чтобы учесть все эти особенности газовых взрывов и более точно описывать парамет-

ры возникающей при этом ВУВ, в 80-х годах XX века были предложены параметрические формулы. Эти формулы в зависимости от расстояния описывают величины избыточного давления, импульса и длительности фазы сжатия, аналогичные параметры для фазы разрежения ВУВ и отраженных волн. Например, в работах [6] такие соотношения приводятся для случая детонации сферических газовых облаков.

Однако оценка параметров ВУВ для детонирующих облаков является очень консервативной (завышенной) для большинства взрывов газовых облаков при аварийных выбросах, так как в большинстве ситуаций облака сгорают в дефлаграционном режиме, а не детонируют, поскольку энергия источников зажигания мала. С точки зрения оценки последствий газовых взрывов это принципиальный момент, поскольку возникающие при детонации и дефлаграции взрывные нагрузки (в частности, избыточные давления) отличаются в разы.

Поэтому важно уметь оценивать параметры ВУВ, возникающих не только при детонации, но и при сгорании в дефлаграционных режимах облаков. Для такой оценки обычно используется аналитическое решение задачи о сферической звуковой волне от того или иного источника. В разных работах рассматриваются различные варианты решения этой задачи [7–11]. Такой подход реализован и в практических руководствах [1, 12, 13]. Во всех этих работах используются аналитические зависимости, полученные в акустическом приближении, для давления либо в ВУВ, либо в волне сжатия при различных скоростях дефлаграции в случае сгорания определенного количества ТВС. На протяжении последних десятилетий эти зависимости широко использовались на практике и были закреплены в ряде нормативных документов различного уровня [12, 14].

Следует, однако, отметить, что и такие зависимости несут в себе определенный консерватизм, т.е. параметры ВУВ в них могут быть завышены. Это возможно при переменной скорости горения. Модели из работ [7–14] базируются на предположении о том, что все облако сгорает с постоянной скоростью, которая прежде всего зависит от загроможденности пространства и вызываемой этой загроможденностью турбулизации пламени.

Однако разные части больших облаков ТВС могут сгорать с различной скоростью. Особый интерес представляет режим, когда внутренняя часть облака сгорает с высокой скоростью, а внешняя — с низкой. Такая ситуация интересна с практической точки зрения, когда облако частично расположено в загроможденном пространстве, где горение происходит с высокой скоростью, а

частично — на открытых незагроможденных пространствах, где горение происходит с существенно меньшей скоростью. В этом случае возникает ряд вопросов: каков вклад низкоскоростного горения в параметры генерируемых волн давления и можно ли пренебречь энерговыделением в областях сгорания смесей на открытых пространствах при оценке поражающего действия волн давления?

Авторы экспериментальных работ [15–18] наблюдали, что скорость горения резко падала при его выходе из загроможденного пространства в свободный объем. Соответственно, можно ожидать, что в этом случае ВУВ будет слабее по сравнению с ситуацией, когда все облако целиком сгорает с высокой скоростью, характерной для облака с загромождением. Такой процесс сгорания облака с переменной скоростью и генерацией ВУВ теоретически до сих пор не исследовался.

Вопросы о том, в какой степени при горении с переменной скоростью за генерацию ударных волн “отвечает” дефлаграционное горение с наибольшей скоростью и какой вклад в генерацию ВУВ вносит последующее сгорание облака с более низкой скоростью, остаются открытыми. Исходя из этого пробела в существующих представлениях, в данной работе предлагается рассмотреть задачу о горении в облаке, где существует область с высокой скоростью горения (в силу высокой загроможденности пространства) и граничащая с ней область с невысокой скоростью горения. Предполагается, что процесс развивается следующим образом: при сгорании части облака с высокой скоростью формируется волна давления, а после перехода горения в слабо загроможденную область пространства и сброса скорости горения генерация волны давления продолжается, но с меньшей интенсивностью. Основная цель работы — определение вклада процесса низкоскоростного горения в генерацию ВУВ.

Данная задача имеет большое практическое значение. При оценке последствий взрывных превращений в качестве основных входных параметров используется масса сгорающей ТВС и скорость горения. В случае аварийного выброса формируются протяженные облака ТВС, различные части которых могут находиться в различных условиях с точки зрения скорости распространения пламени. В части облака могут существовать высокоскоростные режимы (обычно это области с высокой плотностью размещения технологического оборудования), а остальная часть облака выходит на открытое пространство, где горение возможно в низкоскоростном режиме. Соответственно, возникают различные варианты сочетаний массы сгорающей ТВС и скорости горения,

необходимые для оценки параметров ВУВ по тем или иным методикам. Понятно, что наиболее консервативную оценку параметров ВУВ дает рассмотрение случая со сгоранием всего объема с максимальной скоростью. Однако на практике такое завышение параметров ВУВ не всегда приемлемо. Данная работа позволяет уточнить долю эффективного энерговыделения в случае горения с максимальной по всему объему облака скоростью, которая соответствовала бы по параметрам ВУВ реальной картине сгорания всего облака с переменной скоростью.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА

Рассматривается горение сферического водородно-воздушного облака, изначально имевшего радиус R_0 и находившегося в воздухе. Смесь водород-воздух бралась в стехиометрическом соотношении. Рассматриваются варианты сгорания всего облака как с постоянной видимой, так и с переменной скоростью. В последнем случае во внутренней сферической области с долей массы от всего облака (α) горение происходило с более высокой скоростью.

В данной работе рассматривались два случая со значениями видимой скорости горения 240 и 100 м/с. Скорость в 100 м/с согласно имеющимся экспериментальным данным может рассматриваться как верхняя оценка скорости горения водородсодержащих смесей в крупных облаках в свободном объеме [19]. Большая скорость в 240 м/с соответствует скорости горения в слабо/средне загроможденном пространстве [12–14]. Такое различие в скоростях объясняется более сильной турбулизацией потока и фронта горения при наличии препятствий (загромождения).

Таким образом, решаемая в описанной постановке задача о сгорании облака, частично лежащего в загроможденной области пространства (например, в области расположения технологических трубопроводов), а частично — на свободном (незагроможденном) пространстве, моделирует ситуацию с переменной скоростью горения.

Для описания течения используется система одномерных уравнений в сферической геометрии. Рассмотрение задачи проводится в одномерной постановке, поскольку именно одномерные модели используются, как правило, на практике для оценки последствий взрывных превращений облаков ТВС. Соответственно, для сопоставимости с результатами расчета по таким моделям и был выбран одномерный подход. Кроме того, одномерный расчет позволяет получить более высокую точность в описании течения, что делает бо-

лее обоснованными выводы по результатам моделирования.

Система уравнений записана в лагранжевых массовых координатах и выражает законы сохранения массы, импульса и энергии:

$$V = r^2 \frac{\partial r}{\partial m}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -r^2 \frac{\partial p}{\partial m}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial (i + u^2/2)}{\partial t} = -\frac{\partial (r^2 p u)}{\partial m}. \quad (3)$$

В качестве уравнения состояния исходной водородно-воздушной смеси, продуктов горения и воздуха использовалось уравнение состояния идеального газа:

$$p = \frac{i(\gamma - 1)}{V}. \quad (4)$$

В формулах (1)–(4) t — время, r — радиус, m — лагранжева массовая координата, V — удельный объем, p — давление, u — скорость, i — удельная внутренняя энергия, γ — показатель адиабаты, равный 1.4 для воздуха и 1.197 для продуктов горения водородно-воздушной смеси.

Для расчета процесса горения использовалась модель бесконечно тонкой зоны реакции, распространяющейся с нормальной скоростью горения, которая в сумме со скоростью потока перед фронтом пламени составляла бы определенную видимую скорость горения: в рассматриваемом случае — 240 или 100 м/с. На поверхности фронта пламени выполняются законы сохранения массы, импульса и энергии с учетом дополнительного энерговыделения на фронте. При этом учитывается появление волн сжатия/разрежения перед фронтом горения и после него.

Такая модель явного выделения фронта пламени подробно описана в работах [20–23]. В этом подходе в отличие от подхода, предложенного в работе [24], не рассматривается структура фронта пламени, а полагается, что фронт пламени — бесконечно тонкая поверхность.

В качестве начальных условий рассматривается облако сферической формы объем исходной водородно-воздушной смеси с радиусом R_0 , находящееся в воздухе. Температура воздуха и исходной смеси полагалась равной $T_0 = 298.15$ К, давление в воздухе и в исходной смеси $P_0 = 101325$ Па.

В начальный момент времени в центре сферы инициировался процесс горения. Это делалось путем задания сферической области радиусом 1 см с поверхностью, представляющей собой фронт горения. Внутри этой области задавались парамет-

Таблица 1. Результаты решения термодинамической НР-задачи для стехиометрической смеси водород–воздух

Параметр	Значение параметра	
	исходная смесь водород–воздух	продукты горения
Давление, кПа	101.325	101.325
Температура, К	298.15	2279.98
Молярный вес, кг/кмоль	21.4341	24.6709
Плотность, кг/м ³	0.876117	0.13187
Показатель адиабаты	1.4	1.19655
Скорость звука, м/с	402.414	957.707

ры продуктов горения водородно-воздушной смеси.

Параметры исходной и сгоревшей смеси определялись из решения термодинамической НР-задачи (постоянство энтальпии и давления). Для этого использовался подход, предложенный в работе [25]. Параметры исходной смеси и продуктов горения согласно термодинамическим расчетам приведены в табл. 1.

На основе данных термодинамических расчетов была определена и теплота сгорания смеси водород–воздух стехиометрического состава. Она составляет в расчетах 4.27 МДж/кг.

Предполагалось, что при расчетах с переменной скоростью горения облака внутренняя область (сфера радиусом $R_0/\alpha^{1/3}$) сгорала с видимой скоростью в 240 м/с, а внешняя – со скоростью 100 м/с. Горение прекращалось при выходе фронта на границу водородно-воздушного облака.

Система уравнений (1)–(4) с соответствующими начальными условиями решалась численно с

использованием разностных методов [20–23, 26, 27]. Расчеты проводились на разностных сетках с начальным размером разностной ячейки в 0.01 м, что позволяло рассчитывать параметры течения с достаточной точностью.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала с помощью описанной математической модели было проведено моделирование сгорания облаков радиусом $R_0 = 10$ м. На рис. 1 показаны характерные распределения давления при сгорании сферического облака с видимой скоростью 100 и 240 м/с для времен, когда фронт горения еще распространяется по облаку – положение фронта горения определяется по скачку понижающего давления, что соответствует известному факту падения давления на фронте горения [28]. Выбранные моменты времени иллюстрируют также тот факт, что при горении без возможности оттока продуктов исходная смесь расширяется и радиус возможной зоны горения увеличивается: на обоих рисунках фронт расположен на расстояниях, больших начального радиуса облака $R_0 = 10$ м. Собственно волна давления, генерируемая расширяющимися продуктами, в общем случае представляет собой комплекс скачка давления, формирующегося при мгновенном ускорении пламени в начальный момент времени, и волны сжатия, формирующейся уже при движении пламени и характеризующейся плавным нарастанием давления.

Следует отметить, что форма профиля давления при невысокой скорости горения (рис. 1а) качественно хорошо совпадает с аналитическим решением задачи о движении сферического поршня в акустическом приближении [7]. Скачок давления перед волной сжатия, равно как и максимальное

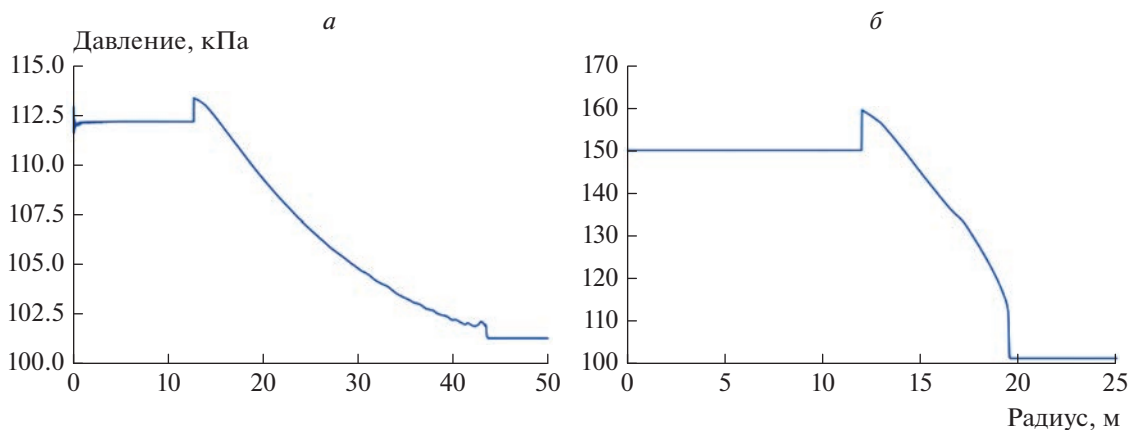


Рис. 1. Распределение давления в сферических облаках при видимой скорости горения 100 (а), и 240 м/с (б) при $t = 120$ и 50 мс соответственно.

давление в собственно волне сжатия (оно достигается перед фронтом пламени), тем больше, чем выше скорость горения.

Как уже отмечалось выше, достигаемые в окружающей среде давления тем выше, чем выше скорость горения. На рис. 2 представлены зависимости максимального давления, достигаемого в пространстве при сгорании облаков с различными скоростью и объемом от расстояния. Как видно из этого рисунка, горение с меньшей скоростью в 100 м/с (линия 2) создает гораздо меньшие избыточные давления — до ≈ 12 кПа против 60 кПа при горении с большей скоростью в 240 м/с.

Горение с переменной скоростью дает максимальные избыточные давления на том же уровне — около 60 кПа (линии 3 и 4 на рис. 2), однако области достижения этого давления в центральном объеме облака уменьшаются с уменьшением доли облака, сгорающей с высокой скоростью: линия 3 соответствует сгоранию со скоростью 240 м/с половины облака, а линия 4 — четверти облака; внешний объем облака в обоих случаях догорает со скоростью 100 м/с.

Интересно сравнить зависимости 3 и 4 на рис. 2 с зависимостями давления от расстояния для случаев, когда имеет место сгорание облаков, по объему равных области высокоскоростного горения (со скоростью 240 м/с в рассматриваемой работе). Эти зависимости также представлены на рис. 2: линия 5 для облака радиусом $R_0 = 7.94$ м (половина объема от облака радиусом 10 м) и линия 6 для облака радиусом $R_0 = 6.30$ м (четверть объема от облака радиусом 10 м). Как видно из рис. 2, эти линии лежат чуть выше по сравнению с зависимостями для облаков, где имеет место еще и догорание во внешнем слое с низкой скоростью. В целом же зависимости 3 и 5, равно как 4 и 6, лежат достаточно близко друг к другу.

Таким образом, можно видеть, что в рассмотренных примерах генерация волн давления обусловлена в значительно большей степени высокоскоростным сгоранием, а сгорание оставшейся части с невысокой скоростью (в рассмотренном примере со скоростью 100 м/с) практически никак не влияет на величину максимального достигаемого давления. Такой результат дает основания для следующего вывода: при оценке максимального давления в волне сжатия, образующейся в результате сгорания облаков, частично расположенных в области загроможденного пространства, а частично — на открытом (незагроможденном) пространстве, в расчет можно принимать только массу ТВС в области загромождения.

Использование же подхода, когда рассматривается сгорание всего объема с высокой скоростью (а именно таким образом сегодня и оцениваются па-

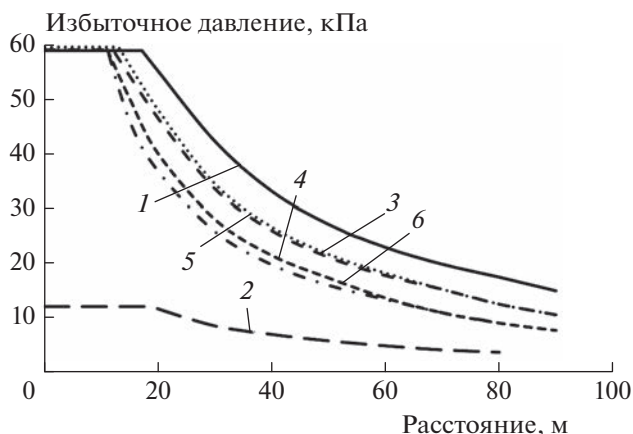


Рис. 2. Зависимости максимально достигаемых избыточных давлений от расстояния при различных вариантах сгорания водородно-воздушных облаков: 1 — сгорание облака радиусом $R_0 = 10$ м с видимой скоростью горения 240 м/с; 2 — сгорание облака радиусом $R_0 = 10$ м с видимой скоростью горения 100 м/с; 3 — сгорание облака радиусом $R_0 = 10$ м с видимой скоростью горения 240 м/с во внутренней половине объема и со скоростью 100 м/с во внешней; 4 — сгорание облака радиусом $R_0 = 10$ м с видимой скоростью горения 240 м/с во внутренней четверти объема и со скоростью 100 м/с в оставшемся внешнем объеме; 5 — сгорание облака радиусом $R_0 = 7.94$ м (половина объема от облака радиусом 10 м) с видимой скоростью горения 240 м/с; 6 — сгорание облака радиусом $R_0 = 6.30$ м (четверть объема от облака радиусом 10 м) с видимой скоростью горения 240 м/с.

раметры волн [14]), ведет к существенному завышению значений избыточного давления. Это видно из рис. 2, где линия 1 идет заметно выше линий 3 и 4.

Следует отметить, что полученный результат, в части генерации волн давления, подтверждается и следующими соображениями. Если рассматривать в акустическом приближении задачу о расширении сферы, что можно считать неким приближением задачи о сферическом горении, то она имеет аналитическое решение [7]. Это аналитическое решение ищется в виде бегущей волны для потенциала. Соответственно, если рассмотреть абстрактную задачу об одновременном расширении двух сфер с различными скоростями, то ее можно считать неким приближением задачи о сгорании сферического облака по частям с двумя различными скоростями. Решением в акустическом приближении задачи о расширении двух сфер будет суперпозиция двух потенциалов. Соответственно, если вклад от одного потенциала заметно больше, чем от второго, то общие поля скорости и давления, рассчитываемые через производные потенциала, будут определяться в основном од-

ним, наиболее значимым процессом. Это, в более общем случае неакустического приближения, и было показано выше расчетным путем.

Таким образом, полученные результаты, будучи редуцированными до акустического приближения, имеют определенное теоретическое обоснование. Из сказанного следует, что рассмотренный подход, скорее всего, применим только в случае, когда сгорающая с меньшей скоростью часть облака генерирует относительно слабые волны, по сравнению с быстрогорящей частью облака. С практической точки зрения это означает, что не учитывать сгорание и генерацию волн давления можно только на открытых пространствах без загромождения, где скорость горения сравнительно невелика [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с помощью численного моделирования, выполненного с использованием метода с явным выделением фронтов горения, проведено исследование параметров воздушных либо ударных волн, либо волн сжатия, генерируемых при сгорании водородно-воздушных облаков. В частности, было показано, что для облаков, различные части которых лежат в пространственных областях с различной степенью загромождения и, соответственно, с различной скоростью горения этих частей, давление ударной волны, либо волны сжатия определяется в основном энергией, выделяющейся при высокоскоростном горении. Этот факт позволяет обосновать подход, в котором для оценки действия волн давления при взрывных превращениях водородно-воздушных (а в общем случае и иных) смесей, формирующих облака, частично лежащие на открытых пространствах, а частично — в загроможденных, рассматривается сгорание только той части облака, которая расположена в загроможденном пространстве. Такой подход способствует более точной оценке параметров волн давления и снижению консерватизма в определении размеров зон возможного поражения.

Полученный результат интерпретирован в рамках акустического приближения, где общие решения, получаемые из суперпозиции нескольких решений, в конечном итоге определяются вкладом более значимых составляющих. Также полученные результаты позволяют рассматривать различные варианты реализации конкретных технологических объектов с точки зрения их взрывобезопасности, в частности за счет снижения плотности размещения оборудования, что напрямую определяет как степень загромождения, так и объем загроможденного пространства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *van den Berg A.C.* // J. Hazard. Mater. 1985. V. 12. № 1. P. 1.
2. *Brasie W.C., Simpson D.W.* // Loss Prevention. 1968. V. 2. P. 91.
3. *Садовский М.А.* Физика взрыва. Сб. № 1 научно-исследовательских работ в области физики взрыва. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
4. *Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Цыганов С.А.* // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21. № 2. С. 90.
5. *Pasman H.J., Wagner H.G.* // Proc. 5th Intern. Sympos. on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. V. 3. Paris: Societe de Chimie Industrielle, 1986. P. 176.
6. *Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Цыганов С.А.* // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25. № 1. С. 90.
7. *Taylor G.I.* // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1946. V. 186. P. 273.
8. *Strehlow R.A., Luckritz R.T., Adamczyk A.A., Shimpi S.A.* // Combust. and Flame. 1979. V. 35. P. 297.
9. *Kuhl A.L., Kamel M.M., Oppenheim A.K.* // Combustion. 1973. V. 14. P. 1201.
10. *Williams F.A.* // J. Fluid Mech. 1976. V. 127. P. 429.
11. *Wiekema B.J.* // J. Hazard. Mater. 1980. V. 3. № 3. P. 221.
12. Methods for the calculations of physical effects ("Yellow Book"). CPR 14E / Eds. van den Bosch C.J.H., Weterings R.A.P.M. The Hague: Committee for the Prevention of Disasters, 2005.
13. *Аганов А.А., Сафонов В.С., Сумской С.И., Швыряев А.А.* // Безопасность труда в пром-сти. 2020. № 5. С. 36.
14. Руководство по безопасности "Методика оценки последствий аварийных взрывов топливно-воздушных смесей". Серия 27. Выпуск 15. М.: Закрытое акционерное общество "Научно-технический центр проблем промышленной безопасности", 2019.
15. *Harris R.J., Wickens M.J.* Understanding vapour cloud explosions — an experimental study. Comm. 1408. London: Institution of Gas Engineers, 1989.
16. *Harrison A.J., Eyre J.A.* // Combust. Sci. Technol. 1987. V. 52. P. 121.
17. *van Wingerden C.J.M.* // Proc. 6th Intern. Sympos. on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. Oslo, Norway: European Federation of Chemical Engineering, Norwegian Society of Chartered Engineers, 1989. P. 26-1.
18. *Zeeuwen J.P., van Wingerden C.J.M., Dauwe R.W.* // Proc. 4th Intern. Sympos. on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. Chem. Eng. Symp. Series № 80. Great Britain: Institution of Chemical Engineers, 1983. P. D-20.

19. *Pfortner H., Schneider H.* ICT Projektforschung 1983. Forschungsprogramm “Prozeßgasfreisetzung – Explosion in der Gasfabrik und Auswirkungen von Druckwellen auf das Containment”. Ballonversuche zur Untersuchung der Deflagration von Wasserstoff/ Luft-Gemischen (Abschlußbericht). Fraunhofer-institut für treib- und explosivstoffe, 1983.
20. *Губин С.А., Шаргатов В.А.* // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25. № 5. С. 111.
21. *Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Губин С.А., Одинцов В.В., Шаргатов В.А.* // Хим. физика. 1986. Т. 3. № 5. С. 435.
22. *Губин С.А., Шаргатов В.А.* // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 2. С. 286.
23. *Sumskoi S.I., Sofyin A.S., Agapov A.A., Zainetdinov S.Kh.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1686. 012085.
24. *Яковенко И.С., Медведков И.С., Киверин А.Д.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 85.
25. *Викторов С.Б., Губин С.А., Маклашова И.В., Пеневкин В.И.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 12. С. 22.
26. *Mader Ch.L.* Numerical modeling of detonation. Los Angeles: University of California Press, 1979.
27. *Бартльме Ф.* Газодинамика горения. М.: Энергоиздат, 1981.
28. *Сумской С.И., Софьин А.С., Зайнетдинов С.Х., Агапов А.А.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 28.
29. *Михалкин В.Н., Сумской С.И., Тереза А.М. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 1.

УДК 533.6.07

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ БЕДНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА С ВОЗДУХОМ

© 2023 г. А. М. Тереза^{1*}, Г. Л. Агафонов¹, Э. К. Андержанов¹, А. С. Бетев¹, С. П. Медведев¹,
С. В. Хомик¹, Т. Т. Черепанова¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: tereza@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 11.08.2022;

после доработки 12.09.2022;

принята в печать 20.09.2022

Проведено численное моделирование влияния примесей атомов, молекул и радикалов на самовоспламенение бедных (14% H_2) и ультрабедных (6% H_2) смесей водорода с воздухом в диапазоне температур от 800 до 1700 К при давлениях 1 и 6 атм. Расчеты показывают, что добавление Н, О, ОН, HO_2 и H_2O_2 сокращает время задержки воспламенения – τ . Выявлены общие тенденции влияния примесей на самовоспламенение смесей в зависимости от температуры. Для каждой примеси наиболее сильное влияние обнаружено при температурах, близких к 900 и 1100 К, при давлениях 1 и 6 атм соответственно. Показано, что степени влияния примесей О и Н практически одинаковы. Влияние примеси HO_2 на температурную зависимость задержки воспламенения значительно слабее по сравнению с другими примесями, но эта зависимость качественно совпадает с таковой для H_2O_2 . Хотя степень сокращения задержки воспламенения и убывает для всех примесей по мере приближения к концам исследованного интервала температур, сохраняется заметное влияние радикала ОН в высокотемпературной части и примесей HO_2 и H_2O_2 в низкотемпературной. Добавление до 1% воды не влияет на величину τ .

Ключевые слова: бедная водородно-воздушная смесь, самовоспламенение, задержка воспламенения, численное моделирование, химическая кинетика, детальный кинетический механизм.

DOI: 10.31857/S0207401X23030172, EDN: NCWLUS

ВВЕДЕНИЕ

Влияние примесей на кинетику воспламенения смесей водорода с кислородом или воздухом является актуальной проблемой при развитии технологий водородной энергетики [1, 2]. В первую очередь присутствие примесей может сказываться на условиях самовоспламенения водородно-воздушных смесей и скорости распространения пламени в них [1, 3–5]. Плохо или совсем не контролируемые примеси способны приводить к непредсказуемому развитию горения из очагов воспламенения и, как следствие, к аварийным ситуациям. В настоящее время наблюдается огромный разброс экспериментальных и расчетных значений времени задержки воспламенения, τ , – основной характеристики самовоспламенения смесей H_2 – O_2 [6]. Одна из причин такого расхождения – недостаточно полный учет влияния примесей [6–11]. Следует отметить, что в отдельных работах рассматривалось влияние добавок химически инерт-

ных веществ [12], которые при определенных условиях могут стать активными.

Примеси в смесях водорода с кислородом могут появляться в результате гетерогенных реакций молекулярных водорода и кислорода на поверхности [6–8, 13, 14]. Одним из продуктов гетерогенных реакций компонентов смеси H_2 –воздух на различных поверхностях является H_2O_2 [7, 8, 15–20]. Экспериментально установлено, что при напуске в реактор смеси H_2 – O_2 с повышением температуры на поверхности его стенок образуется перекись водорода, парциальное давление которой в газовой фазе составляет несколько Торр [17]. Влияние H_2O_2 на самовоспламенение горючих смесей рассмотрено в работах [1, 7, 8, 15, 19]. Реакции на стенках, продуктом которых является H_2O_2 , протекают с выделением тепла. В результате образуются продукты ОН и HO_2 [17, 18], которые также можно рассматривать как примеси.

В работах [13, 14] на основе экспериментальных данных по образованию атомов кислорода в

гетерогенных реакциях на поверхностях [21, 22] методом численного моделирования была проведена оценка влияния примесей атомов О на скорость распространения пламени в смесях H_2 –воздух при комнатной температуре. Было установлено, что наличие атомов кислорода в количестве, не превышающем долей процента, не приводит к заметному повышению скорости распространения пламени. В то же время присутствие озона сокращает период индукции, не влияя на тепловыделение или термодинамические характеристики, например на скорость Чепмена–Жуге [23]. Экспериментально установлено, что добавление озона в количестве до 3000 ppm приводит к уменьшению размера детонационной ячейки на величину до 70% [23].

В работе [10] посредством численного моделирования собственных экспериментальных данных по влиянию “остаточных” примесей атомов Н, О, ОН на задержку воспламенения за отраженными ударными волнами было установлено, что роль подобных примесей возрастает по мере снижения температуры и давления. В целом в [10] был сделан вывод, что влияние атомов Н на величину τ незначительно. В более позднем исследовании влияния атомов Н на задержку воспламенения при давлениях от 1.2 до 16 атм [24] сравнение собственных экспериментальных данных и результатов численного моделирования на основе различных детальных кинетических механизмов (ДКМ) показало, что наилучшее согласие достигается при использовании ДКМ из работы [25]. Заметного влияния атомов Н на определяемую величину τ , как и в [10], авторы работы [24] не обнаружили, в то же время отметив сильную зависимость измеренного значения задержки воспламенения от давления. В работе [26] показано, что при $T > 1000$ К влияние “остаточных” углеводородных примесей на воспламенение смесей H_2 – O_2 незначительно.

Несмотря на то, что многие исследователи отмечают значение влияния примесей на самовоспламенение и горение водородно-воздушных смесей, большинство работ, связанных с изучением данного явления, ограничены численным моделированием с использованием различных кинетических механизмов. Это обусловлено сложностью количественных экспериментальных методов и неоднородностью концентраций примесей, особенно в условиях турбулентности. В исследованиях структуры и динамики турбулентности отмечается важная роль так называемых *выбросов* (bursts) — быстрых перемещений относительно небольших объемов газа от стенки во внешнюю область турбулентного пограничного слоя [27, 28]. В результате в газовой фазе могут возникать области с повышенными концентрациями примесей, образующихся на стенке. Последствием этого может

быть как промотирование, так и ингибирование процессов самовоспламенения и горения в локальных зонах. Методы эмиссионной спектроскопии, используемые для регистрации электронно-возбужденных радикалов и молекул, обладая высокой чувствительностью [29, 30], позволяют обнаружить примеси при воспламенении водородно-воздушных смесей, но не дают достоверных количественных оценок их влияния на исследуемый процесс.

Для понимания механизма образования примесей О, Н, ОН, H_2O_2 важно изучение гетерогенных реакций на различных твердых поверхностях. В обзоре [31] рассмотрены кинетические механизмы образования радикалов и молекул в реакциях низших алканов на различных каталитических поверхностях. На основе экспериментальных и теоретических исследований гетерогенных процессов в [31] показано, что металлические поверхности способны вызывать многоцентровую хемосорбцию — процесс, при котором несколько атомов водорода абсорбируются и связываются с поверхностью. Кроме того, свободный радикал может образовываться в результате гомолитической диссоциации связи R–Н на металлическом активном центре с высоким сродством к атому водорода. Образующийся свободный радикал R имеет высокую реакционную способность при взаимодействии с поверхностью, что приводит к выходу в газовую фазу различных атомов и радикалов. Дополнительным фактором каталитического образования О, Н, ОН, H_2O_2 является присутствие воды, абсорбированной на поверхности. Хотя обзор [31] посвящен гетерогенным реакциям низших алканов на каталитических поверхностях, подобные кинетические механизмы могут описывать реакции в смесях водород–воздух. Поскольку количество активных центров и их физико-химические свойства в реальных технологических установках неизвестны, определить концентрации образующихся примесей О, Н, ОН, H_2O_2 на поверхности и в объеме не представляется возможным. Как следствие, приходится пользоваться грубыми оценками концентраций примесей.

В случае аварийных ситуаций на АЭС вследствие радиолиза воды, помимо молекулярного водорода, в объеме могут присутствовать в малых количествах “остаточные” примеси О, Н, ОН, HO_2 и H_2O_2 [32–34]. Кроме того, гетерогенные реакции на нагретых каталитических покрытиях рекомбинаторов, удаляющих водород, также способны генерировать атомы, радикалы и молекулы О, Н, ОН, HO_2 и H_2O_2 . В настоящей работе посредством численного моделирования исследуется влияние указанных примесей на самовоспламенение водородно-воздушных смесей применительно к требованиям пожаро- и взрывобезопасности на АЭС.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Все расчеты проведены с помощью программного модуля CHEMKIN-Pro, входящего в пакет ANSYS (Academic version) [35]. Технологические особенности обеспечения пожаро- и взрывобезопасности на АЭС определяют параметры выполненных расчетов, которые осуществлялись при постоянном объеме и давлениях 1 и 6 атм. Выбор большего давления соответствует условию перехода от “медленного” (дозвукового) режима горения к “быстрому” (со скоростью звука) [36]. В работе [37] было показано, что в температурном диапазоне от 800 до 1700 К при давлениях 1 и 6 атм численное моделирование с использованием различных ДКМ предсказывает значения задержки воспламенения, различающиеся не более чем в четыре раза для разных кинетических моделей. Поэтому в настоящей работе для оценки влияния примесей использовался только один ДКМ [11]. Рассматривалось самовоспламенение однородной газовой смеси при температурах от 800 до 1700 К. Этот интервал включает в себя температуру, при которой происходит смена ведущих реакций в кинетике воспламенения смесей H_2 –воздух, известная в литературе как *кроссовер* [38]. Теплопередача и гетерогенные процессы не учитывались.

Данные по концентрациям возможных примесей имеют большой разброс значений, что обусловлено целым рядом причин, к которым относятся сложность измерений, сильная зависимость гетерогенных процессов от физико-химических условий их протекания, тип и концентрация активных центров на поверхности [39–41]. В представленной работе в качестве примесей рассматриваются атомы, молекулы и радикалы, играющие наиболее существенную роль в кинетике реакций в смесях H_2 –воздух вблизи нижнего концентрационного предела. В первую очередь необходимо выяснить качественный характер их влияния на самовоспламенение и горение. Для этого целесообразно использовать минимальные начальные концентрации примесей, при которых это влияние уже заметно. Их значения определялись в процессе моделирования при температуре и давлении, указанных выше. В итоге были приняты следующие начальные концентрации: 10 ppm для атомов О и Н, 20 ppm для радикалов ОН, 200 ppm для радикалов HO_2 , 100 ppm для молекулы H_2O_2 и 500 ppm для молекулы H_2O . Рассматривались бедные (14% H_2) и ультрабедные смеси (6% H_2) водорода в воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Влияние примеси атомов Н и О

На рис. 1 представлено сравнение задержек воспламенения смесей с содержанием H_2 в воздухе, составляющим 6% и 14%, в отсутствие и при наличии 10 ppm атомов Н при $P_0 = 1$ и 6 атм. Задержка воспламенения τ определялась как время достижения максимума выхода электронно-возбужденных радикалов OH^* . Такой подход был обоснован в работе [42]. Рисунок 1 показывает, что значения τ для обоих значений концентрации H_2 в воздухе различаются незначительно, сокращаясь с ростом доли водорода в смеси. При $P_0 = 1$ атм добавка 10 ppm Н приводит к заметному уменьшению значения τ в области $870 < T < 1000$ К. При $T > 1000$ К и $T < 870$ К влияние примеси атомов Н значительно ослабевает. При $T \sim 900$ К наблюдается наиболее резкое уменьшение значения τ для обеих смесей, составляющее более двух порядков величины. При $P_0 = 6$ атм добавление атомов Н влияет на величину τ при $1000 < T < 1370$ К. Этот эффект значительно слабее, чем при $P_0 = 1$ атм, и достигает максимума при $T \sim 1140$ К, когда значение τ сокращается приблизительно в 6 раз.

На рис. 2 представлено сравнение задержек воспламенения смесей водорода с воздухом, содержащих 6% и 14% H_2 , в отсутствие и при наличии 10 ppm О при $P_0 = 1$ атм. Характер влияния примеси атомов О повторяет таковой для атомов Н (рис. 1). Подобное совпадение влияния атомов О и Н наблюдается и при расчетах с начальным давлением в 6 атм, которое повторяет зависимости, представленные на рис. 1.

Влияние примесей радикалов ОН и HO_2

На рис. 3 представлены температурные зависимости τ для смесей водорода с воздухом при содержании в них 6% и 14% H_2 в отсутствие радикала ОН и при его наличии в количестве 20 ppm. Сравнивая рис. 1–3, можно видеть, что влияние примеси ОН аналогично влиянию добавок О и Н с единственным различием, заключающимся в том, что при $P_0 = 1$ атм наблюдается слабое влияние примеси ОН при $T > 1000$ К. При $T < 850$ К влияние добавок ОН на значение τ фактически не обнаруживается. В целом область максимального влияния радикала ОН вблизи $T \sim 900$ К несколько шире, чем в случае примесей О и Н. При давлении $P_0 = 6$ атм влияние примеси ОН в количестве 20 ppm сравнимо с влиянием 10 ppm О или Н.

В отличие от влияния радикала ОН на задержку воспламенения, добавление радикала HO_2 начинает сказываться при концентрациях последнего на порядок выше. На рис. 4 представлены результаты численного моделирования влияния

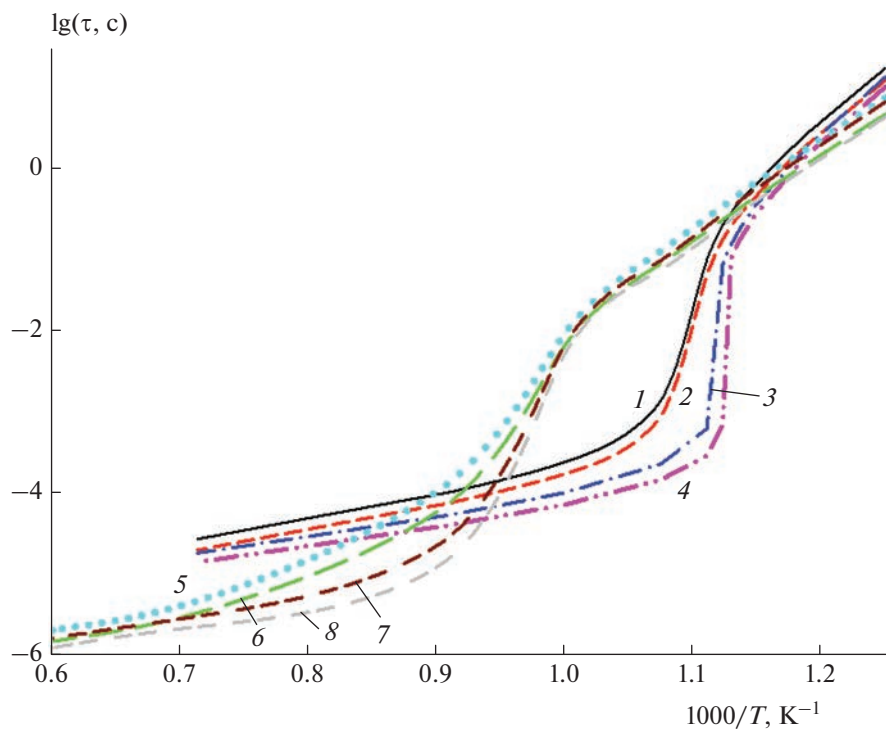


Рис. 1. Температурная зависимость времени задержки воспламенения τ смесей водорода с воздухом при содержании 6% (линии 1, 3, 5, 7) и 14% (линии 2, 4, 6, 8) H_2 в них при $P_0 = 1$ атм (линии 1–4) и $P_0 = 6$ атм (линии 5–8). Примесь N в количестве 10 ppm – линии 3, 4, 7, 8.

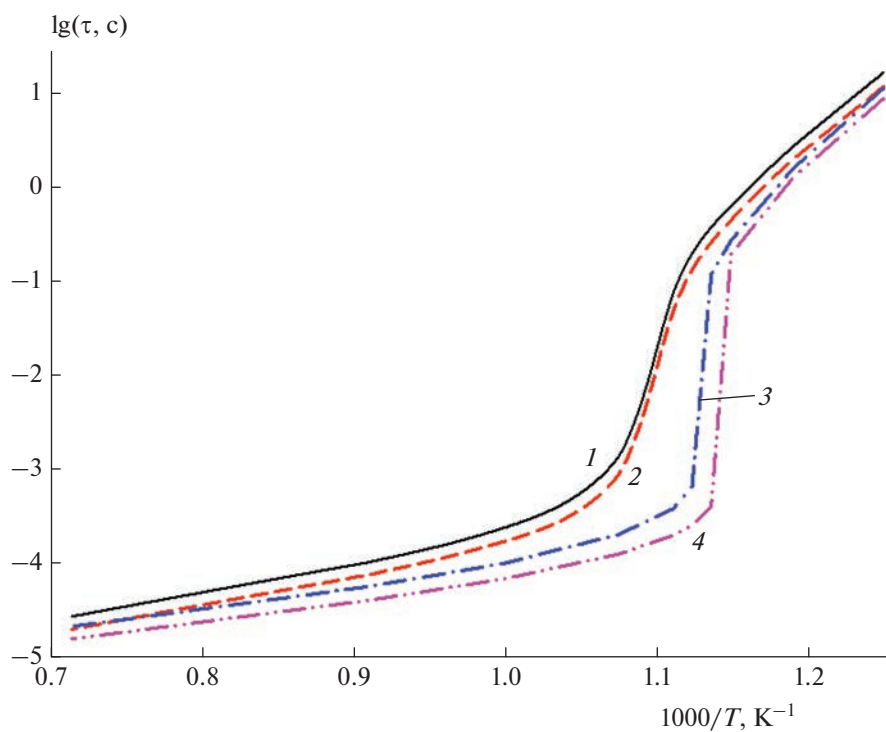


Рис. 2. Температурная зависимость времени задержки воспламенения τ смесей водорода с воздухом при содержании 6% (линии 1, 3) и 14% (линии 2, 4) H_2 в них и $P_0 = 1$ атм. Примесь O в количестве 10 ppm – линии 3 и 4.

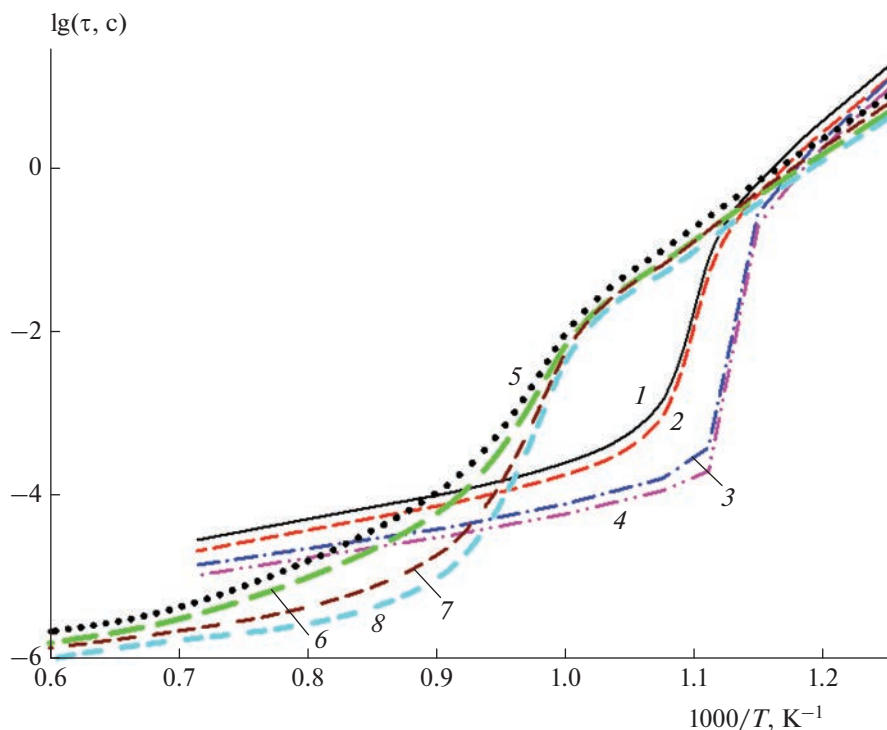


Рис. 3. Температурная зависимость времени задержки воспламенения τ смесей водорода с воздухом при содержании 6% (линии 1, 3, 5, 7) и 14% (линии 2, 4, 6, 8) H_2 в них при $P_0 = 1$ атм (линии 1–4) и $P_0 = 6$ атм (линии 5–8). Примесь радикала OH в количестве 20 ppm – линии 3, 4, 7, 8.

примеси HO_2 в количестве 200 ppm на величину τ для обеих смесей. Влияние HO_2 при $P_0 = 1$ атм заметно при $T < 1000$ К вплоть до границы исследуемого в работе температурного интервала. Наибольшее влияние примеси HO_2 наблюдается, как и в случае атомов O , H и радикала OH , вблизи $T \sim 900$ К. При давлении $P_0 = 6$ атм значение τ сокращается при всех $T < 1300$ К. Влияние добавки HO_2 максимально в области $T \sim 1100$ К.

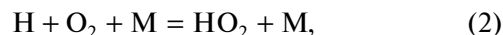
Влияние примесей H_2O_2 и H_2O

На рис. 5 представлено сравнение значений задержки воспламенения смесей водорода с воздухом при содержании в них 6% и 14% H_2 в отсутствие и при наличии 100 ppm H_2O_2 при $P_0 = 1$ и 6 атм. Видно, что примесь H_2O_2 при $P_0 = 1$ атм наиболее резко понижает значение τ при $870 < T < 930$ К для обеих смесей. При $P_0 = 6$ атм влияние примеси H_2O_2 максимально при $1000 < T < 1250$ К. При росте температуры выше, чем в указанных интервалах, оно ослабевает и постепенно становится незначительным. С понижением температуры, при $T < 870$ К ($P_0 = 1$ атм) и $T < 1000$ К ($P_0 = 6$ атм), степень влияния примеси H_2O_2 , аналогично случаю с HO_2 , снижается до устойчивой существенной величины, в отличие от влияния примесей O , H и OH (рис. 1–4).

Заметного влияния присутствия воды в количестве до 1% от общего состава смеси посредством численного моделирования при $P_0 = 1$ и 6 атм не обнаружено ни для одного содержания (6% и 14%) H_2 в воздухе.

АНАЛИЗ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВЕДУЩИХ РЕАКЦИЙ

Для выяснения механизма рассматриваемого влияния проведен анализ чувствительности ведущих реакций в отсутствие примесей. В периоде индукции, определяющем значение τ , цепной процесс протекает в квазистационарном режиме [43]. Поэтому анализ чувствительности S важнейших реакций выполнен только для одного носителя цепи. Поскольку влияние примесей слабо зависит от содержания водорода, рассматривалась только 6%-ная смесь водорода с воздухом. Из рис. 1–5 следует, что влияние всех примесей максимально при $T \sim 900$ К для $P_0 = 1$ атм и при $T \sim 1100$ К для $P_0 = 6$ атм. На рис. 6 представлен анализ чувствительности для этих условий. Видно, что при $P_0 = 1$ атм помимо реакций, определяющих *crossover* [38]:



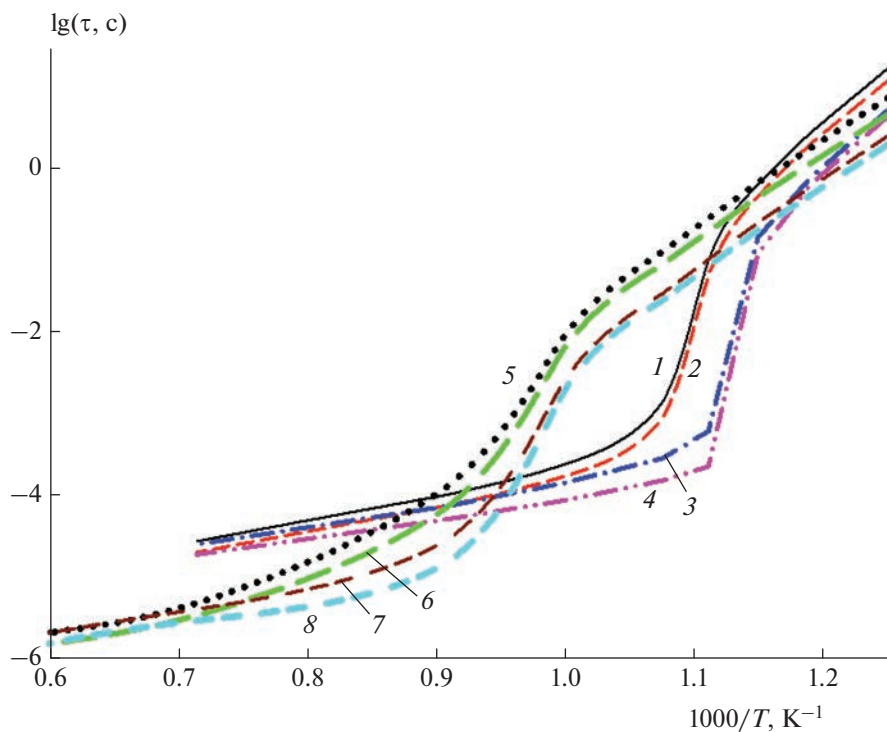


Рис. 4. Температурная зависимость времени задержки воспламенения τ смесей водорода с воздухом при содержании 6% (линии 1, 3, 5, 7) и 14% (линии 2, 4, 6, 8) H_2 в них при $P_0 = 1$ атм (линии 1–4) и $P_0 = 6$ атм (линии 5–8). Примесь радикала NO_2 в количестве 200 ppm – линии 3, 4, 7, 8.

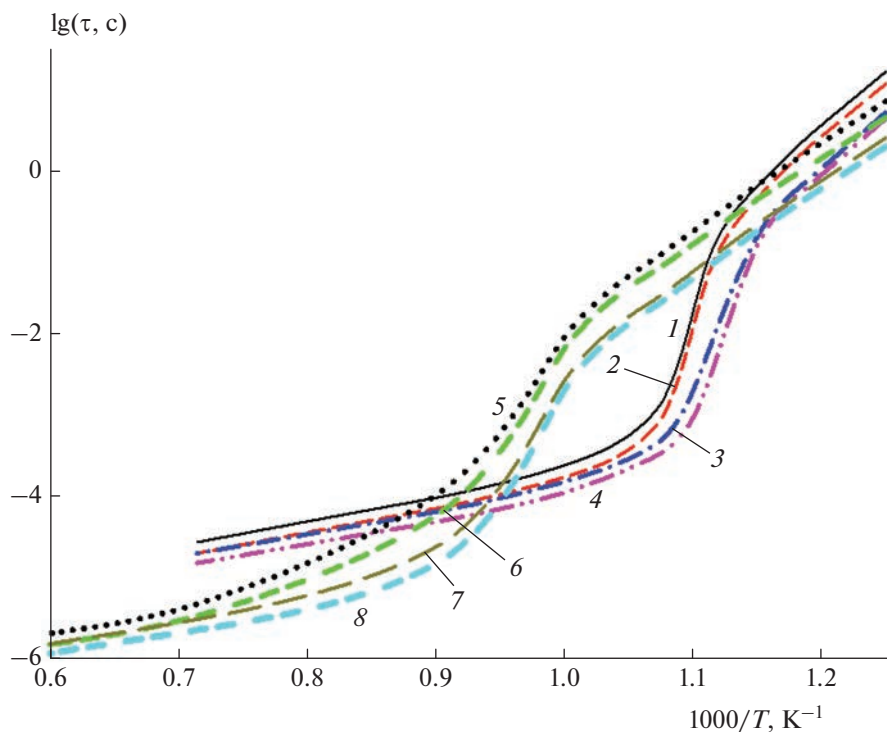


Рис. 5. Температурная зависимость времени задержки воспламенения τ смесей водорода с воздухом при содержании 6% (линии 1, 3, 5, 7) и 14% (линии 2, 4, 6, 8) H_2 в них при $P_0 = 1$ атм (линии 1–4) и $P_0 = 6$ атм (линии 5–8). Примесь молекулы H_2O_2 в количестве 100 ppm – линии 3, 4, 7, 8.

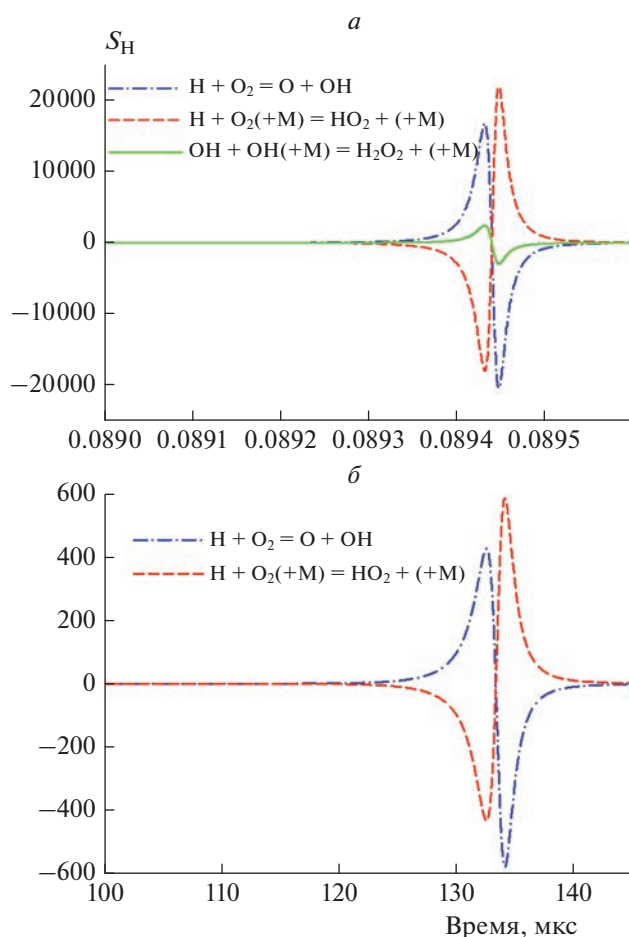


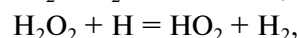
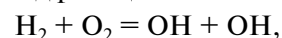
Рис. 6. Анализ чувствительности реакций по атому H, S_H , для смеси 6% H_2 с воздухом при $T_0 = 900$ К, $P_0 = 1$ атм (а) и $T_0 = 1100$ К, $P_0 = 6$ атм (б).

определенное влияние оказывает реакция



При $P_0 = 6$ атм влияние реакции (3) не обнаруживается. В реакциях (1)–(3) участвуют все атомы, радикалы и молекулы, играющие важную роль в кинетике самовоспламенения. Вода же здесь отсутствует, чем и объясняется нулевая чувствительность реакций к ней.

Проведенный анализ чувствительности для H_2O_2 , $S_{H_2O_2}$, при $T = 800$ К и $P_0 = 1$ атм представлен на рис. 7. Видно, что помимо реакций (1)–(3) ощущается вклад реакций



которые увеличивают выход перекиси водорода, что приводит к большему вкладу H_2O_2 в снижение значения τ .

В заключение следует отметить, что в работе [44] посредством численного моделирования была предпринята попытка оценить влияние примесей H, O, OH и H_2O в количестве нескольких ppm на процесс самовоспламенения смеси H_2 – O_2 при температурах $1450 < T < 3370$ К, но никакого эффекта обнаружено не было. Рисунки 1–5 показывают, что влияние примесей H, O, OH, HO_2 и H_2O_2 проявляется при температурах ниже указанных в [44], причем по характеру этого влияния рассмотренные атомы, радикалы и молекулы можно разделить на две группы. Первая – это атомы O, H и радикал OH. Вторая – HO_2 и H_2O_2 . Влияния воды как примеси в количестве до 1% от общего состава смеси, как и в работе [44], не обнаружено.

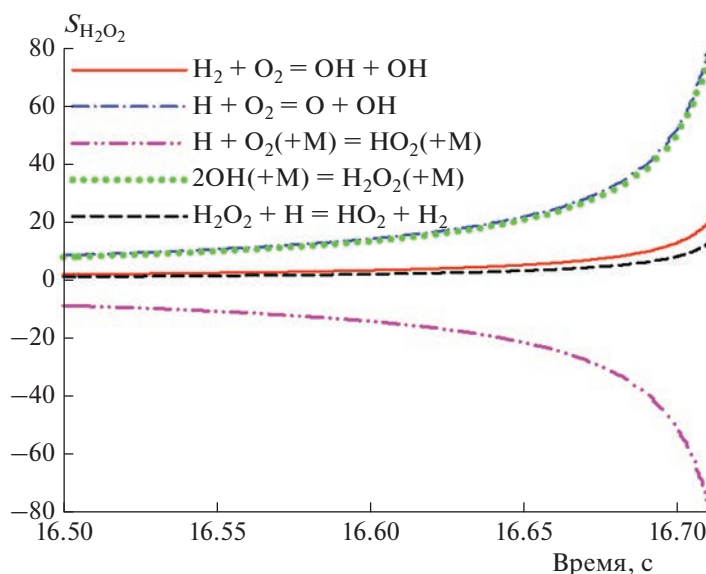


Рис. 7. Анализ чувствительности реакций по выходу молекулы H_2O_2 , $S_{H_2O_2}$, для смеси 6% H_2 с воздухом при $T_0 = 800$ К и $P_0 = 1$ атм.

ВЫВОДЫ

Проведенное с использованием ДКМ численное моделирование самовоспламенения бедных и ультрабедных водородно-воздушных смесей показывает, что добавление к ним примесей Н, О, ОН, НО₂ и Н₂О₂ сокращает задержку воспламенения. Описаны общие тенденции влияния последних на величину τ . Влияние присутствия воды в количестве до 1% от общего состава смеси не обнаружено. Сделаны следующие выводы.

1. Примеси Н, О, ОН, НО₂ и Н₂О₂ оказывают наибольшее влияние вблизи температур $T \sim 900$ К при $P_0 = 1$ и $T \sim 1100$ К при $P_0 = 6$ атм.

2. Анализ выявил высокую чувствительность ведущих реакций к примесям Н, О, ОН и Н₂О₂. Влияние гидропероксильного радикала обнаруживается только при многократном увеличении его концентрации по сравнению с другими примесями.

3. Степень сокращения задержки воспламенения убывает для всех примесей по мере приближения к концам исследованного интервала температур.

4. При высоких температурах заметно только влияние ОН.

5. Влияние примесей НО₂ и Н₂О₂ остается заметным и при относительно низких температурах.

6. Рассмотренные примеси по характеру их влияния на самовоспламенение можно разделить на две группы: первая – это Н, О и ОН, вторая – НО₂ и Н₂О₂.

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение госзадания № 122040500073-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogers R.C., Schexnayder C.J. Jr. NASA: Paper 1856. Hampton, VA, 1981.
2. Аветисян А.А., Азатян В.В., Калачев В.И. и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 12.
3. Заманский В.М., Борисов А.А. // Итоги науки и техники. Сер. "Кинетика и катализ". М.: ВИНТИ, 1989. С. 160.
4. Drakon A., Eremin A. // Combust. Sci. Tech. 2018. V. 190. № 3. P. 550.
5. Азатян В.В., Ведешкин Г.К., Филатов Ю.М. // Вестн. РАН. 2019. Т. 89. № 3. С. 279.
6. Schonborn A., Sayad P., Konnov A.A., Klingmann J. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 23. P. 12166.
7. Dryer F.L., Chaos M. // Combust. and Flame. 2008. V. 152. P. 293.
8. Chaos M., Dryer F.L. // Combust. Sci. Tech. 2008. V. 180. № 6. P. 1053.
9. Павлов В.А., Герасимов Г.Я. // Инж.-физ. журн. 2014. Т. 87. № 6. С. 1238.
10. Urzay J., Kseib N., Davidson D.F., Iaccarino G., Hanson R.K. // Combust. and Flame. 2014. V. 161. № 1. P. 1.
11. Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 35.
12. Смыгалина А.Е., Киверин А.Д. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 49.
13. Гельфанд Б.Е., Медведев С.П., Хомик С.В. и др. // ДАН. 1996. Т. 349. № 4. С. 482.
14. Gelfand B.E., Popov O.E., Medvedev S.P. et al. // Proc. 21st Sympos. (Intern.) on Shock Waves / Ed. Houwing A.F.P. Brisbane, Canberra, Australia: Queensland University, 1997. Paper № 2400.
15. Забайкин В.А., Перков Е.В., Трет'яков Р.К. // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 3. С. 70.
16. Козлов С.Н., Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Маркевич Е.А. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 11. С. 75.
17. Александров Е.Н., Маркевич Е.А., Козлов С.Н., Частухин Д.С., Кузнецов Н.М. // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 1. С. 3.
18. Маркевич Е.А., Козлов С.Н., Александров Е.Н., Кузнецов Н.М. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 6. С. 47.
19. Rubtsov N.M. Key Factors of Combustion. From Kinetics to Gas Dynamics. Cham, Switzerland: Springer, 2017.
20. Tingas E.A., Kyritsis D.C., Goussis D.A. // J. Energy Eng. 2019. V. 145. Issue 1. P. 04018074.
21. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. М.: Изд-во АН СССР, 1949.
22. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газозависимых реакций. М.: Наука, 1974.
23. Crane J., Shi X., Singh A.V., Tao Y., Wang H. // Combust. and Flame. 2019. V. 200. P. 44.
24. Hu E., Pan L., Gao Z. et al. // Inter. J. Hydr. Energ. 2016. V. 41. P. 13261.
25. Keromnes A., Metcalfe W.K., Heufer K.A. et al. // Combust. Flame. 2013. V. 160. P. 995.
26. Mulvihill C.R., Petersen E.L. // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. Issue 1. P. 259; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.05.024>
27. Cantwell B.J. // Annu. Rev. Fluid Mech. 1981. V. 13. P. 457.
28. Репик Е.У., Соседко Ю.П. Турбулентный пограничный слой. М.: Физматлит, 2007.
29. Физическая химия быстрых реакций / Под ред. Левитт Б.П. М.: Мир, 1976.
30. Safety standard for hydrogen and hydrogen systems NASA. Washington, DC, 1997. Paper NSS 1740.16.
31. Sinev M. Yu. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2007. V. 1. № 4. P. 329.
32. Долин П.И., Эршлер Б.В. // Доклады, представленные СССР на Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии в Женеве. М.: АН СССР, 1955. С. 293.
33. Le Caer S. // Water. 2011. V. 3. № 1. P. 235; <https://doi.org/10.3390/w3010235>
34. Macdonald D.D., Engelhardt G.R., Petrov A.A. // Corros. Mater. Degrad. 2022. V. 3. P. 470; <https://doi.org/10.3390/cmd3030028>

35. CHEMKIN-Pro 15112. CK-TUT-10112-1112-UG-1. Reaction Design: San Diego, 2011.
36. Grune J., Sempert K., Haberstroh H., Kuznetsov M., Jordan T. // J. Loss Prevention Process Industries. 2013. V. 26. P. 317.
37. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 66.
38. Sanchez A.L., Williams F.A. // Progr. Energy Combust. Sci. 2014. V. 41. P. 1.
39. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наук. думка, 1977.
40. Синев М.Ю. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2011. С. 63.
41. Высокореакционные интермедиаты / Под ред. Егорова М.П., Мельникова М.Я. М.: КРАСАНД, 2014.
42. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Горение и взрыв. 2021. Т. 14. № 4. С. 4
43. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 291.
44. Masten D.A., Hanson R.K., Bowman C.T. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 18. P. 7119.

УДК 621.762

ПРЕДЕЛЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОД–МЕТАН–ВОЗДУХ НАД МЕТАЛЛИЧЕСКИМ РОДИЕМ ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 2 АТМ

© 2023 г. К. Я. Трошин^{1*}, Н. М. Рубцов², Г. И. Цветков², В. И. Черныш², И. О. Шамшин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт структурной макрокинетики и материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: troshin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 04.04.2022;

после доработки 16.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

Экспериментально определены значения температуры воспламенения и оценены эффективные энергии активации пределов каталитического воспламенения смесей $((40 \div 70\%) \text{H}_2 + (60 \div 30\%) \text{CH}_4)_{\text{стех}}$ + воздух над металлическим родием при давлении 1.7 атм в температурном интервале 20–300 °С. Над поверхностью родия, обработанной воспламенениями, температура каталитического воспламенения смеси 70% H_2 + 30% CH_4 + воздух составляет 62 °С, что указывает на возможность использования родия для существенного снижения температуры воспламенения топлив на основе водородно-метановых смесей. Экспериментально обнаружен критический характер осуществления объемной реакции: объемный процесс происходит при $[\text{H}_2] = 45\%$, но отсутствует при концентрациях водорода $\leq 40\%$. Если $[\text{H}_2] \leq 40\%$, происходит только медленная поверхностная каталитическая реакция. Это явление проиллюстрировано посредством качественного расчета. Установлено, что эффективные энергии активации как верхнего, так и нижнего пределов каталитического воспламенения стехиометрических смесей H_2 + CH_4 в диапазоне линейности равны примерно (2.5 ± 0.6) ккал/моль. Это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение верхнего и нижнего пределов каталитического воспламенения, одинаковы. Показано, что при катализе родиевым катализатором процесс развития цепи, скорее всего, имеет гетерогенную природу, поскольку эффективная энергия активации составляет менее 3 ккал/моль.

Ключевые слова: воспламенение, пламя, горение, водородно-метановая смесь, родий, высокоскоростная цветная съемка.

DOI: 10.31857/S0207401X23030184, **EDN:** NDAZAT

ВВЕДЕНИЕ

Водородно-углеводородные смешанные топлива привлекают внимание в качестве альтернативных видов топлива для производства энергии по двум основным причинам, первая из которых связана с повышением эффективности использования смешанного топлива метан–водород, что приводит к улучшению характеристик устройств сжигания, увеличению срока их службы и снижению выбросов загрязняющих веществ при использовании бедных горючих смесей в стационарных и мобильных системах. Вторая причина связана с развитием водородной энергетики и перспективой использования H_2 в топливных элементах и устройствах, где используется горение [1, 2]. С коммерциализацией новых водородных технологий проблема водородной безопасности приобретает все большее значение. Извест-

но, что взрывоопасные концентрации H_2 в смеси с воздухом составляют от 4 до 75 об.%. Таким образом, транспортировка и хранение H_2 опасны при его концентрации в широком диапазоне. В работе [3] показано, что по мере увеличения содержания метана в смеси водород–метан верхний концентрационный предел горения такой смеси заметно уменьшается; это делает смесь намного безопаснее [4], т.е. метановодородные смеси более перспективны для использования. В работе [5] установлено, что природный газ и водород могут быть смешаны в двигателе непосредственно во время его работы. Метановодородная смесь “Хайтан” (HY) была предложена в качестве горючего в США [6]. Цифра в хайтановой маркировке означает долю энергии водорода в смеси: HY-5 = 5% (для бензиновых автомобилей) и HY-7 = 7% (для дизельных автомобилей). Объемная доля H_2 в

смеси может достигать 20% и даже 32%, как это было осуществлено в газовом двигателе Cummins-Westport. Теоретически и экспериментально было подтверждено, что добавление водорода значительно повышает экологическую безопасность и экономичность двигателя [7].

Проблемы безопасности производства, транспортировки и хранения водородно-углеводородного топлива необходимо решить до начала его широкого использования. Одна из основных проблем — случайное воспламенение [8]. Одна из возможных источников возгорания является горячая поверхность. Таким образом, необходимо иметь возможность предотвращать и контролировать условия, при которых воспламенение происходит, когда легковоспламеняющаяся смесь подвергается воздействию горячей поверхности. Каталитическое горение чистого водорода также представляет интерес, поскольку котлы, где используется этот принцип, работают при относительно низких температурах и могут генерировать тепло для бытовых нужд без существенных выбросов CO_2 и NO_x [9]. Катализаторы горения должны обладать способностью накапливать кислород и термостабильностью; они должны обеспечивать окисление топлива без взрыва. Это достигается при использовании благородных металлов [10]. Последние по-разному влияют на воспламеняемость смесей водород–метан. Экспериментально установлено, что Pd-фольга воспламеняет смеси $((30 \div 60\%) \text{H}_2 + (70 \div 40\%) \text{CH}_4)_{\text{стех}} + \text{воздух}$, в то время как Pt-фольга не воспламеняет эти смеси до 450°C . Оценка эффективной энергии активации процесса над палладием составляет (3.5 ± 1) ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов [11]. Также это указывает на заметную роль темновой реакции окисления H_2 на катализаторе, наблюдаемой непосредственно при низких давлениях [12].

Обнаружено, что измеренная при нагревании реактора температура предела каталитического воспламенения смесей $30\% \text{CH}_4 + 70\% \text{H}_2 + \text{воздух}$ с коэффициентом избытка топлива $\phi = 0.9$ при давлении 1.75 атм на свежей поверхности палладия, над которой до этого не проводили воспламенений, составляет 317°C . Эта температура уменьшается после последующих воспламенений и при охлаждении реактора составляет 270°C . Предел воспламенения возвращается к исходному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. возникает эффект гистерезиса [13]. Было показано [14], что при сгорании смесей водород–пропан–воздух ($\phi = 1$) над палладием при общих давлениях 1–2 атм периоды задержки каталитического воспламенения, τ , сначала уменьшаются с понижением температуры.

Но затем значения τ увеличиваются до тех пор, пока не достигается “нижний” предел каталитического воспламенения, т.е. существует явление отрицательного температурного коэффициента (ОТК). Было показано, что явление ОТК сильно связано с состоянием поверхности Pd.

Цель работы — экспериментальное определение значений температур и оценка эффективных энергий активации каталитического воспламенения смесей $((40 \div 70\%) \text{H}_2 + (60 \div 30\%) \text{CH}_4)_{\text{стех}} + \text{воздух}$ над поверхностью металлического родия (Rh) при давлениях 1–2 атм в температурном диапазоне $20\text{--}300^\circ\text{C}$ в статических условиях для установления каталитической эффективности Rh как перспективного инициатора горения и выявления факторов, определяющих значения эффективных энергий активации. Также предстояло выяснить, существует ли явление ОТК при каталитическом воспламенении в исследуемых условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в статических условиях с газовыми стехиометрическими смесями $((40 \div 70\%) \text{H}_2 + (60 \div 30\%) \text{CH}_4)_{\text{стех}} + \text{воздух}$ над поверхностью Rh при $150\text{--}300^\circ\text{C}$. Стехиометрический состав рассчитывали для суммы топлив. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженный съемными крышками и оптическим сапфировым окном в одной из них [12]. Точность измерения температуры внутренней поверхности реактора составляла $\pm 0.3^\circ\text{C}$. Откачанный и нагретый до нужной температуры реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Регистрация воспламенения и распространения пламени проводилась с помощью цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Ex-Pro-производства компании CaSiO (Japan) с частотой 1200 кадр/с. Видео-файл сохраняли в памяти компьютера и проводили его покадровую обработку [13]. Давление в процессе напуска газа и горения регистрировали прецизионным датчиком давления КАРАТ ДИ, сигнал с которого подавали на АЦП-преобразователь и компьютер. Для осуществления каталитического воспламенения использовали палладиевую проволоку толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм, покрытую слоем родия толщиной 15 мкм. Слой Rh был получен электрохимическим осаждением на Pd-проволоку. Выбор палладия в качестве подложки был обусловлен тем, что коэффициент его теплового расширения наиболее близок к аналогичному параметру для Rh [14]. Таким образом, Rh/Pd-проволока исполь-

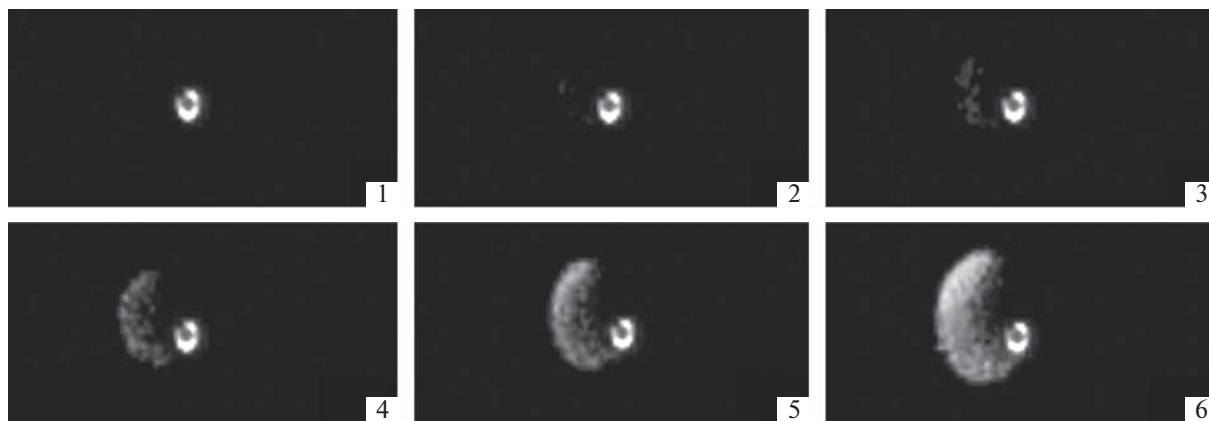


Рис. 1. Типичные последовательности кадров высокоскоростной киносъемки (с частотой 1200 кадр/с) инициирования и распространения пламени в воздушной смеси 70% H_2 + 30% CH_4 + воздух над поверхностью Rh/Pd при $P_0 = 1.7$ атм, $T_0 = 71.1$ °С. Цифры на каждом кадре соответствуют номеру видеоизображения во время зажигания.

зовалась для воспламенения газовой смеси; при этом температуру проволоки измеряли, включая ее в качестве плеча моста Уитстона и калибруя предварительно по температуре. Сигнал подавали на АЦП-преобразователь и компьютер.

Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. Верхний предел каталитического воспламенения определяли как значение температуры первого воспламенения, при заданном давлении при нагреве, начиная с низких температур в необработанном воспламенениями сосуде. Нижний предел каталитического воспламенения определяли как среднее между двумя значениями температуры, при большем из которых воспламенение наблюдалось, а при меньшем — отсутствовало при охлаждении в обработанном воспламенениями сосуде. Время задержки воспламенения, τ , измеряли как время между окончанием напуска газа и началом воспламенения по кривой давления. Общее давление в реакторе контролировали с помощью образцового вакуумметра, а давление в буферном объеме — с помощью образцового манометра. Использовали химически чистые газы и палладий чистотой 99.85%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все эксперименты по высокоскоростной регистрации каталитического воспламенения смеси водород–метан–воздух над поверхностью Rh/Pd (1200 с^{-1}) показали, что начальный очаг воспламенения зарождается на поверхности проволоки (см. рис. 1 [13]); в последующих экспериментах в тех же условиях место возникновения исходного центра изменяется подобно каталитическому воспламенению на поверхности Pd, изученному ранее [15]. Таким образом, термическое воспламенение над благородным металлом определяет-

ся реакциями адсорбированных активных центров на поверхности. Их скорость зависит как от концентрации поверхностных дефектов с избытком свободной энергии, так и от природы катализатора. Весь процесс воспламенения состоит из стадий прогрева проволоки каталитической реакцией, локального зажигания нагретой поверхностью и распространения пламени. Химическая активность различных участков поверхности изменяется от одного воспламенения к другому.

Зависимости давления от времени при каталитически инициированном воспламенении горючей смеси 45% H_2 + 55% CH_4 + воздух при $P_0 = 2$ атм над поверхностью Rh/Pd при трех температурах (201, 189.8 и 181.4 °С) показаны на рис. 2. Напомним, что верхний предел каталитического воспламенения — это минимальная температура, при которой происходит воспламенение на необработанной воспламенениями каталитической поверхности, т.е. в “свежем” реакторе [15]. Он определяется в серии последовательных экспериментов, проводимых с выбранным шагом при нагреве реактора.

После того как установлен верхний предел каталитического воспламенения, дальнейшие эксперименты проводят при температуре ниже температуры верхнего предела в уже обработанном воспламенениями реакторе. Опыты продолжают до тех пор, пока не будет достигнут нижний предел каталитического воспламенения (подход “сверху вниз”). Таким образом, нижний предел воспламенения соответствует поверхности родиевого катализатора, обработанной воспламенениями; верхний соответствует “свежему” реактору, в котором ранее воспламенения не происходило.

Типичные временные зависимости давления, соответствующие последовательным значениям температуры ниже верхнего предела воспламене-

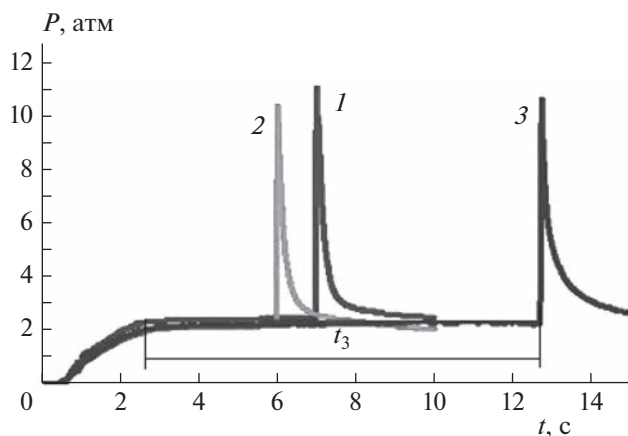


Рис. 2. Изменение давления во времени при каталитическом воспламенении воздушной смеси 45% H_2 + 55% CH_4 над поверхностью Rh/Pd при $P_0 = 2$ атм: 1 – $T_0 = 201^\circ\text{C}$, 2 – $T_0 = 189.8^\circ\text{C}$, 3 – $T_0 = 181.4^\circ\text{C}$. В качестве примера показано время задержки воспламенения t_3 как время между окончанием напуска газа и началом воспламенения.

ния, показаны на рис. 2. Как видно из этого рисунка, периоды задержки зажигания τ сначала уменьшаются с понижением температуры. Как известно, явление ОТК проявляется в уменьшении времени задержки самовоспламенения при уменьшении температуры реактора в некотором интервале температур. Таким образом, мы наблюдаем явление ОТК, подобное описанному в работах [13, 14]. Затем значения τ увеличиваются до тех пор, пока не достигается нижний предел температуры каталитического воспламенения

(при более высоких температурах происходит воспламенение, при более низких – воспламенение отсутствует). Явление ОТК вызвано изменением состояния поверхности родия. Как показано в работе [15], на поверхности благородных металлов (Rh, Pd, Ru), обработанной воспламенениями, проявляются дефекты в форме отверстий (рис. 5 из [15]), т.е. площадь поверхности и состояние поверхности изменяются от воспламенения к воспламенению.

Для установления границ каталитического воспламенения смесей H_2 – CH_4 над родием экспериментально были определены температурные зависимости концентрации водорода как на верхнем, так и на нижнем пределе каталитического воспламенения. Экспериментальные зависимости содержания H_2 в смеси при 1.7 атм от температуры на верхнем (черные точки) и нижнем (светлые точки) пределах каталитического воспламенения стехиометрических смесей H_2 –метан–воздух над поверхностью Rh/Pd представлены на рис. 3а. Из этого рисунка видно, что в реакторе, обработанном воспламенениями, температура воспламенения смеси 70% H_2 + 30% CH_4 + воздух над поверхностью родия составляет 62°C . Для сравнения, нижний предел воспламенения той же смеси над поверхностью палладия составляет 270°C при этом же давлении – 1.75 атм [16].

Результат указывает на возможность использования родиевого катализатора для значительного снижения температуры воспламенения топлив на основе смесей водород–метан. Кроме того, Rh наиболее стабилен в пламени H_2 + O_2 , чем Pd, Ru и Pt [15]. Как видно из рис. 3а, имеет место критический характер осуществления объемной

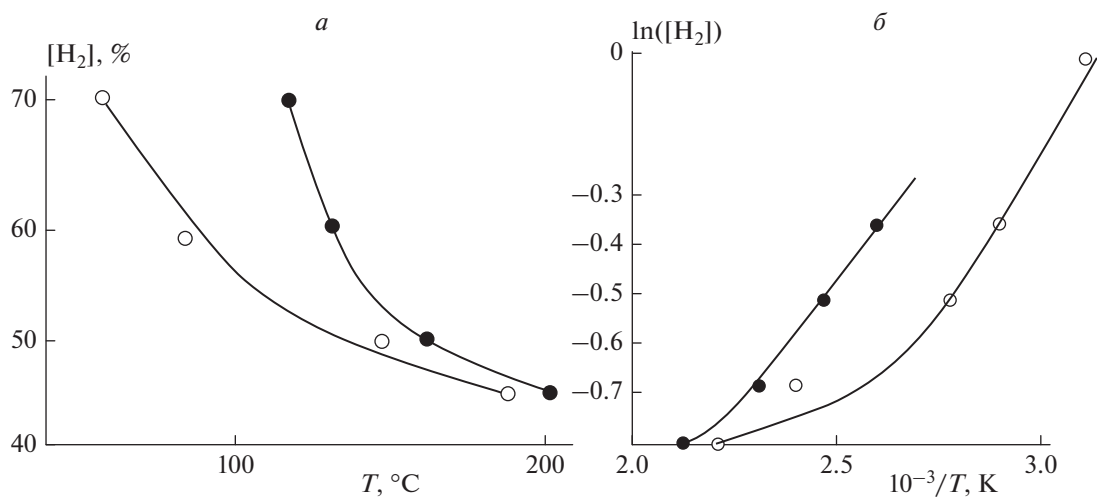


Рис. 3. а – Экспериментальные зависимости содержания H_2 в смеси H_2 – CH_4 –воздух на верхнем (●) и нижнем (○) пределах воспламенения над Rh/Pd-проволокой (при содержании $\text{H}_2 < 40\%$ воспламенения нет) от температуры при $P_0 = 1.7$ атм; б – аррениусовские зависимости логарифма содержания H_2 на верхнем (●) и нижнем (○) пределах каталитического воспламенения смеси H_2 – CH_4 –воздух над Rh/Pd-проволокой от обратной температуры.

реакции: объемный процесс, сопровождающийся воспламенением и резким ростом давления, происходит при $[H_2] = 45\%$, но он отсутствует при $[H_2] \leq 40\%$. При содержании $H_2 \leq 40\%$ происходит только медленная поверхностная реакция, при которой резкий рост давления и воспламенение отсутствуют: Rh/Pd-проволока остается ярко-красной в течение нескольких минут. Характер этого критического явления требует дальнейшего изучения.

Зависимости содержания H_2 в легковоспламеняющихся смесях от температуры в координатах Аррениуса (обоснование этой зависимости приведено в [11]) представлены на рис. 3б. Как видно из этого рисунка, эти зависимости при содержании $H_2 > 50\%$ могут быть аппроксимированы прямыми линиями (коэффициенты корреляции $R > 0.98$). Данные обрабатывали с помощью программного пакета Statistica 9 (Statsoft). Рисунок 3б показывает, что эффективные энергии активации как верхнего, так и нижнего предела окисления $H_2 + CH_4$ в диапазоне линейности приблизительно равны (2.5 ± 0.6) ккал/моль; это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение верхнего и нижнего пределов воспламенения должны быть, скорее всего, одинаковы. Отметим что для обеспечения воспламенения должен быть реализован набор реакций, в которых происходит развитие цепей (увеличение или сохранение [15] количества свободных валентностей) [11]. Следовательно, энергия активации развития цепи должна определять температурную зависимость всего процесса, как это наблюдается в аналогичных экспериментах с Pt-катализатором [17, 18]. Таким образом, в случае Rh/Pd-катализатора процесс развития цепи имеет, видимо, гетерогенную природу, поскольку эффективная энергия активации составляет менее 3 ккал/моль.

Мы попытались качественно проиллюстрировать возникновение пределов каталитического воспламенения по температуре с использованием безразмерных уравнений Навье–Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха [16]. Скорость реакции в объеме была представлена элементарным цепным механизмом: $C \xrightarrow{w_0} 2n$ и $n + C \xrightarrow{W} 3n$ + Продукты, где w_0 и W – скорости реакций зарождения и разветвления цепей соответственно. В этом случае уравнения (6)–(10) из работы [16] были заменены на следующие:

$$\rho [C_t + vC_y + uC_x] = \Delta^2 C - \beta_0 n W,$$

$$\rho [n_t + vn_y + un_x] = \Delta^2 n + 2\beta_0 n W,$$

$$W = S \exp(\zeta - \zeta_1/T) - \text{объемная реакция},$$

$$W_1 = S \exp(\zeta_1 - \zeta_1/T) - \text{поверхностная реакция},$$

где β_0 – кинетический коэффициент, пропорциональный числу Дамкелера. Каталитическую проволоку имитировали прямоугольной областью в середине прямоугольного реактора.

В приведенных уравнениях нижние индексы “x”, “y”, “t” означают дифференцирование по соответствующим переменным; u и v – компоненты скорости в направлениях x и y , соответственно; ζ и ζ_1 – безразмерные коэффициенты, пропорциональные E/R для объемной и поверхностной реакций (E – энергия активации соответствующей реакции, R – газовая постоянная); P – плотность, T – температура, C – концентрация исходного вещества, n – концентрация промежуточного продукта. Все величины – безразмерные.

Химическая экзотермическая цепная реакция протекает на границах “проволоки”; граничные условия на ней имеют вид $\partial T/\partial t = \alpha \delta \beta_1 W_1$ (β_1 характеризует тепловыделение, $\alpha = 1$ для гомогенной поверхности), $\partial n/\partial t = \alpha \delta \beta_1 W_1$ (поверхностное развитие реакционных цепей), $\partial C/\partial t = 0.2C$ (адсорбция исходного реагента); здесь δ – масштабный коэффициент, определяющий длительность вычислений. На стенках реактора $n = 0$ (гетерогенный обрыв), $u = 0$, $v = 0$, $\partial \rho/\partial x = 0$, $\partial C/\partial x = 0$, $\partial T/\partial x = 0$, где x – безразмерная координата. Безразмерные коэффициенты составляли: $\zeta = 7.5$ (близкие к энергии активации реакции объемного разветвления при окислении H_2 [8]), $\zeta_1 = 1.5$ (оценка величины энергии активации поверхностного процесса, см. выше), $\beta = 0.15$, $\beta_1 = 0.22$. Начальная температура газа определялась исходными условиями: $T_0 = 1$ для темновой реакции и $T_0 = 2$ для обеспечения воспламенения.

Решение задачи осуществлялось методом конечно-элементного анализа с использованием программного пакета FlexPDE 6.08, 1996–2008, PDE Solutions Inc. [19]. Результаты расчета показаны на рис. 4. Как видно из этого рисунка, учитываются и качественно согласуются с экспериментом основные наблюдаемые особенности каталитического воспламенения: в темновой реакции скорость потребления исходного реагента медленнее, чем во время воспламенения, и в реакции нагревается весь материал проволоки (рис. 4а); возникают локальные очаги возгорания на каталитической проволоке в случае возгорания (рис. 4б), а также качественно описывается динамика роста очага возгорания (ср. экспериментальный кадр из [19] и вычисленное значение T на рис. 4б при $t = 0.0392$ с). Таким образом, качественная модель, предложенная в [15] и использованная в настоящей работе позволяет получить как режим возникновения первичных очагов зажигания на проводе с последующим ло-

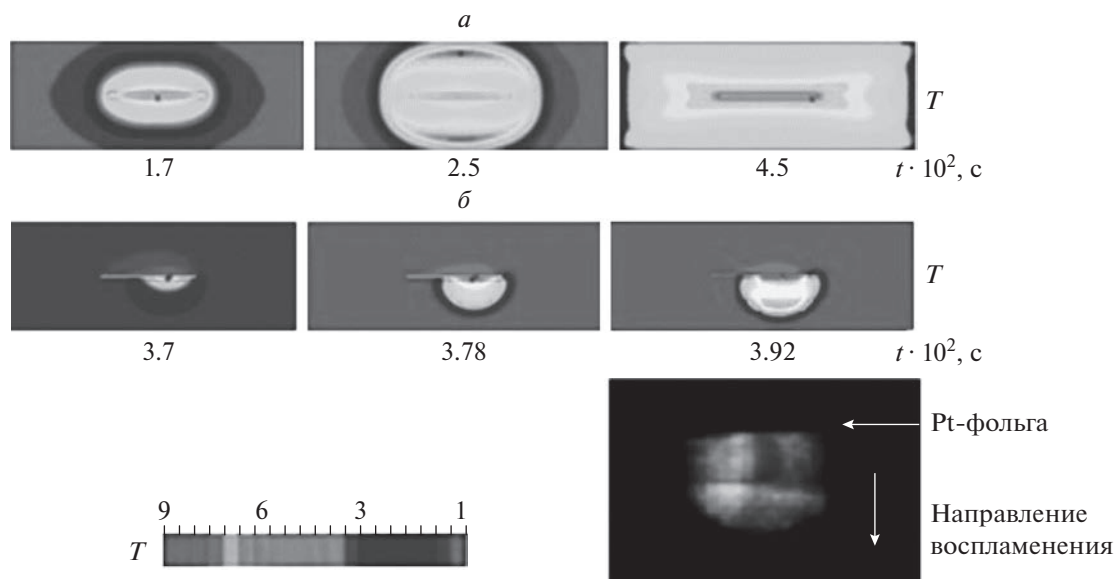


Рис. 4. Численное качественное моделирование зажигания на каталитической проволоке: *a* — изменение безразмерной температуры T для темновой реакции при $T_0 = 1$; *b* — изменение безразмерной температуры T для процесса зажигания при $T_0 = 2$. В нижней части — фото растущего очага возгорания на Pt-фольге ([19], Fig. 1.3). Шкала безразмерной температуры показана слева.

кальным зажиганием, так и режим темновой каталитической реакции расхождения исходного реагента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в реакторе, обработанном воспламенениями, температура воспламенения смеси 70% H_2 + 30% CH_4 + воздух над поверхностью родия составляет 62 °С. Полученный результат указывает на возможность использования родиевого катализатора для значительного снижения температуры воспламенения топлив на основе смесей водород–метан.

Обнаружен критический характер осуществления объемной реакции: объемный процесс происходит при содержании H_2 45%, но отсутствует при содержании $H_2 \leq 40\%$. Если $[H_2] \leq 40\%$, происходит только медленная поверхностная реакция.

Обнаружено, что эффективные энергии активации как верхнего, так и нижнего предела окисления смесей H_2 + CH_4 в области линейности зависимостей $\ln(H_2)$ от $1/T$ примерно равны ($2.5 \pm \pm 0.6$) ккал/моль. Это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение верхнего и нижнего пределов воспламенения, должны быть одинаковыми.

Было показано, что для Rh/Pd-катализатора процесс развития цепи, скорее всего, имеет гетеро-

генную природу, поскольку эффективная энергия активации составляет менее 3 ккал/моль.

Наличие верхнего и нижнего пределов каталитического воспламенения можно интерпретировать, используя результаты работы [15]. При повышении температуры и обработке Rh/Pd-проволоки водородсодержащей газовой смесью на поверхности проволоки образуется эффективный катализатор гидрид родия. При достижении температуры, соответствующей верхнему пределу, смесь воспламеняется над слоем гидрида родия. Затем, при понижении температуры, достигается нижний предел каталитического воспламенения над тем же гидридом родия. Следовательно, тот факт, что энергии активации верхнего и нижнего пределов очень близки, связан с тем, что воспламенение на обоих пределах происходит над одной и той же поверхностью.

В части изучения горения над поверхностью металлических родия и палладия при использовании скоростной цветной киносъемки работа выполнена в рамках госзадания АААА-А17-117011910011-09 и госзадания ИСМАН; в части изучения горения смесей водород–метан–воздух — в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН по теме 1.4.1.5 “Процессы горения и взрыва” и ИСМАН (регистрационный номер АААА-А19-119010990034-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagalim B., Duebel F., Schmillen K. // Intern. J. Hydrogen Energy. 1983. V. 8. P. 715.

2. Бунёв В.А., Коржавин А.А., Сеначин П.К. // Ползуновский вестн. 2012. № 3. С. 5.
3. Бунёв В.А., Бабкин В.С., Бакланов А.В., Замати-ков В.В., Намятов И.Г. // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 3. С. 493.
4. Akansu S.O., Dulger Z., Kahranman N., Veziroglu N.T. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2004. V. 29. P. 1527.
5. Ma F., Ding S., Wang Y. et al. // Ibid. 2008. V. 33. P. 7245.
6. Lynch F.E., Marmaro R.W. Patent USA. № 5139002. United States of America, 1992.
7. Ma F., Liu H., Wang Y., Wang J., Ding S., Zhao S. SAE Paper. 2008-01-1633.
8. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y.–London: Acad. Press, 1987.
9. Persson K., Pfefferle L.D., Schwartz W., Ersson A., Jarras S.G. // Appl. Catal. B. 2007. V. 74. P. 242.
10. Fernández A., Arzac G.M., Vogt U.F. et al. // Appl. Catal. B. 2016. V. 180. P. 336.
11. Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya., Shamshin I.O. // Mendelev Commun. 2019. V. 29. P. 469.
12. Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya., Shamshin I.O. // Mendelev Commun. 2018. V. 28. P. 216.
13. Рубцов Н.М., Калинин А.П., Цветков Г.И. др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 42.
14. Rubtsov N.M., Seplyarski B.S., Alymov M.I. Initiation and flame propagation in combustion of gases and pyrophoric metal nanostructures, Switzerland AG: Springer Nature, 2021.
15. Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernys V.I., Troshin K.Ya. // Combust. and Flame. 2020. V. 218. P. 179.
16. Калинин А.П., Рубцов Н.М., Виноградов А.Н. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 23.
17. Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П. и др. // Хим. физика. 2019. № 4. Т. 38. С. 53.
18. Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 25.
19. Backstrom G. Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis GB Publishing, 2005.
20. Rubtsov N.M. The Modes of Gaseous Combustion. Springer International Publishing, 2016.

УДК 535.71

ВЛИЯНИЕ ПОКРЫТИЯ ЗЕРЕН ПИРОКСИЛИНОВОГО ПОРОХА МАРКИ 5/7 ПЛЕНКОЙ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА ПЕРЕХОД ПОСЛОЙНОГО ГОРЕНИЯ В КОНВЕКТИВНОЕ

© 2023 г. В. Е. Храповский*

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: khrapovsky@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022;

после доработки 29.04.2022;

принята в печать 20.05.2022

Исследовался переход послойного горения в конвективное на образцах из гранул пироксилинового пороха марки 5/7 с плотностью 1.34–1.47 г/см³ и пористостью 7–15%. Эксперименты проводили в манометрической бомбе и модельном ракетном двигателе. Использовали исходные частицы и частицы, покрытые по боковой поверхности пленкой поливинилбутираля в количестве 4.1%. На образцах с исходными частицами переход на конвективный режим происходит при близком к постоянному или слабовозрастающем давлении. Давление срыва послойного горения повышается с уменьшением пористости. Использование бронированных гранул приводит к увеличению длительности послойного горения. Переход послойного горения в конвективное происходит при падающем давлении. Давление срыва снижается с уменьшением пористости.

Ключевые слова: послойное горение, конвективное горение, пористость, бронированные частицы, поливинилбутираль.

DOI: 10.31857/S0207401X23030068, **EDN:** LYBUFH

ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений увеличения дульной скорости метаемого тела является повышение плотности заряжания с применением высокоплотных зарядов, сгорающих в режиме конвективного горения и низкоскоростной детонации [1–4]. При низкоскоростной детонации развитие процесса происходит со скоростями 800–2200 м/с, что позволяет использовать ее в устройствах с временами работы до 1 мс [4]. При конвективном горении фронт пламени распространяется по имеющимся порам заряда с меньшими скоростями (0.5–700 м/с), что делает возможным его применение в ракетных двигателях и ствольных системах с временами работы в несколько миллисекунд [1]. Величину скорости и ее зависимость от давления можно регулировать за счет изменения пористости образцов, размера используемых частиц, покрытия их внешней поверхности инертной пленкой [3, 5]. Исследования [6] горения зарядов, спрессованных из крупных семиканальных пороховых зерен марки 5/7, ингибированных по боковой поверхности пленкой поливинилбутираля, показали возможность повышения прогрессивности горе-

ния пороха, улучшения заполнения индикаторной диаграммы давления, увеличения дульной скорости снаряда на 12% при неизменном максимальном давлении выстрела. Теоретическая модель конвективного горения высокоплотных зарядов, изготовленных из таких зерен, описана в работе [7]. Однако начальная стадия процесса – возникновение конвективного горения практически не исследовалась.

Многочисленные эксперименты по переходу послойного горения в конвективное проводились в 1960–1970-х годах на взрывчатых веществах (тротил, тэн, гексоген и др.), смесевых составах на основе перхлората аммония и калия и инициирующих веществах: гремучая ртуть, азид свинца с добавкой 2% парафина [8–10]. Размер используемых частиц варьировался от 5–20 до 500 мкм, удельная поверхность – от 500–700 до 7000–10000 см²/г. Пористость образцов изменялась от 3 до 50%, газопроницаемость – от 10^{–5} до 10^{–3} Д (Дарси, 1 Д ≈ 1 мкм²). Сжигание осуществлялось обычно в манометрических бомбах при возрастающем давлении в объеме, регистрация которого проводилась с помощью пьезокварцевых или тензометри-

Таблица 1. Результаты измерения газопроницаемости прессованных образцов из гранул пороха марки 5/7 и 5/7 + 4.1% ПВБ

Марка пороха	Газопроницаемость, Д					
	$m = 14\%$	$m = 13\%$	$m = 11\%$	$m = 10\%$	$m = 9.5\%$	$m = 8$
5/7	—	11	—	6	—	5
5/7 + 4.1% ПВБ	12	—	9	—	6	—

Примечание: m — пористость образца.

ческих датчиков давления на шлейфовых осциллографах с частотой не более 15 кГц. В отдельных опытах одновременно с записью давления проводили оптическую съемку процесса через прозрачные окна бомбы. При послойном горении скорость изменения давления в бомбе составляла 0.01–1.0 МПа/мс [10]. В качестве основной характеристики, определяющей возникновение конвективного горения, использовалось критическое давление срыва послойного горения (P_c). За его значение принималось давление на стадии послойного горения образца, после которого начинается резкое (в 4–7 раз и более) увеличение интенсивности его нарастания. Величина P_c зависит от состава, пористости, газопроницаемости, диаметра и длины заряда, размера используемых частиц. Был построен ряд устойчивости для изученных веществ, выявлено влияние плавления на величину давления срыва. На зерновых пироксилиновых порохах переход послойного горения в конвективное и влияние на него покрытия гранул полимерной пленкой практически не изучались. Настоящая работа частично восполняет указанный пробел.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на зарядах, спрессованных из гранул семиканального пироксилинового пороха марки 5/7 и из гранул того же пороха, бронированных по боковой поверхности пленкой поливинилбутирала (ПВБ). Количество полимера составляло 4.1%, расчетная толщина пленки — 35 мкм.

Размеры частиц пороха были следующими: наружный диаметр — 3.3 мм, длина — 4.7 мм, полутолщина горящего свода — 0.33 мм, диаметр канала — 0.3 мм. Внешняя удельная поверхность зерен — 10.5 см²/г, полная удельная поверхность, включая каналы, — 13.8 см²/г.

Характерные свойства ПВБ: плотность — 1.1 г/см³, температура размягчения — 65°C, температура начала интенсивного разложения ~300°C. Покрытие наносили из пятипроцентного спиртового раствора при непрерывном переме-

шивании с последующей сушкой до полного удаления спирта. Количество нанесенного полимера определяли по привесу массы.

Эксперименты проводили в манометрической бомбе объемом около 100 см³ и в модельном ракетном двигателе. Сжигания в бомбе осуществляли на образцах, приготовленных порционным прессованием ~4–5-граммовых навесок в металлических стаканчики с внутренним диаметром 20 мм и длиной 50 мм. Давление прессования изменялось от 60 до 140 МПа в зависимости от требуемой начальной плотности заряда. Высота образцов (L) составляла 21–24 мм, масса (M) — около 10 г, плотность (ρ) — 1.34–1.47 г/см³, пористость (m) — 7–15%. Измерения газопроницаемости показали, что ее величина не зависит от наличия пленки ПВБ на частицах и возрастает от 5 до 12 Д с увеличением пористости заряда от 8 до 14% (табл. 1).

В качестве воспламенителя использовали дымный ружейный порох (ДРП) с размером частиц <50 мкм и их массой от 0.04 до 0.23 г, который поджигали нихромовой спиралью. Изменяя количество ДРП, регулировали величину начального избыточного давления в объеме бомбы, которое регистрировали пьезокварцевыми датчиками AVL 2000 и Т6000 с частотой не менее 200 кГц. Система регистрации позволяла измерять давление с частотой до 400 кГц. Погрешность не превышала 5–8%.

Модельный ракетный двигатель (рис. 1) состоял из металлической оболочки 1 с внутренним каналом диаметром 19 мм, подсоединенной к дополнительному объему 3, составляющему около 300 см³. В верхней его части располагалось сопло 5 диаметром 6 или 10 мм. Образцы 2 высотой 87–88 мм и пористостью 10–12% готовили методом порционного прессования навесок массой около 7 г в канал оболочки. В качестве воспламенителя 4 применялась смесь, состоящая из дымного (1 г) и пироксилинового (2–2.5 г) порохов. Датчиками Т6000 измерялось давление в объеме бомбы (D1), в канале над зарядом (D2) и на глубине 40 (D3) и 85 мм (D4). По записям кривых зависимости $p(t)$

определялись давление (p) и время (t) возникновения послойного и конвективного горения.

В манометрической бомбе давление (P_b) и время (t_b), при которых начинается послойное горение, определялись по моменту расхождения кривых зависимости $p(t)$ при сгорании в одинаковых условиях воспламенителя с образцом из инертного состава и исследуемого заряда. На кривых зависимости $p(t)$ этот момент обозначался буквой B . В качестве инертного образца использовался песок с размером частиц меньше 200 мкм, плотностью 1.51–1.52 г/см³, высотой ~21.5 мм и массой 10.3 г. Развитие послойного горения до перехода на конвективное происходило при нарастающем, спадающем или близком к постоянному давлении в бомбе. Дифференцированием кривой зависимости $p(t)$ определялась интенсивность изменения давления во времени, dp/dt . Рассчитывалось ее среднее значение $(\Delta P/\Delta t)_{cp}$ в интервале $\Delta t = t_2 - t_1$ на обеих стадиях по формуле

$$(\Delta P/\Delta t)_{cp} = (P_2 - P_1)/(t_2 - t_1). \quad (1)$$

При нарастающем давлении значение интенсивности будет со знаком “плюс”, при спадающем — со знаком “минус”. Возникновение конвективного режима определялось по началу увеличения интенсивности нарастания давления $p(t)$. Наряду с резким изменением интенсивности наблюдалось и плавное ее повышение. За величину давления срыва послойного горения принималось давление на стадии послойного горения, после которого среднее значение $(\Delta P/\Delta t)_{cp}$ возрастало в 4 и более раза по сравнению с $(\Delta P/\Delta t)_{cp}$ при послойном горении. На записях кривых зависимости $p(t)$ этот момент обозначался буквой S с координатами P_c и t_c . Интегрированием кривой $p(t)$ в пределах от 0 до t_c вычислялись значения импульсов давления (I_c) газов, $\int p(t)dt$ (в МПа · мс), к началу конвективного горения.

В модельном ракетном двигателе опытов с заменой активного заряда на инертный не проводилось. После сгорания воспламенителя давление в бомбе в течение некоторого времени — от t_1 до t_2 снижалось по экспоненциальному закону из-за истечения образовавшихся продуктов через сопло и их охлаждения за счет теплопотерь в стенки бомбы. Определялись параметры этой экспоненты, проводилась ее аппроксимация на последующие времена. Время t_b , когда давление в объеме начинало снижаться слабее, чем по экспоненте, принималось за начало послойного горения, которое возникало при соответствующем этому времени давлении P_b . За начало конвективного режима принимался момент изменения интенсивности горения с отрица-

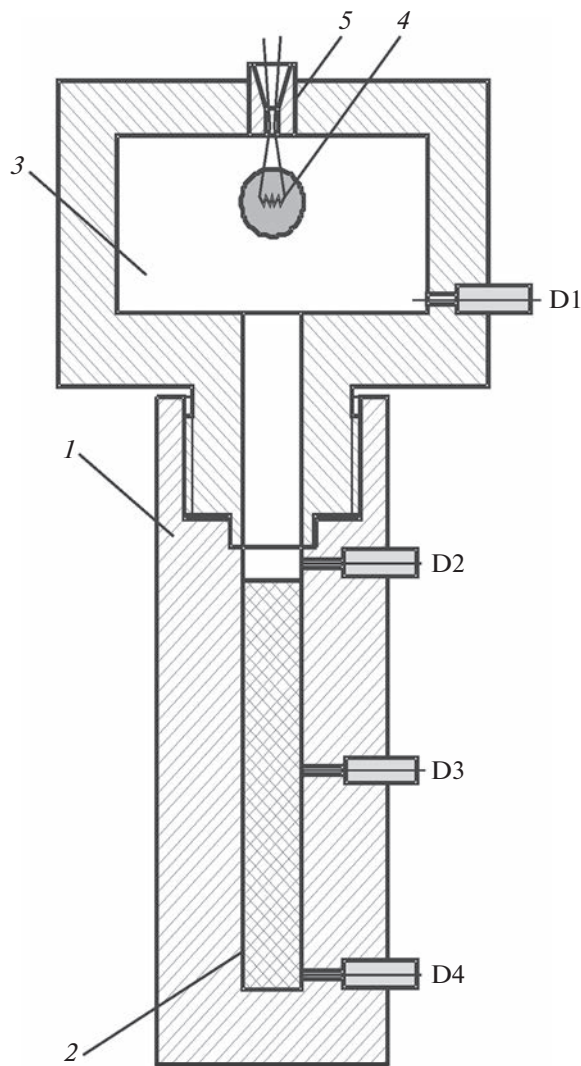


Рис. 1. Схема модельного ракетного двигателя: 1 — металлическая оболочка; 2 — исследуемый образец; 3 — свободный объем; 4 — воспламенитель; 5 — сопло; D1, D2, D3, D4 — датчики давления.

тельным градиентом на положительный, после которого ее значение возрастало в 4–7 раз и более.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследования в манометрической бомбе проводили при давлениях воспламенителя $P_i \approx 0.5$ – 0.75 МПа. В этих условиях горение образцов начиналось в послойном режиме. При меньшем P_i они не воспламенялись, давление после достижения максимума снижалось из-за охлаждения газов за счет тепловых потерь в стенки бомбы и металлический стаканчик (рис. 2, кривая 1, опыт № 988). При большем $P_i \sim 0.9$ МПа конвективный режим возникал на стадии сгорания воспламе-

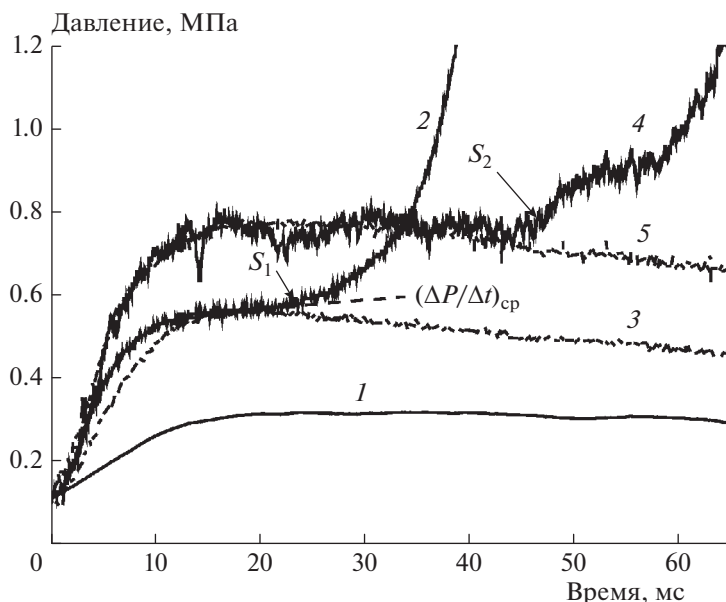


Рис. 2. Записи давление—время в манометрической бомбе при сгорании воспламенителя с инертным составом, создающего давление: 0.3 (1), 0.5 (3), 0.75 МПа (5), и при переходе послойного горения в конвективное образцов, спрессованных из зерен пороха марки 5/7 с пористостью 15 (2), 8% (4) — опыты № 987 и № 976 соответственно.

нителя без заметного протекания послойного горения.

Послойное горение образца с $m = 14\%$ из исходных частиц (рис. 2, кривая 2, опыт № 987) началось на стадии сгорания воспламенителя (кривая 3, опыт № 983) при давлении ~ 0.5 МПа и протекало при нарастающем градиенте $(\Delta P/\Delta t)_{cp} \sim 0.007$ МПа/мс. Резкого увеличения скорости подъема давления при возникновении конвективного горения не фиксировалось, что связано, по-видимому, с большей разрешающей способностью системы измерения по времени (на порядок и более) по сравнению с ранее проведенными исследованиями [8–10]. Скорость нарастания давления начала превышать 0.007 МПа/мс при $P_c = 0.57$ МПа и $t_c = 22$ мс (точка S_1), и через 10 мс ее значение выросло в 4 раза — до 0.03 МПа/мс. Такое изменение, согласно ранее проведенным работами, показывает, что развитие конвективного горения началось при указанных выше значениях P_c и t_c .

Воспламенение заряда с $m = 8\%$ (рис. 2, кривая 4, опыт № 976) происходило при увеличенном до ~ 0.75 МПа начальном давлении воспламенителя (кривая 5). Послойное горение началось на стадии его сгорания и протекало при постоянном (усредненным по пульсациям) давлении. При времени 45 мс скорость его подъема выросла до 0.05 МПа/мс, что указывает на переход в конвективный режим. В дальнейшем (в интервале от 49

до 58 мс) наблюдается снижение интенсивности нарастания давления $p(t)$, связанное с диспергированием конгломератов образца и частичным прекращением их горения [8, 5]. В дальнейшем рост dp/dt возобновляется.

Сравнивая полученные результаты, следует отметить, что на зарядах, спрессованных из гранул пороха марки 5/7, уменьшение пористости от 14 до 8% привело к росту давления P_c с 0.57 до 0.75 МПа и увеличению времени протекания послойного горения до перехода в конвективное с 22 до 45 мс.

Инициирование горения образцов пороха из бронированных гранул осуществлялось при давлении воспламенителя ~ 0.7 МПа. При $m = 15\%$ расхождение кривых зависимости $p(t)$ от сгорания заряда (рис. 3, кривая 1, опыт № 872) и воспламенителя (кривая 3) произошло при времени 50 мс (точка B_1). В последующем наблюдалось снижение давления продуктов сгорания заряда, которое протекало слабее, чем снижение давления продуктов сгорания воспламенителя. Развивалось послойное горение. Оно протекало при падающем от 0.7 до 0.6 МПа давлении. Градиент dp/dt возрастал от -0.002 (58 мс) до 0.000 МПа/мс (134 мс). Среднее значение темпа его увеличения составило $0.002/76 = 0.000026$ МПа/мс². При времени 134 мс начался подъем давления со скоростью от 0.000 (134 мс) до 0.001 МПа/мс² (144 мс). Нарастание dp/dt в единицу времени увеличилось до 0.0001 МПа/мс², что в 4 раза выше, чем при по-

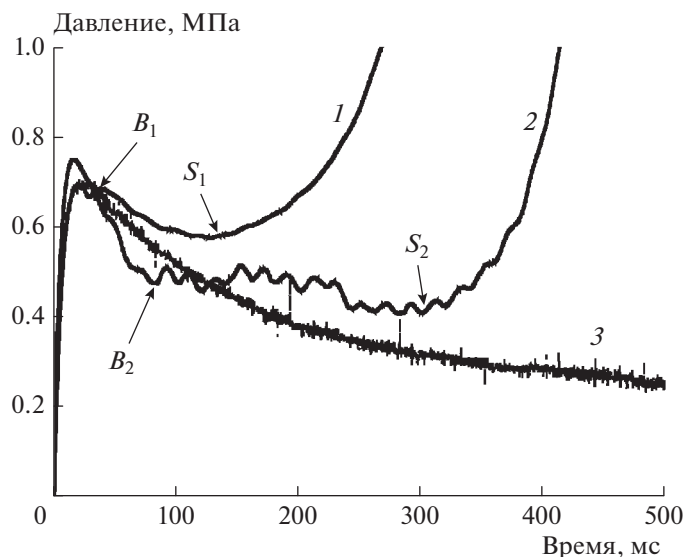


Рис. 3. Диаграммы давление—время в манометрической бомбе при переходе послойного горения в конвективное зарядов из бронированных зерен пороха марки 5/7 с пористостью: 1 — 15% (опыт № 872), 2 — 7% (опыт № 977), 3 — при сгорании воспламенителя с инертным составом, создающего давление 0.7 МПа.

слойном горении. Последующий рост давления протекал с большей интенсивностью. Приведенные данные указывают, что при $P_c = 0.6$ МПа и $t_c = 134$ мс произошел переход послойного горения в конвективное.

На образцах с пористостью 7% снижение давления $p(t)$ после сгорания воспламенителя (кривая 2 рис. 3) сначала происходит интенсивнее, чем снижение $p(t)$ продуктов сгорания инициатора (кривая 3). Возможно, это связано с увеличенными потерями на прогрев и удаление пленки ПВБ, плотность которой, по-видимому, возросла при увеличении давления прессования заряда. При давлении ~ 0.5 МПа (84 мс, точка B_2) скорость падения $p(t)$ стала меньше, чем для воспламенителя. Началось послойное горение заряда, которое до времени 175 мс проходило при давлении, близком к постоянному среднему давлению. Дальнейшее (до времени ~ 300 мс) его развитие протекало при снижении $p(t)$ до 0.4 МПа со средним значением $\Delta p/\Delta t = -0.0005$ МПа/мс. При времени 304 мс (точка S_2 на кривой 2 рис. 3) давление начало возрастать. Величина $\Delta p/\Delta t$ в интервале времени от 300 до 350 мс составила $+0.002$ МПа/мс, что в четыре раза выше темпа снижения давления. Последующее увеличение $p(t)$ происходило с большей скоростью. Переход от падающего давления к возрастающему, увеличение интенсивности его подъема показывает, что при давлении 0.4 МПа (304 мс) появилось конвективное горение.

Использование в образцах бронированных гранул привело к увеличению времени послойно-

го горения и протеканию последнего при падающем давлении. Конвективный режим начался при давлении ниже создаваемого воспламенителем, а его величина снижалась с уменьшением пористости.

Последний результат отличается от полученного ранее [8] на образцах гексогена пористостью

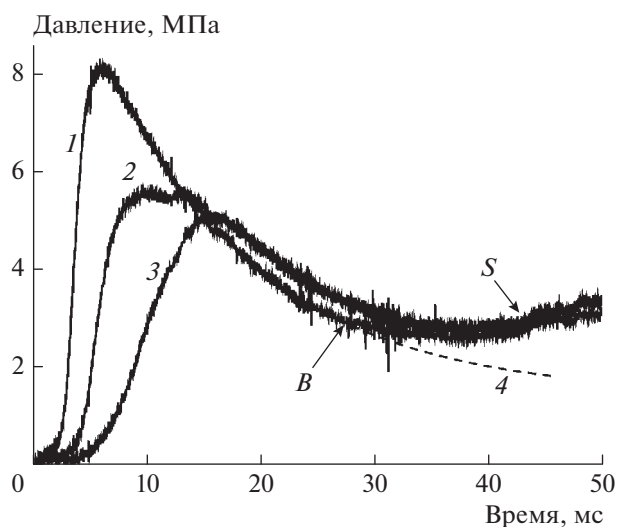


Рис. 4. Изменение давления во времени в модельном ракетном двигателе (опыт № 904): 1 — над образцом из гранул пороха состава 5/7 + 4.1% ПВБ с $m = 12\%$; 2, 3 — на глубине 40 и 85 мм при возникновении конвективного горения; 4 — кривая экстраполяции падения давления в объеме бомбы (1) при 10–26 мс, продолженная до 45 мс.

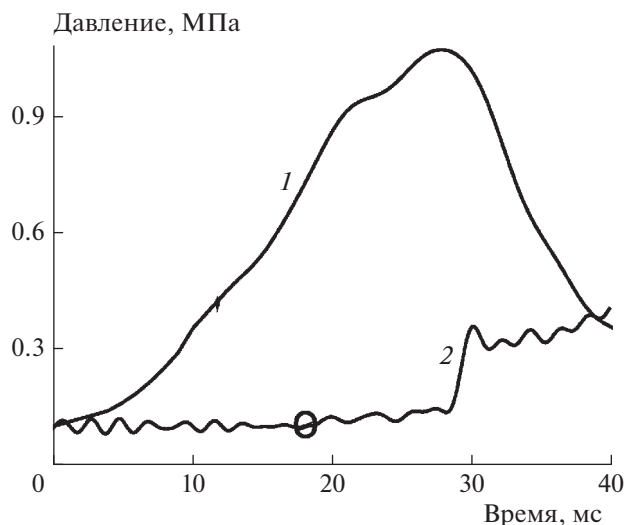


Рис. 5. Записи давление—время в модельном ракетном двигателе (опыт № 969): 1 — над торцом заряда из гранул пороха марки 5/7 с $m = 10\%$, 2 — на глубине 39 мм при фильтрации продуктов сгорания воспламенителя.

от 10 до 50% и размером частиц 200 мкм. Покрытие их парафином в количестве 10% не повлияло на величину критического давления срыва. Вероятно, это связано с меньшей толщиной пленки (3 мкм) и низкой термостойкостью парафина.

В условиях модельного ракетного двигателя возникновение послойного и конвективного горения образцов с близкими значениями пористости происходило при повышенных, по сравнению с условиями сжигания в манометрической бомбе, начальных давлениях. При давлении ~ 1.1 МПа горения образца из небронированных частиц с $m = 10\%$ не возникало. Для воспламенения заряда с $m = 12\%$ из бронированных гранул давление воспламенителя пришлось увеличить до ~ 8 МПа (рис. 4, кривая 1, опыт № 904).

После достижения максимального значения давление в бомбе в интервале времени от 7.5 до 26 мс снижалось до 3 МПа по экспоненциальному закону:

$$P = 109 \exp(-t/13.7) + 13.5. \quad (2)$$

Происходили истечение продуктов сгорания воспламенителя через сопло и их охлаждение за счет теплоотдачи в стенки установки.

Экстраполяцией указанной зависимости на время до 45 мс (рис. 4, кривая 4) установлено, что при времени 27.5 мс и давлении 2.9 МПа (точка В) давление в бомбе начинает превышать давление продуктов сгорания воспламенителя. Возникает послойное горение, которое протекает при пада-

ющем давлении. Скорость его снижения уменьшается от -0.1 МПа/мс при 27.5 мс до 0 при 36 мс. Средняя скорость изменения $(\Delta P/\Delta t)_{\text{ср}}$ составила ~ 0.01 МПа/мс². При времени 39 мс (2.6 МПа) давление начинает повышаться. Градиент dp/dt за 3 мс увеличился от 0 до 0.2 МПа/мс со средней скоростью ~ 0.07 МПа/мс², что 7 раз выше, чем при послойном горении. Отмеченное изменение в интенсивности повышения давления указывает на то, что в этот момент (39 мс, 2.6 МПа) возникло конвективное горение.

Увеличение давления, при котором начинается послойное и конвективное горение в модельном ракетном двигателе, возможно, обусловлено следующими причинами: 1) изменением состава воспламенителя: в манометрической бомбе использовался ДРП, при сгорании которого образуется большое количество раскаленных частиц; в двигателе использовалась смесь из одной части ДРП и двух-пяти частей пироксилина или пироксилинового пороха “Сокол”, в продуктах сгорания которой таких частиц меньше; 2) увеличением объема установки и возможностью истечения продуктов сгорания через сопло. Для выяснения влияния перечисленных факторов требуется проведение дополнительных исследований.

Записи давления в двигателе над зарядом (кривая 1 на рис. 4) и на глубине 40 (кривая 2) и 85 мм (кривая 3) показывают, что к моменту возникновения конвективного горения давление в порах совпадает с давлением над торцом заряда, т.е. произошло заполнение его пор по всей длине продуктами сгорания воспламенителя. Для проверки степени заполнения пор заряда продуктами сгорания воспламенителя к началу конвективного горения в условиях манометрической бомбы были проведены эксперименты в модельном двигателе с образцом пористостью $m = 10\%$, спрессованным из небронированных частиц, при начальном давлении ~ 1.1 МПа. Его газопроницаемость близка к газопроницаемости образца с пористостью $m = 8\%$ (табл. 1). Состав не воспламенился. Произошла только фильтрация продуктов сгорания воспламенителя на длину от 40 до 80 мм (рис. 5). Ее передний фронт зафиксировался на длине в 40 мм при времени 18 мс (отмечено кружком на кривой 2 рис. 5), а при времени 40 мс давление в порах сравнялось с давлением над торцом. Датчик на глубине в 80 мм подъем $p(t)$ не записал.

Образцы в манометрической бомбе были короче: 21–24 мм. Соответственно, фильтрация на эту длину пройдет за меньшее время, выравнивание давлений произойдет быстрее, и к моменту

возникновения конвективного горения в зарядах из небронированных частиц с $m = 8\%$ (45 мс) давления в порах и в объеме будут одинаковыми.

Газопроницаемость образцов с $m = 15\%$ примерно в 2 раза больше, скорость фильтрации в них выше. Время ее распространения по всему заряду сократится, и выравнивание давления произойдет быстрее.

При нанесении поливинилбутирала на поверхность частиц время до возникновения конвективного горения увеличивается. При одинаковой газопроницаемости зарядов выравнивание давления будет происходить за те же времена, что и для образцов из небронированных гранул, т.е. до начала конвективного горения.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что к моменту начала конвективного горения в манометрической бомбе в образцах из исходных и бронированных зерен пороха 5/7 их поры заполнены продуктами сгорания воспламенителя до давления, близкого к давлению в объеме. Существуют противоречивые данные о влиянии заполнения пор инертным газом на возникновение и развитие конвективного горения. В исследованиях [9, 10] показано, что предварительное заполнение пористых образцов ($m = 24\%$) мелкозернистого тэна (размер частиц – 20 мкм) инертным газом – азотом в 10–15 раз повышает давление срыва послыного горения и снижает скорость распространения конвективного режима. В работе [5] на низкопористых зарядах ($m = 5\%$) из гранул смесового топлива с размером частиц 0.96 мм, бронированных 5% парафина, предварительное заполнение пор продуктами сгорания воспламенителя не повлияло на величину скорости конвективного горения при начальном давлении ~18 МПа. По-видимому, предварительное заполнение пор азотом и фильтрующимися в процессе опыта продуктами сгорания воспламенителя не одинаково влияет на возникновение и развитие конвективного горения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В большинстве работ по изучению перехода послыного горения в конвективное в манометрической бомбе основное внимание уделялось определению давления, при котором он происходит, влиянию на него состава, размера частиц, газопроницаемости и пористости образца. Динамику протекания процесса практически не рассматривали. Однако анализ изменения кривой зависимости $p(t)$ до времени t_c позволяет оценить, как меняется величина поверхности послыного горения до начала конвективного режима.

Постоянство давления при горении образцов из исходных гранул при $m = 8\%$ (кривая 4 рис. 2) показывает, что его подъем в результате поступления газов компенсируется снижением из-за их фильтрации в поры заряда и охлаждения, связанного с нагревом поверхности бомбы и стаканчика с зарядом. Скорость послыного горения в этом случае остается неизменной, количество поступающих газов также не меняется, что указывает на протекание горения с постоянной величиной поверхности.

Послыное горение заряда с большей пористостью $m = 14\%$ (кривая 2 рис. 2) начинается при меньшем давлении, которое повышается со временем. В этом случае потери тепла ниже его поступления от продуктов горения. Количество последних возрастает по мере протекания процесса. Давление, при котором развивается послыное горение, ниже по сравнению с давлением, при котором горят образцы с $m = 8\%$, и скорость горения ниже. С учетом этих факторов повышение давления со временем определяется увеличением поверхности горения.

При использовании бронированных гранул время до возникновения послыного горения увеличилось (рис. 2, 3). Полимерная пленка препятствует передаче тепла от продуктов сгорания воспламенителя к поверхности пороха. Для его поджигания требуется сначала нагреть и удалить пленку (хотя бы в отдельных очагах), создать на поверхности пороха нужные для воспламенения

Таблица 2. Результаты экспериментов в манометрической бомбе и расчета импульса давления I_c к началу конвективного горения

№ опыта	Состав	M , г	L , мм	ρ , г/см ³	m , %	P_c , МПа	t_c , мс	$(\Delta P/\Delta t)_{cp}$, МПа/мс	I_c , МПа · мс
987	5/7	10.2	23.5	1.38	14	0.57	22	0.007	10.7
976	5/7	9.95	21.5	1.47	8	0.75	45	0	31.4
872	5/7 + 4.1% ПВБ	10.2	24.1	1.34	15	0.6	134	–0.001	81.5
977	5/7 + 4.1% ПВБ	10.0	21.7	1.46	7	0.4	304	–0.0005	151.7

толщину прогретого слоя и температуру, что требует дополнительного времени. Воспламенение пороха происходит в отдельных очагах с низкой поверхностью горения. Поступающее с продуктами горения тепло не компенсирует потерь на нагрев стенок бомбы, стаканчика, удаление пленки с пороха. В результате газы охлаждаются и давление в бомбе снижается. С течением времени очаги разгораются, их поверхность возрастает, поступление газов и тепла увеличивается, падение давления замедляется. Проникновение горения в поры заряда приводит к существенному (в несколько раз) увеличению поверхности горения, снижение давления сменяется ростом и возникает конвективное горение. С уменьшением пористости длительность послыного горения увеличивается, конвективный режим начинается при меньшем давлении P_c .

Объяснение возникновения конвективного горения при падающем давлении приведено в работе [11], где показана возможность самопроизвольного проникания горения в пору шириной ~ 0.1 мм из пластин вторичного ВВ (гексогена) и оргстекла при отрицательных градиентах давления (-0.5 , -1.5 МПа/с).

Сравнение устойчивости энергетических материалов к переходу послыного горения в конвективное в настоящее время проводится по значениям давления срыва, полученным в манометрической бомбе при одинаковых условиях сжигания, размерах частиц и образцов, и значениях их газопроницаемости [10]. Считается, что составы с увеличенными значениями P_c обладают большей устойчивостью. Длительность послыного горения и интенсивность изменения давления при его протекании не учитываются. По этому критерию заряды из бронированных гранул пироксилинового пороха марки 5/7, имеющие более низкие по сравнению с образцами из исходных гранул значения P_c , менее устойчивы к переходу послыного горения в конвективное. Однако их воспламенение происходит с увеличенной задержкой; при этом возрастает длительность послыного горения, уменьшаются его поверхность и интенсивность, что приводит к распространению горения при падающем давлении (рис. 3). Для сравнения устойчивости образцов предлагается дополнительно учитывать значения импульса давления I_c при одинаковых или близких условиях их сжигания в манометрической бомбе, рассчитанные к началу конвективного горения. Чем они больше, тем выше устойчивость. Эти значения для исследуемых составов приведены в табл. 2. Увеличение плотности зарядов, использование в них частиц,

покрытых пленкой полимера, приводит к возрастанию I_c , что свидетельствует о повышении их устойчивости.

ВЫВОДЫ

1. Послойное горение образцов из гранул пироксилинового пороха марки 5/7 в манометрической бомбе развивается при близком к постоянному или слабо возрастающем давлении. Увеличение пористости с 8 до 14% приводит к снижению давления, при котором оно начинается, увеличению интенсивности его протекания, уменьшению времени и давления возникновения конвективного режима.

2. Использование в зарядах гранул, бронированных поливинилбутиралем, увеличивает задержку возникновения послыного горения, снижает интенсивность горения, которое протекает при падающем давлении. Возрастает время и уменьшается давление перехода на конвективный режим. Величина давления повышается с увеличением пористости.

3. В манометрической бомбе и в модельном ракетном двигателе конвективное горение начинается при заполнении пор образцов по всей длине продуктами сгорания воспламенителя до давления, близкого к давлению над торцом заряда.

4. Пороговые значения давлений возникновения послыного и конвективного горения в зарядах с близкими значениями пористости зависят от условий сжигания — в манометрической бомбе они ниже, чем в модельном ракетном двигателе.

5. Показана возможность возникновения, протекания и перехода послыного горения в конвективное на зарядах из бронированных частиц при интенсивности снижения давления на ~ 2 порядка выше, чем в манометрической бомбе.

Автор выражает благодарность главному научному сотруднику А.А. Сулимову за полезные замечания, сделанные при подготовке статьи.

Работа выполнена за счет субсидирования, выделенного ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 49.2300822018-0004 (регистрационный номер ААААА18-1180331590088-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сулимов А.А., Ермолаев Б.С., Королев В.П., Михайлов Ю.М. и др. // Матер. 2-й Всерос. конф. "Энергетические конденсированные системы". Черноголовка: ИПХФ, 2004. С. 226.
2. Комиссаров П.В., Сулимов А.А., Ермолаев Б.С. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 21; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20080063>

3. Храповский В.Е., Ермолаев Б.С., Сулимов А.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 8; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010040>
4. Ермолаев Б.С., Романьков А.В., Сулимов А.А., Храповский В.Е. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 57; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040063>
5. Храповский В.Е., Сулимов А.А. // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 2. С. 39.
6. Ермолаев Б.С., Сулимов А.А., Романьков А.В., Храповский В.Е. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 5. С. 47; <https://doi.org/10.7868/S0207401X15050040>
7. Ермолаев Б.С., Сулимов А.А., Беляев А.А. и др. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 1. С. 84.
8. Боболев В.К., Карпунин И.А., Чуйко С.В. // Науч.-технич. пробл. горения и взрыва. 1965. № 1. С. 44.
9. Андреев К.К., Чуйко С.В. // ЖФХ. 1963. Т. 37. № 6. С. 1304.
10. Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.И., Сулимов А.А., Чуйко С.В. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.
11. Боболев В.К., Марголин А.Д., Чуйко С.В. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. С. 388.