

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ГОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДОВ

М. С. Кожух, В. В. Сергеев

Исследование предельных условий горения ВВ представляет значительный теоретический и практический интерес. Одним из основных параметров, определяющих предельные условия горения, является критический диаметр горения ($d_{кр}$), характеризующий способность веществ к горению, а также его зависимость от давления, которая определяет область горения ВВ [1—3].

Для ряда ВВ наблюдаются «разрывы» на кривых зависимости скорости горения от давления. Вблизи от этой области распространение фронта горения часто протекает неустойчиво, с пульсациями [1, 2]. Затухание горения в определенном интервале давлений свидетельствует о существенном возрастании критического диаметра горения. Впервые такое свойство было обнаружено для нитроглицерина [4]. Исследование предельных условий горения НГЦ позволило определить области его горения [2]. Были определены также предельные условия горения диазидопропанола [5], для которого также наблюдается «разрыв» на кривой $u(p)$. В изученных условиях области горения для диазидопропанола и нитроглицерина качественно подобны. Область нормального режима горения отделена от области турбулентного горения интервалом давлений, где горение не распространяется. Указанное подобие можно было бы отнести за счет сходства в строении веществ, поскольку это производные глицерина, хотя и имеющие различные взрывчатые группировки. В связи с этим представляет интерес исследовать предельные условия горения других веществ с отличным от указанных соединений химическим строением.

Цель данной работы — исследование предельных условий горения некоторых жидких органических азидов. Были выбраны органические азиды, приведенные в табл. 1. Из таблицы видно, что исследуемые органические азиды — высококипящие жидкости, представители различных классов соединений, отличаются между собой химическим строением.

Таблица 1

Органические азиды		Молекулярный вес	Плотность, г/см ³ (T=20°C)	Температура кипения, °C (при остаточном давлении, мм рт. ст.)	Вязкость, сП (T=20°C)	Содержание азота, %
структурная формула	название и обозначение					
$\text{N}_3\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{N}_3$	1, 3-диазидо-пропанол-2	142	1,2599	92(3)	9,6	59,1
	диазидоглицерин (ДАГ)					
$\text{N}_3\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{N}_3$	1, 5-диазидопентан (ДАПЕН)	154	1,0600	75(1)	—	54,5
$\text{N}_3\text{CH}_2-\underset{\text{OSO}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{N}_3$	1, 3-диазидо-пропиловый эфир уксусной кислоты (ДАПУ)	184	1,2226	89(1)	5,5	45,6
$\text{N}_3\text{CH}_2-\underset{\text{OSO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{N}_3$	1, 3-диазидо-пропиловый эфир пропионовой кислоты (ДАПП)	198	1,1952	93(2)	5,05	42,4

ем и не содержат в своем составе других взрывчатых групп кроме азидных.

Азидопроизводные получались и очищались по методикам [6—9]. Определение критических диаметров горения для исследуемых веществ проводилось по методике [2, 5]. Для уменьшения возможности передачи тепла по стеклянным конусам и трубок последние помещались в сосуд с охлаждающей жидкостью (вода, глицерин).

В процессе определения критических диаметров горения были отмечены следующие особенности. Пламя обнаруживается для ДАГ [5] (тонкая ~ 2 мм, светящаяся голубым цветом зона, расположенная на поверхности жидкости), для ДАПЕН (пламя бледно-голубого цвета и более протяженное по высоте, чем для ДАГ), а также для ДАПУ (очень бледное, заметное только в темноте). Для ДАПП пламя отсутствует полностью. Иными словами, между яркостью пламени и энергетическими свойствами веществ проявляется качественная взаимосвязь: чем больше содержание азота в молекуле вещества, тем ярче светимость пламени.

При горении исследуемых азидов на нормальном режиме происходит равномерное продвижение мениска жидкости вниз по конусу вплоть до момента затухания. При затухании горения (достижение критического диаметра нормального горения d_1) наблюдалось появление ряда мелких, ослабевающих по яркости, вспышек в пламени. При горении стенки конусов равномерно покрываются конденсированными продуктами, которые различаются по цвету: от почти черных в случае ДАГ до светло-коричневых для ДАПП.

При определении зависимости $d_2(p)$ при развитии неустойчивого режима горения после сгорания веществ на стенках трубок можно обнаружить неровные кольцевые образования продуктов горения, причем чем ближе к месту затухания, тем больше увеличивается шаг между полосками. Это свидетельствует о том, что перед затуханием происходит развитие пульсации и амплитуда колебаний растет. При определении критических диаметров турбулентного горения (d_3) после сгорания вещества обнаруживается, что стенки конусов, преимущественно в верхней части, неравномерно покрыты продуктами горения, а вблизи от поверхности жидкости стенки чистые. Поверхность столика, на котором крепится конус, а также стенки бомбы забрызганы мелкими каплями продукта, т. е. на турбулентном режиме очень существенны эффекты диспергирования.

Зависимости критических диаметров горения от давления для исследованных азидов представлены на рис. 1, где для сравнения приведены также области горения ДАГ [5]. Из рис. 1 видно, что для всех исследованных азидов в изученном диапазоне изменения диаметров сосудов характерно наличие интервала давлений, в котором горение не распространяется. В результате этого область стационарного режима горения *I*, ограниченная кривыми зависимостей $d_1(p)$ и $d_2(p)$, отделена от области турбулентного горения *II*. Критический диаметр нормального горения с ростом давления уменьшается. В определенном для каждого вещества интервале давления происходит резкое увеличение $d_{кр}$: зависимость $d_1(p)$ переходит к зависимости $d_2(p)$, имеющей для исследуемых веществ сложный вид. С ростом давления d_3 для всех азидов уменьшается.

Сравнение характера изменения зависимости $d_{кр}(p)$ для исследованных азидов указывает на их качественное подобие. Отчетливо проявляется взаимосвязь изменения указанной зависимости с содержанием азота в молекуле вещества. С уменьшением содержания азота в молекуле азидов происходит расширение области стационарного горения по давлению, увеличение минимально возможного диаметра сосуда, в котором может распространяться горение, смещение областей горения в

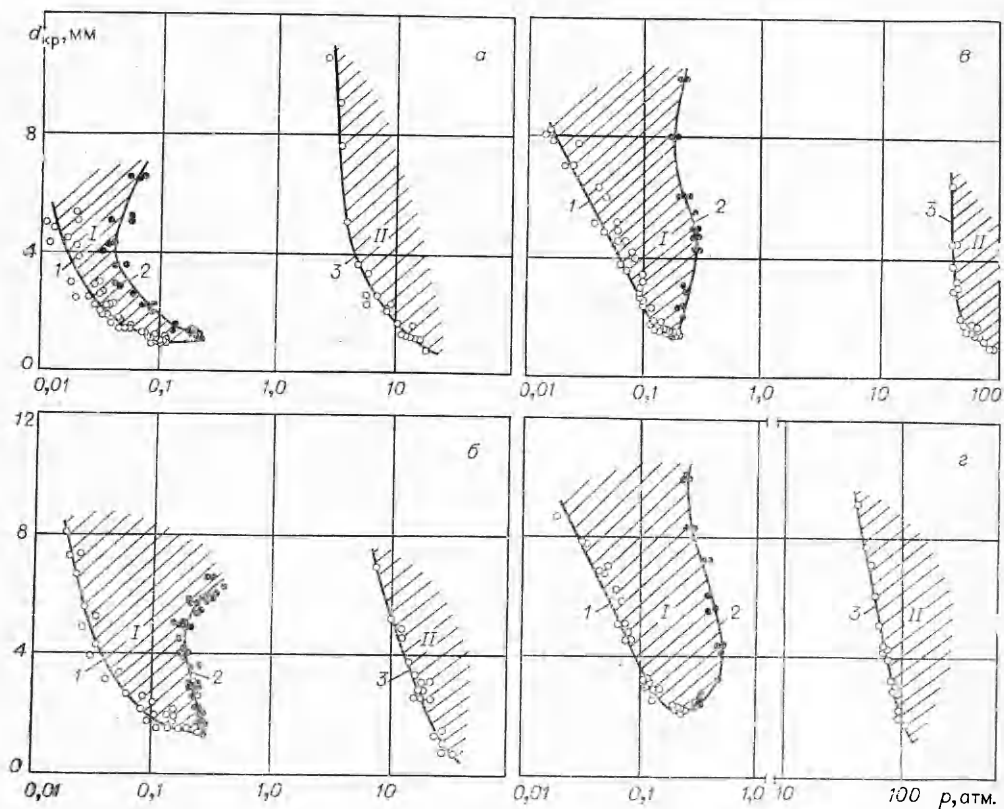


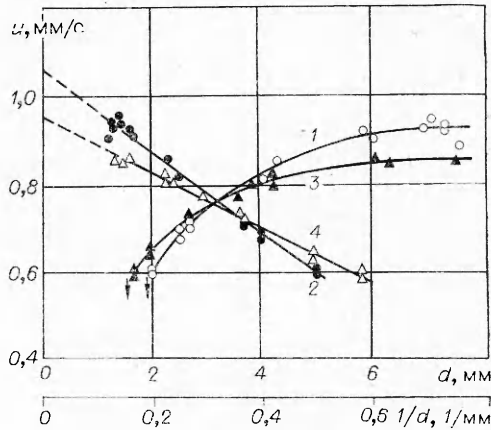
Рис. 1. Области горения исследованных органических азидов (а — ДАГ; б — ДАПЕН; в — ДАПУ; г — ДАПІ).
1 — $d_1(p)$; 2 — $d_2(p)$; 3 — $d_3(p)$.

диапазон более высоких давлений и увеличение интервала давлений, в котором горение не распространяется.

Способность к затуханию горения свойственна азидосоединениям различного химического строения (спирт, алкан, сложные эфиры). Общий вид областей горения и характер изменения $d_{кр}(p)$, определяющих эти области горения, для всех исследованных азидов качественно подобны таковым для НГЦ, который имеет другие взрывчатые группировки и относится к классу нитроэфиров. Таким образом, отмеченные особенности в горении НГЦ и исследованных азидов не являются следствием их химического строения. Одинаковый характер изменения $d_{кр}(p)$ для этих соединений указывает на то, что в физическом аспекте процесс их горения идентичен, поэтому должны быть одинаковы и причины, приводящие к изменению режима горения.

В трубках небольшого диаметра при горении на стационарном режиме основной источник потерь тепла — кондуктивный теплообмен между зоной реакции и стенкой трубки. Поэтому при уменьшении диаметра сосуда скорость горения должна убывать [10], что выполняется для некоторых вторичных ВВ [3, 11] (при условии устранения дополнительного теплоподвода по стенкам трубки в исходное вещество). У исследованных азидов эффект уменьшения скорости горения при уменьшении диаметра трубок (рис. 2) проявляется даже в том случае, когда трубки с веществом не помещались в сосуд с охлаждающей жидкостью специально. В координатах $u(1/d)$, как видно из рис. 2, экспериментальные точки хорошо описываются прямыми, продолжение которых до

Рис. 2. Зависимость скорости горения ДАПП (1, 2 — $p=120$ мм. рт. ст.) и ДАПУ (3, 4 — $p=80$ мм рт. ст.) от диаметра трубок.
1, 3 — $u(d)$; 2, 4 — $u(1/d)$.



пересечения с осью ординат определяет величину адиабатической массовой скорости горения ($u_{ад}$).

Отношение $u_{ад}$ к скорости горения на пределе ($u_{пред}$) для ДАПУ составляет 1,60, а для ДАПП — 1,77, что близко к предсказанному отношению теории Зельдовича [10].

Произведение адиабатической массовой скорости горения на критический диаметр ($u_{ад} \cdot d_{кр}$), согласно теории [10], должно быть величиной постоянной. Для газовых смесей и легколетучих ВВ это произведение составляет около 0,02 г/(см·с) [3, 11—13]. Зависимость $u_{ад} \cdot d_{кр}$ от давления для исследованных органических азидов представлена на рис. 3. Указанные зависимости для ДАПЕН и ДАГ на начальном участке, который соответствует области нормального горения, практически не меняются и составляют соответственно 0,014 и 0,019 г/(см·с). Для ДАПУ и ДАПП это произведение выше, но оно уменьшается с ростом давления. Дальнейшее изменение $u_{ад} \cdot d_{кр}(p)$ для исследованных азидов указывает на изменение характера горения, связанного с развитием неустойчивого процесса.

Таким образом, исследование предельных условий стационарного режима горения показывает, что для рассмотренных азидов справедливы те же закономерности, что и для легколетучих ВВ.

Величину $d_{кр}$ можно рассчитать теоретически при условии, что известны теплофизические характеристики веществ. Так, выражение для критического диаметра горения, полученное для случая распространения пламени в газах [10, 14], имеет вид

$$d_{кр} = 4\lambda / u_{ад} \bar{c} \cdot \sqrt{\beta e Nu \Delta T}, \quad (1)$$

где λ — теплопроводность газа; $\beta = d \ln u / dT_0$ — температурный коэффициент горения; Nu — критерий Нуссельта; $\Delta T = T_r - T_0$ — средняя разность температур между газом и стенкой трубки; $u_{ад}$ — адиабатическая скорость горения; \bar{c} — теплоемкость вещества.

Для $d_{кр}$ конденсированных ВВ, процесс горения которых определяется реакцией в газовой фазе при температуре горения (T_r) с учетом инерционности прогреваемого слоя к-фазы, получено выражение [15]

$$d_{кр} = 4\lambda / u_{ад} \bar{c} \cdot \sqrt{\beta e Nu \Delta T / e^h (1-K)} \quad (2)$$

где $k = \beta (T_k - T_0)$.

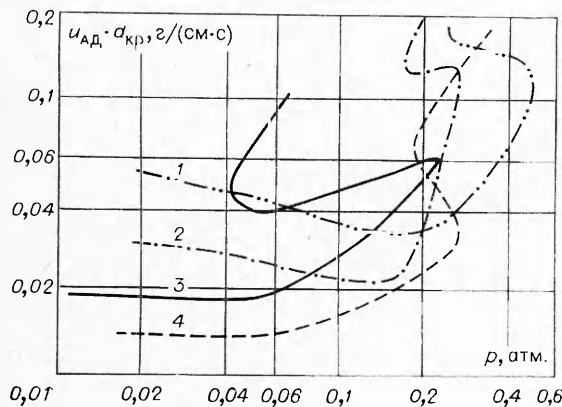


Рис. 3. Изменение $u_{ад} \cdot d_{кр}$ в зависимости от давления.
1 — ДАПП; 2 — ДАПУ; 3 — ДАГ; 4 — ДАПЕН.

Таблица 2

Характеристики	ДАГ	ДАПЕН	ДАПУ	ДАПП
Зависимость $u_{ад}(p)$	$0,004+2,4p$	$0,005+0,8p$	$0,017+0,94p$	$0,048+0,5p$
$\beta \cdot 10^3$ (1/град) *	9	11	18	17
$T_{п}/T_{кип}$ (°С) **	$\frac{115/112; 115/120;}{10 \quad 15}$	—	$\frac{133/148; 158/158;}{40 \quad 60}$	—
p (мм рт. ст.)	$\frac{138/126}{20}$	—	$\frac{159/167; 156/176}{80 \quad 100}$	—
T_{max} (°С) ***	$\frac{831; 896; 894}{10 \quad 15 \quad 20}$	Принято 800	$\frac{758; 796; 809; 809}{40 \quad 60 \quad 80 \quad 100}$	Принято 720
$K = \beta(T_{к}-T_{г})$ p (мм рт. ст.)	$\frac{0,97; 1,06}{20 \quad 30}$	$\frac{1,19; 1,32; 1,44}{40 \quad 60 \quad 80}$	$\frac{2,49; 2,65; 2,77; 2,88}{60 \quad 80 \quad 100 \quad 120}$	$\frac{2,69; 2,81; 2,88; 2,96}{80 \quad 100 \quad 120 \quad 140}$
\bar{e}_p (кал/(г·град))	0,47	Принято 0,47	Принято 0,47	Принято 0,47

* Средние значения температурных коэффициентов по давлению, рассчитанные в интервале температур 15—70°С.
 ** $T_{п}$ — температура поверхности жидкости, определенная с помощью термометр (среднее из 5 определений), $T_{кип}$ — температура кипения жидкости, рассчитанная по уравнению насыщенных паров.
 *** T_{max} — максимальная температура горения, определенная с помощью термометр (среднее из 5 определений).

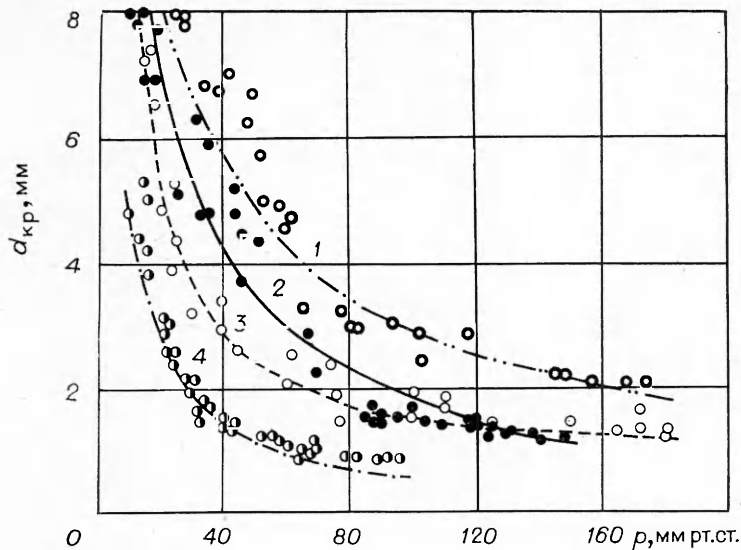


Рис. 4. Расчет зависимости $d_{кр}(p)$ по выражению (1).
1 — ДАПП; 2 — ДАПУ; 3 — ДАПЕН; 4 — ДАГ.

Для конденсированных веществ с ведущей реакцией в к-фазе выражение для $d_{кр}$ получено в [3] на основании соотношения для скорости стационарного горения, выведенного в [11]:

$$d_{кр} = 4\lambda / u_{ад} c \cdot \sqrt{Nu \cdot \Delta T / (T_k - T_0)}. \quad (3)$$

Необходимые для расчета критического диаметра горения экспериментальные данные представлены в табл. 2, $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ кал/(см·с·град) [1], $Nu = 8$ [14]. Зависимости $d_{кр}(p)$, рассчитанные по формуле (1), представлены на рис. 4, из которого видно, что наблюдается удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных данных как по величинам критических диаметров нормального горения, так и по характеру зависимости $d_{кр}(p)$.

Расчет $d_{кр}$ по формуле (2) не может быть приведен, так как для всех веществ $K > 1$ почти во всем интервале изменения начальных температур (см. табл. 2). Исследованные азиды имеют сильную зависимость скорости горения от начальной температуры, т. е. большие величины коэффициентов β , и при достаточно существенных теплотерях (малых диаметрах образца), согласно [11], должен происходить срыв горения. Факт горения всех исследованных азидов при $K > 1$ формально указывает на существование дополнительных источников тепла, которые могут увеличивать устойчивость горения. Обычно предполагается, что основными из них являются: выделение тепла в к-фазе [16], нагрев ВВ излучением пламени [17], подвод тепла по стенкам трубки [1]. Реализация этих путей сводится к повышению начальной температуры и тем самым к повышению устойчивости горения.

Величины критических диаметров горения, рассчитанные по формуле (3), значительно отличаются от экспериментальных данных (рис. 5). Это свидетельствует о том, что процесс горения исследованных азидов не может определяться реакциями, протекающими в к-фазе, так как температуры, достигаемые в прогретом слое жидкости, невелики.

Сравнение экспериментальных данных с основными положениями теории показывает, что когда основным источником потерь тепла является кондуктивный теплообмен между зоной реакции и стенкой труб-

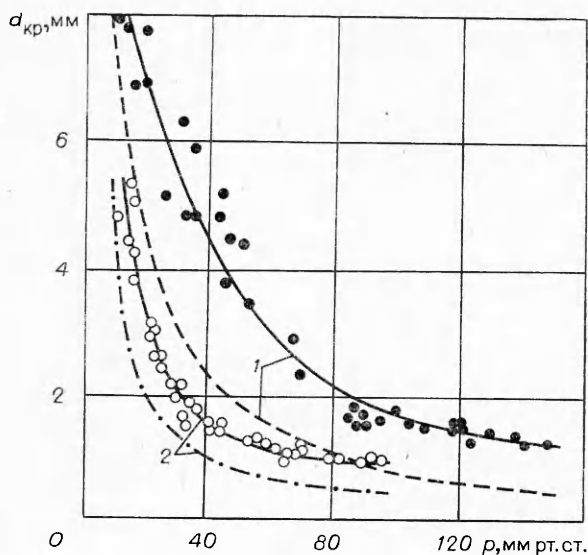


Рис. 5. Расчет зависимости $d_{кр}(p)$ по выражению (3).
1 — ДАПУ; 2 — ДАГ.

ки, затухание горения исследованных органических азидов удовлетворительно описывается тепловой теорией горения газов Зельдовича. Соответствие экспериментальных данных с предсказаниями теории проявляется для исследованных веществ по одному или двум из трех положений: зависимости скорости горения от диаметра трубки, отношению $u_{ад}/u_{пр} = \sqrt{e}$, величине $u_{ад} \cdot d_{кр}$ и ее зависимости от

давления. Удовлетворительное соответствие наблюдается также при расчете критического диаметра нормального горения и зависимости его от давления.

Развитие неустойчивого режима горения жидких ВВ, а также наблюдаемое для НГЦ затухание нормального горения [2] в литературе объясняется по-разному. Согласно представлениям [18], наступление неустойчивого режима горения жидких ВВ и прекращение их горения может происходить в результате развития возмущений на границе жидкость — пар при достижении предельной скорости горения. Стабилизация горения по Ландау осуществляется за счет поверхностного натяжения жидкости и сил тяжести. Согласно [1], можно существенно ослабить развитие пульсации и увеличить устойчивость горения с помощью повышения вязкости жидкости. Условие устойчивости горения за счет сил вязкости было рассмотрено в [19].

Расчет предельной массовой скорости горения для исследованных азидов проводился по уравнению Ландау, преобразованному в [20],

$$u_{пр} = 7,91 \frac{\Pi}{M} \rho_{г}^{1/2} \cdot \rho_{ж}^{5/4}, \quad (4)$$

в котором использована связь между паракором Π , поверхностным натяжением $\alpha_{к}$, молекулярным весом M и плотностью жидкости $\rho_{ж}$ ($\Pi = M\alpha_{к}^{1/4}/\rho_{ж}$), а также по уравнению Левича:

$$u_{пр} = [3\sqrt{3}g\eta \cdot \rho_{г}^{3/2} \cdot \rho_{ж}^{1/2}]^{1/3}, \quad (5)$$

где η — вязкость жидкости.

Значения предельных скоростей горения, полученные расчетным путем и экспериментально найденные, представлены в табл. 3, откуда видно, что величины $u_{пр}$, рассчитанные по уравнению (4) для исследуемых азидов и ряда вторичных жидких ВВ [1, 21], хорошо согласуются с экспериментально найденными. Расчет предельной скорости горения по формуле (5) показывает, что вязкость исследуемых жидких органических азидов не обеспечивает стабилизации горения.

Сложный характер зависимости $d^2(p)$, наблюдаемый для НГЦ и для органических азидов, можно качественно объяснить с позиций теории Ландау, согласно которой на устойчивость горения оказывают

Таблица 3

Органи- ческие азиды	d , мм	$p \cdot 10^2$, атм	T_i , °C	$\rho_r \cdot 10^4$, г/см ³	Π/M , г ^{3/4} ·см ³ ·с	$u_{пр} \cdot 10^2$, г/(см ² ·с)		
						опыт	расчет по	
							(4)	(5)
ДАГ	4,2	3,7	900	0,117	2,49	9,3	9,1	3,0
ДАПЕН	4,2	15,2	800	0,50	2,72	12,5	16,3	3,5
ДАПУ	4,2	17,7	800	0,56	2,43	17,5	18,6	5,1
ДАПП	7,5	25,7	700	1,15	2,45	15,1	18,3	6,8

стабилизирующее действие стенки сосуда. В узких трубках горение жидких ВВ более устойчиво, чем в широких. При увеличении диаметра сосуда стабилизирующее влияние стенок ослабевает, соответственно этому уменьшается и давление, при котором происходит развитие неустойчивого горения. При достаточно больших диаметрах стабилизирующее влияние стенок перестает быть определяющим, в результате чего смена режимов горения должна происходить при давлениях, соответствующих критерию (4). Как видно из рис. 1, при дальнейшем увеличении диаметра сосуда затухание горения происходит при все более увеличивающемся давлении, что связано с уменьшением относительных теплопотерь. В результате этого можно ожидать слияния зависимостей $d_2(p)$ и $d_3(p)$ при достижении больших диаметров, т. е. исчезновения интервала давлений, в котором горение не распространяется. Проверить это предположение таким путем не представляется возможным. Но, как было показано в [2, 5], увеличение вязкости жидкости затрудняет развитие пульсаций и приводит к сужению или полному исчезновению указанного интервала давлений.

В том диапазоне давлений, где горение органических азидов не распространяется, поджигание их приводит к интенсивной вспышке, тем более сильной, чем больше содержание азота в молекуле соединения. Вспышка в этих условиях сопровождается характерным звуковым эффектом и расплескиванием части жидкости.

Возникновение горения исследованных азидов на ускоренном, турбулентном режиме (в сосудах одинакового диаметра) начинается при различных давлениях, тем больших, чем меньше содержание азота в молекуле вещества. Соответственно смещаются и кривые зависимостей критического диаметра турбулентного горения от давления. Для рассмотренных азидов с ростом давления наблюдается уменьшение критического диаметра турбулентного горения, что объясняется уменьшением относительных теплопотерь при увеличении скорости горения.

Величины скоростей горения и значения коэффициентов в эмпирической формуле $u = Bp^\nu$ в исследуемом интервале давлений для изученных азидов представлены в табл. 4, из которой видно, что турбулентный режим горения характеризуется значительно более высокими скоростями горения, чем стационарный. Скорость горения тем выше, чем больше содержание азота в молекуле соединения, а давление, с которого горение становится возможным, уменьшается, так как при более высокой скорости меньше относительные теплопотери.

В общем случае более быстрогорящие вещества имеют меньшую зависимость скорости горения от давления. Это можно объяснить на основании результатов работы [5] по исследованию горения нитроцеллюлозных желатин ДАГ, где зависимость $u(p)$ при увеличении давления изменяется от $\nu=1$ для стационарного горения и проходит последовательно все промежуточные значения через $\nu>1$ при развитии неустойчивого горения до $\nu<1$ на развитом турбулентном режиме, что

Таблица 4

Органи- ческие азиды	Диаметр трубки, мм	Стационарный режим				Турбулентный режим		
		$u \cdot 10^3$ (при p_0), см/с	$A \cdot 10^3$, см/с	B см/(с/атм)	ν	u , см/с (при p_0)	B , см/(с/атм)	ν
ДАГ	4,2	2,47	2,6	1,89	1	—	—	—
	2,2	3,0	-7,0	1,84	1	220	48,5	0,5
	1,2	9,5	-77,6	1,88	1	—	—	—
ДАПЕН	4,2	2,6	4,2	0,73	1	—	—	—
	2,2	3,5	-16,8	0,69	1	49,5	21,4	0,3
ДАПУ	4,2	2,8	7,3	0,76	1	—	—	—
	2,2	5,6	-14,6	0,77	1	25	1,48	0,71
ДАПП	7,5	2,9	15,0	0,43	1	—	—	—
	4,2	4,5	15,3	0,40	1	—	—	—
	2,2	5,3	4,4	0,42	1	8,2	0,08	1,57

соответствует существующим представлениям о горении ВВ на разных режимах [21].

Таким образом, наблюдаемые отличия в зависимостях $u(p)$ — коэффициентах ν — для исследованных азидов свидетельствуют о различной степени развития турбулентности.

Московский химико-технологический
институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
29/III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. Изд. 2. М., «Наука», 1966.
2. К. К. Андреев, Г. Н. Беспалов.— В сб. Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1963, с. 430.
3. Б. Н. Кондриков. Докт. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972.
4. К. К. Андреев. Сб. статей по теории взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1940, с. 54.
5. В. В. Сергеев, М. С. Кожух. ФГВ, 1975, 11, 3, 403.
6. M. O. Forster, J. C. Withers. I. Chem. Soc., 1912, 101, 493.
7. Дж. Бойер, Ф. К. Кантер. Усп. хим., 1957, 26, 54.
8. The chemistry of the azido group. Ed. by Saul Patai. The Hebrew University. Jerusalem. 1971, Interscience Publishers a division of John Wiley and Sons, London — New York — Sydney — Toronto.
9. A. H. Sommers, J. D. Wagners. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 3494.
10. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
11. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
12. В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков. ФГВ, 1968, 4, 3, 350.
13. Б. Н. Кондриков, В. В. Новожилов. ФГВ, 1974, 10, 5, 661.
14. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. ММИ, 1947.
15. Б. Н. Кондриков. ФГВ, 1969, 5, 1, 51.
16. А. Г. Истратов, В. Б. Либрович. ПМТФ, 1964, 5, 38.
17. А. Д. Морголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2, 2, 10.
18. Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1944, 14, 240.
19. В. Г. Левич. Докл. АН СССР, 1956, 109, 975.
20. К. К. Андреев. Докл. АН СССР, 1946, 54, 39.
21. А. Ф. Беляев, В. К. Боболев и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М., «Наука», 1973.