

**К ТЕОРИИ ИСПАРЕНИЯ И ВОСПЛАМЕНЕНИЯ  
КАПЛИ ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА**

Ю. М. Григорьев,  
В. Т. Гонтковская, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов  
(Москва)

В работах [1—3] рассмотрены закономерности воспламенения частиц «нелетучих» взрывчатых веществ (ВВ), для которых процессы воспламенения определяются экзотермической реакцией в конденсированной фазе (к-фазе). Подобные представления о механизме воспламенения нашли свое экспериментальное подтверждение для ряда ВВ типа пироксилина, поливинилнитрата, нитрокрахмала и др. Наряду с этим имеется широкий класс ВВ, для которых характерны низкие значения теплот испарения и температур кипения («летучие» ВВ), вследствие чего воспламенение этих веществ может возникать в парах.

Настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному изучению испарения и воспламенения капли «летучего» ВВ, находящейся в неограниченной среде инертного газа. В основу анализа полагается механизм воспламенения, основанный на представлениях о лимитирующей роли экзотермической реакции в парах и отсутствии тепловых источников в к-фазе.

В работе приняты обозначения:  $T$  — температура;  $a$  — весовая концентрация пара;  $t$  — время;  $x$  — координата;  $p$  — давление;  $\rho$  — плотность;  $c_p$ ,  $c_k$  — теплоемкость газа и капли;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $D$  — коэффициент диффузии;  $L$  — удельная теплота испарения;  $Q$  — тепловой эффект реакции;  $E$  — энергия активации;  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T_*$  — температура кипения капли;  $T_0$  — температура окружающей среды;  $T_n$  — начальная температура капли;  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  — молекулярный вес пара и газа;  $r_1$ ,  $r$  — начальный и текущий радиус капли;  $Le = \frac{\lambda_0}{c_p \rho_0 D_0}$  — число Льюиса;  $a_k$ ,  $a_g$  — температуропроводность капли и газа. Индекс « $k$ » относится к значениям величин для жидкой фазы, « $g$ » — на поверхности капли, « $0$ » — на бесконечности.

**1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ**

Рассматриваемая задача основывается на следующих физических предпосылках: а) капля ВВ мгновенно попадает в нагретую среду инертного газа; б) пар у поверхности капли является насыщенным; в) среда представляет собой двухкомпонентную смесь (пар — газ), ко-

торая подчиняется законам идеального газа; г) процессы внутренней теплопередачи (в капле) осуществляются за счет теплопроводности, а внешний тепло-массоперенос происходит как молекулярным путем, так и за счет конвекции, возникающей вследствие процесса испарения (стефановский поток); гидродинамическое обтекание капли средой несущественно (случай малых  $Re$ ); д) давление в пространстве около капли постоянно и равно давлению окружающей среды. Уравнения, описывающие процесс испарения и воспламенения капли, могут быть получены из уравнений переноса в двухкомпонентной системе [4, 5]:

$$\rho_k c_k \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda_k}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (0 \leq x \leq r), \quad (1.1)$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 Le D \rho \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \rho v \frac{\partial T}{\partial x} + \\ &+ \frac{Q}{c_p} W(a, T, \rho) \quad (r \leq x < \infty), \end{aligned} \quad (1.2)$$

$$\rho \frac{\partial a}{\partial t} = \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 D \rho \frac{\partial a}{\partial x} \right) \rho v \frac{\partial a}{\partial x} - W(a, T, \rho) \quad (r \leq x < \infty), \quad (1.3)$$

$$\rho = \frac{p_0}{PT [\alpha/\mu_1 + (1-\alpha)/\mu_2]}. \quad (1.4)$$

Начальные условия  $t = 0$ :  $T = T_h$  ( $0 \leq x \leq r_1$ ),  $T = T_0$  ( $x \geq r_1$ ),  $r = r_1$ , (1.5)

Границные условия

$$x=0: \frac{\partial T}{\partial x}=0; \quad (1.6)$$

$$x \rightarrow \infty: \quad T \rightarrow T_0, \quad a \rightarrow 0; \quad (1.7)$$

$$x = r(x): \quad (\rho v)_n (1-a) + D \rho \frac{\partial a}{\partial x} = 0; \quad (1.8)$$

$$a = \left[ a + \frac{(1-a)\mu_1}{\mu_2} \right] \exp \frac{L\mu_1}{R T T_*} (T - T_*); \quad (1.9)$$

$$\lambda_k \frac{\partial T}{\partial x}|_{r=0} = -(\rho v)_n L + \lambda \frac{\partial T}{\partial x}|_{r=0}. \quad (1.10)$$

Здесь  $D\rho = D_0 \rho_0 (T/T_0)^s$ ,  $\lambda = \lambda_0 (T/T_0)^s$ , где  $0,5 \leq s < 1$ ; скорость химической реакции  $W(a, T, \rho) = k_0 \rho^n a^n \exp(-E/RT)$ , где  $n$  — порядок реакции (в работе рассматривается случай  $n=1$ );  $\rho v = u_m r^2/x^2$ , где  $u_m = -\rho_k dr/dt$  — массовая скорость испарения. Система (1.1)–(1.10) решалась с использованием электронно-вычислительной машины (ЭВМ) конечно-разностным методом. Наряду с общим случаем наличия тепловых источников в пространстве ( $W \neq 0$ ) анализировались также закономерности испарения капли при  $W=0$ . Отметим, что рассмотренные превращения капли в режиме «чистого» испарения ( $W=0$ ) представляют не только самостоятельный интерес, но и позволяют значительно упростить анализ процесса воспламенения капли. При решении системы уравнений для случая  $W \neq 0$  использовались следующие безразмерные переменные и параметры:  $\theta = E(T - T_0)/RT_0^2$  — температура,  $\xi = x/r_1$  — координата,  $\chi = \rho/\rho_0$  — плотность,  $\eta = 1 - a$ ,  $\tau = Le D_0 t/r_1^2$  — время,  $\theta_h = E(T_h - T_0)/RT_0^2$  — начальная температура капли,

$$x = L/c_k T_0, \quad \bar{c} = c_p/c_k, \quad \bar{L} = L\mu_1/E, \quad \beta = RT_0/E, \quad \pi = p_0\mu_1/\rho_0 RT_0,$$

$$\bar{\mu} = \mu_2/\mu_1, \quad \gamma = c_p RT_0^2/QE, \quad \alpha_1 = a_k/a_r, \quad \bar{\rho} = \rho_k/\rho_0,$$

$$\theta_* = E(T_* - T_0)/RT_0^2, \quad \delta = (1/\lambda_0 RT_0^2) Qk_0 E \rho_0 r_1^2 \exp(-E/RT_0).$$

## 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИСПАРЕНИЯ КАПЛИ ПРИ ОТСУТСТВИИ ТЕПЛОВЫХ ИСТОЧНИКОВ В ПРОСТРАНСТВЕ

Процесс испарения капли в общем случае нестационарной сопряженной задачи описывается системой (1.1)–(1.10) при  $W=0$ .

Приводимые ниже результаты по испарению капли являются обобщением ранних работ авторов.

**Равновесное испарение капли.** Равновесный режим испарения капли имеет место, когда тепло, подводимое к капле, полностью расходуется на парообразование. При этом температура поверхности капли и характеристика Срезневского постоянны, а нестационарность, связанная с движением границы раздела фаз, предполагается несущественной. Основной задачей расчета является нахождение значения температуры поверхности капли  $T_n$  и скорости испарения  $u_m$ . Ранее для определения  $T_n$  получено трансцендентное уравнение

$$\begin{aligned} \left\{ 1 - \frac{\mu_2}{\mu_1} \left[ 1 - \exp \frac{L \varphi_1}{RT_*} (T_* - T) \right] \right\}^{-1} = \\ = 1 - (1 - a_0) \left[ 1 + \frac{c_p (T_0 - T_n)}{L} \right]^{-Le}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

где  $a_0$  — концентрация пара при  $x \rightarrow \infty$ . Для величины скорости испарения  $u_m$  нетрудно получить [6]

$$u_m = \varepsilon u_m^0, \quad (2.2)$$

где  $\varepsilon$  характеризует влияние зависимости коэффициентов переноса от температуры ( $s \neq 0$ ). Значение  $u_m$  соответствует случаю  $s=0$  ( $\varepsilon=1$ ) и равно

$$u_m^0 = (\lambda_0 / c_p r) \ln [1 + c_p (T_0 - T_n) / L]. \quad (2.3)$$

Величина  $\varepsilon$  при  $s=0.5$  и  $s=1$  является известной функцией параметров. Формулы (2.1)–(2.3) позволяют рассчитывать скорость равновесного испарения.

**Испарение капли при наличии стадии прогрева или охлаждения.** В случае нестационарной задачи в зависимости от соотношения между начальной температурой капли и значением равновесной температуры испарения будет осуществляться процесс прогрева или охлаждения капли, заканчивающийся достижением равновесного состояния. В соответствии с этим закон Срезневского ( $k=-r dr/dt=\text{const}$ ) будет выполняться лишь после определенной стадии установления. Соотношение между  $t_{\text{уст}}$  и  $t_{\infty}$ , где  $t_{\text{уст}}$  — время установления равновесного испарения, а  $t_{\infty}$  — время жизни капли, изменяется в зависимости от интенсивности протекания процесса. При небольших интенсивностях  $t_{\text{уст}} < t_{\infty}$ . С ростом интенсивности процесса величина  $t_{\text{уст}}$  становится сравнимой с  $t_{\infty}$ , и, в общем случае, капля может испариться, не достигая равновесного состояния.

Проведение анализа нестационарности процессов тепло-массопереноса в рамках исходной сопряженной задачи показало, что внешний тепло-массоперенос осуществляется квазистационарно, т. е. может быть рассчитан с помощью стационарных уравнений, а вся нестационарность связана с зависимостью от времени граничных условий на поверхности капли.

Наличие квазистационарного режима внешней тепло-массопередачи позволяет свести поставленную сопряженную задачу (1.1)–(1.10) к краевой. В основе подобного сведения лежит нахождение градиентов

температуру и концентраций в пространстве из решения стационарных уравнений (1.2), (1.3) и их подстановка в условия (1.8), (1.10).

Производя подобную операцию, приходим для случая  $s=0$  к краевой задаче, описывающей закономерности испарения капли при наличии стадии прогрева или охлаждения:

$$c_k \rho_k \partial T / \partial t = (\lambda_k / x^2) \partial / \partial x (x^2 \partial T / \partial x), \quad (2.4)$$

$$t = 0: \quad T = T_n, \quad r = r_1, \quad (2.5)$$

$$x = 0: \quad \partial T / \partial x = 0, \quad (2.6)$$

$$x = r(t): \quad \rho_k r dr / dt = D_0 \rho_0 \ln(1 - a), \quad (2.7)$$

$$\lambda_k \partial T / \partial x = -(\lambda_0 / Le) r [(T_0 - T_n)(1 - a) / a - L / c_p] \ln(1 - a). \quad (2.8)$$

Здесь концентрация пара  $a_n$  на поверхности раздела фаз связана с температурой  $T_n$  уравнением Клейперона — Клаузиуса (1.9). Отметим одну из характерных особенностей квазистационарного режима тепло-массопереноса, которая понадобится при рассмотрении закономерностей воспламенения капли. В дальнейшем при анализе критических условий воспламенения важно знать, может ли температура в какой-либо точке пространства во время процесса установления равновесного режима испарения (после установления квазистационарности полей температур и концентрации в газовой фазе) превысить температуру, соответствующую режиму равновесного испарения.

Решая уравнение (1.2) (при  $\partial T / \partial t = 0$ ) с граничными условиями (1.7) и (1.10) с использованием (2.7), нетрудно получить  $T(x)$  в этом случае:

$$T = T_p(a_n, x) - \frac{\lambda_k \partial T / \partial x|_{r=0}}{u_m c_p} [1 - (1 - a_n)^{r/x}]. \quad (2.9)$$

Здесь  $T_p(a_n, x) = (T_0 - T_n + L / c_p)(1 - a_n)^{r/x} + T_n - L / c_p$  — значение температуры, которое было бы в пространстве, если у поверхности концентрация пара равна  $a_n$ , а поток в каплю отсутствует (при наличии стадии прогрева текущее значение  $a_n$  меньше равновесного; максимальное значение  $T_p(a_n, x)$  достигается при  $a_n$ , равном равновесному). Второе слагаемое в (2.9) возникло вследствие того, что в каплю втекает тепловой поток. Из формулы видно, что температура в любой точке пространства в процессе прогрева капли всегда меньше, а в процессе охлаждения — всегда больше, чем в равновесном режиме.

Одной из основных задач в нестационарной теории испарения ( $T_n = T_n(t)$ ) является нахождение времени жизни капли. Приведенная краевая задача (2.4) — (2.8) позволяет разработать метод расчета времени жизни, с использованием которого вычисление времени жизни капли в общем случае сводится к совместному решению простейшего дифференциального уравнения в полных производных и трансцендентного алгебраического уравнения.

Суть расчета заключается в следующем. Находим значение теплового потока на поверхности капли  $q = \lambda_k \partial T / \partial x$  из решения задачи

$$c_k \rho_k \partial T / \partial t = (\lambda_k / x^2) \partial / \partial x (x^2 \partial T / \partial x), \quad (2.10)$$

$$t = 0: \quad T = T_n, \quad (2.11)$$

$$x = 0: \quad \partial T / \partial x = 0, \quad x = r, \quad T = T_n(t), \quad (2.12)$$

где  $T_n(t)$  — функция времени, и подставляем его в условие (2.8). Последнее будем рассматривать как уравнение для определения  $T_n(t)$ .

Совместное решение (2.7) и (2.8) с учетом (1.9) дает искомую величину  $t_{\infty}$ .

Решая (2.10)–(2.12) операционным методом, получим:

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=r} = \frac{2}{r} - \frac{d}{dt} \int_0^t [T_n(t) - T_h] \sum_{m=1}^{\infty} \exp \left( -\frac{\pi^2 a_k (t-z) m^2}{r^2} \right) dz. \quad (2.13)$$

Упростим (2.13). Полагая<sup>1</sup>

$$\sigma = \sum_{m=1}^{\infty} \exp \left( -\frac{\pi^2 a_k (t-z) m^2}{r^2} \right) \approx e^{-\frac{\pi^2 a_k (t-z) m^2}{r^2}} + \int_1^{\infty} e^{-\frac{\pi^2 a_k (t-z) m^2}{r^2}} dm$$

и вынося значение  $[T_n(t) - T_h]$  за знак интеграла в точке  $z=t$  и далее за знак производной, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=r} &= \frac{2 [T_n(t) - T_h]}{r} \left\{ e^{-\frac{\pi^2 a_k t}{r^2}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{r}{2 \sqrt{\pi a_k t}} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\pi \sqrt{a_k t}}{r} \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

где

$$\operatorname{erf}(p) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^p e^{-\xi^2} d\xi.$$

Следует отметить, что вынесение  $[T_n(t) - T_h]$  за знак интеграла и дифференциала не является формально обоснованной операцией. Тем не менее, используемый прием дает неплохие результаты ввиду того, что  $T_n(t)$  — медленно меняющаяся функция времени. Сравнение результатов расчета по (2.14) и на ЭВМ указывает на достаточную точность (2.14). С помощью (2.14) и (2.8) получаем трансцендентное уравнение для расчета переменной температуры поверхности испаряющейся капли

$$\begin{aligned} 2Le \frac{\lambda_k}{\lambda_0} [T_n(t) - T_h] \left\{ e^{-\frac{\pi^2 a_k t}{r^2}} + \frac{r}{2 \sqrt{\pi a_k t}} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\pi \sqrt{a_k t}}{r} \right) \right] \right\} &= \\ = - \left[ (T_0 - T_n) \frac{1 - a_n}{a_n} - \frac{L}{c_p} \right] \ln(1 - a_n). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Таким образом, расчет времени жизни капли в общем случае сводится к совместному решению (2.7) и (2.15) с учетом (1.9). В частном случае не очень высоких интенсивностей процесса в условии (2.15) при расчете  $x$  можно полагать  $r=r_1$ , а условие (2.7) заменить соотношением

$$r_1^2 = -2 \frac{D_0 \rho_0}{\rho_k} \int_0^{t_{\infty}} \ln(1 - a_n) dt. \quad (2.16)$$

<sup>1</sup> Подобная замена возможна из-за быстрой сходимости рассматриваемого ряда.

### 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ КАПЛИ

Система (1.1)–(1.10) при наличии пространственно распространенных источников тепла в безразмерном виде запишется:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\alpha_1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) \quad (0 \leq \xi \leq \xi_n), \quad (3.1)$$

$$\chi \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 (1 + \beta \theta)^s \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right] + \bar{\rho} \left( \frac{\xi_n}{\xi} \right)^2 \frac{d \xi_n}{d \tau} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \\ + \delta \chi (1 - \eta) e^{\frac{\theta}{1 + \beta \theta}} \quad (\xi \geq \xi_n), \quad (3.2)$$

$$\chi \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \frac{1}{Le \xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 (1 + \beta \theta)^s \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right] + \bar{\rho} \left( \frac{\xi_n}{\xi} \right)^2 \frac{d \xi_n}{d \tau} \frac{\partial \eta}{\partial \xi} + \\ + \delta \gamma \chi (1 - \eta) e^{\frac{\theta}{1 + \beta \theta}} \quad (\xi \geq \xi_n), \quad (3.3)$$

$$\chi = \left[ (1 + \beta \theta) \left( 1 - \eta + \frac{\eta}{\mu} \right) \bar{\mu} \right]^{-1}, \quad (3.4)$$

$$\tau = 0: \quad \eta = 1, \quad \theta = \theta_n \quad (\xi \leq \xi_n), \quad \theta = 0 \quad (\xi \geq \xi_n), \quad (3.5)$$

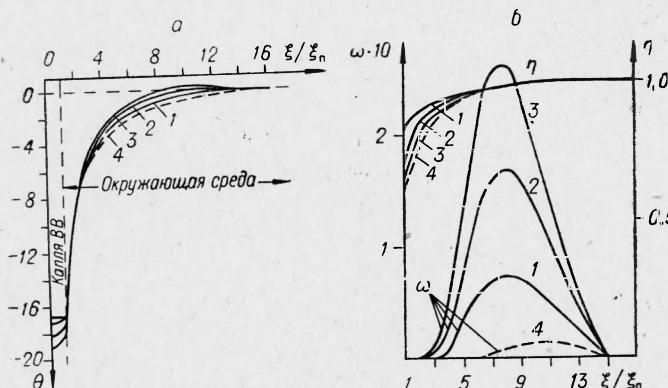
$$\xi = 0: \quad \partial \theta / \partial \xi = 0, \quad (3.6)$$

$$\xi \rightarrow \infty: \quad \theta \rightarrow 0, \quad \eta \rightarrow 1, \quad (3.7)$$

$$\xi = \xi_n(\tau): \quad \bar{\rho} Le \frac{d \xi_n}{d \tau} + (1 + \beta \theta)^s \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = 0, \quad (3.8)$$

$$1 - \eta = \left( 1 - \eta + \frac{\eta}{\mu} \right) \exp \frac{\bar{L}(\theta - \theta_*)}{(1 + \beta \theta)(1 + \beta \theta_*)}, \quad (3.9)$$

$$\alpha_1 \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \frac{\kappa}{\bar{\rho}} \frac{\partial \xi_n}{d \tau} + \frac{\bar{c}}{\bar{\rho}} (1 + \beta \theta)^s \frac{\partial \theta}{\partial \xi}. \quad (3.10)$$



*Rис. 1.* Нестационарные температурные и концентрационные поля и скорость тепловыделения для режима испарения и ( $\delta/\delta_{kp} = 0,97$ ) при значениях параметров:  $\alpha_1 = 10^{-3}$ ,  $c = 0,5$ ,  $\kappa = 0,36$ ,  $\rho = 10^3$ ,  $\mu = 0,39$ ,  $Le = 1$ ,  $\theta_n = -19,1$ ,  $\gamma = 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $\beta = 0,03$ ,  $\theta_* = -14$ ,  $\bar{L} = 0,2$ . Пунктирные кривые — значения  $\theta(\xi/\xi_n)$ ,  $\eta(\xi/\xi_n)$ ,  $\omega(\xi/\xi_n)$ , соответствующие случаю равновесного режима испарения.

*a* —  $\tau$  равно: 53 (1), 163 (2), 263 (3), 800 (4); *b* —  $\tau$  равно: 53 (1), 163 (2), 263 (3), 977 (4).

**Пространственно-временные характеристики воспламенения капли.** Численное интегрирование системы (3.1)–(3.10) показывает, что протекание процесса может осуществляться как в режиме испарения, так и в режиме воспламенения, которые разделены критическими условиями. Предел воспламенения будет характеризоваться критическим значением параметра Франк-Каменецкого  $\delta = \delta_{kp}$ , связывающего между собой начальный радиус капли и температуру окружающей среды ( $\delta < \delta_{kp}$  — режим испарения,  $\delta > \delta_{kp}$  — воспламенение). Величина  $\delta_{kp}$  является функцией других параметров, входящих в задачу.

На рис. 1, 2 приведены нестационарные температурные и концентрационные поля для обоих режимов вблизи предела воспламенения. Здесь же нанесены значения скорости тепловыделения  $\omega = \delta \chi (1 - \eta) \exp[\theta/(1 + \theta\beta)]$  в различные моменты времени. Как видно из приведенных данных, в случае режима испарения ( $\Delta = \delta / \delta_{kp} < 1$ ; рис. 1) в пространстве около капли по истечении некоторого времени возникает максимум температуры, который со временем уменьшается, и профили температур и концентраций в газе в конечном итоге оказываются такими же, как и в случае испарения при отсутствии тепловых источников. При этом следует отметить, что в зоне реакции (окрестности максимума скорости тепловыделения) максимальная температура близка к температуре окружающей среды, а концентрация пара  $a = 1 - \eta$  мала ( $a \ll 1$ ).

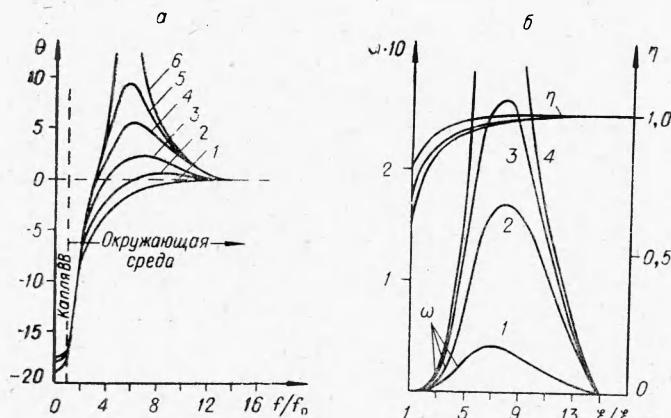


Рис. 2. Нестационарные температурные и концентрационные поля и скорость тепловыделения для режима воспламенения ( $\delta/\delta_{kp} = 1,03$ ). (Значения параметров см. в подписи к рис. 1).  
а —  $\tau$  равно: 24 (1), 164 (2), 196 (3), 198 (4), 199 (5, 6); б —  $\tau$  равно:  
24 (1), 164 (2), 197 (3), 199 (4).

Наличие тепловых источников в пространстве под взрывным пределом воспламенения слабо сказывается на протекание процесса испарения капли (значения градиентов температур и концентраций у поверхности капли близки к соответствующим случаям  $\delta=0$ ; более подробно данное положение будет обсуждаться ниже). Однако в зоне реакции тепловые источники существенно влияют на температурные и концентрационные поля (относительное изменение концентрации пара в зоне реакции велико, а небольшие изменения профилей температур вследствие экспоненциальной зависимости приводят к существенным изменениям скорости тепловыделения  $\omega$ ).

В режиме воспламенения (рис. 2) пространственно-временное развитие процесса характеризуется прогрессивным нарастанием температуры в зоне реакции вплоть до очень высоких значений. Воспламене-

ние осуществляется в точке пространства, в которой имеет место максимум скорости тепловыделения. Значение координаты максимума скорости тепловыделения со временем изменяется. Результаты численного интегрирования показывают, что относительная координата воспламенения слабо зависит от степени удаления от предела воспламенения ( $\Delta = \delta / \delta_{kp} > 1$ ) и составляет 5—6 радиусов капли (для широкого диапазона изменения параметров).

Результаты численного интегрирования по определению времени жизни капли и периодов индукции воспламенения приведены на рис. 3. Здесь  $\tau_{jk}^0$  — время жизни капли для случая  $\delta = 0$ . При  $\delta / \delta_{kp} < 1$   $\tau$  равно времени жизни капли, при  $\delta / \delta_{kp} > 1 - \tau = \tau_{ind}$ . Как видно из приведенных данных, в режиме испарения наличие экзотермической реакции в парах слабо сказывается на протекание процесса испарения, и такая характеристика, как время жизни капли, близка к величине  $\tau_{jk}^0$ .

Для режима воспламенения величина  $\tau_{ind} / \tau_{jk}^0$  резко убывает по мере удаления от предела воспламенения (вопрос о значении периода индукции в критических условиях будет обсужден в следующем разделе). Следует отметить, что величина  $\tau_{ind} / \tau_{jk}^0$  определяется в основном значением величины  $\delta / \delta_{kp}$  и слабо зависит от остальных параметров процесса.

Другой характерной особенностью процесса воспламенения в исследованном диапазоне параметров является малое уменьшение размера капли за величину периода индукции. На рис. 4 приведена зависимость  $\xi_n' (\delta / \delta_{kp})$ , где  $\xi_n' = r' / r_1$  — безразмерный радиус капли в момент воспламенения (напомним, в начальный момент времени  $\xi_n' = 1$ ). Таким образом, даже наибольшее изменение радиуса капли, которое имеет место вблизи критических условий, мало. По мере удаления от предела воспламенения величина  $\xi_n'$  приближается к единице.

**О режимах воспламенения капли.** При попадании капли ВВ в нагретый газ, в зависимости от соотношения между начальной температурой капли и температурой равновесного испарения, протекание процесса воспламенения может осуществляться качественно различно.

На рис. 5 приведены значения температуры  $\theta_n$ , концентрации пара  $a_n = 1 - \eta_n$  на поверхности капли и константы Срезневского  $K = -\xi_n d \xi_n / d \tau$  как функции времени при наличии стадии прогрева ( $\theta_n < \theta_p$ , где  $\theta_p$  — температура равновесного испарения).

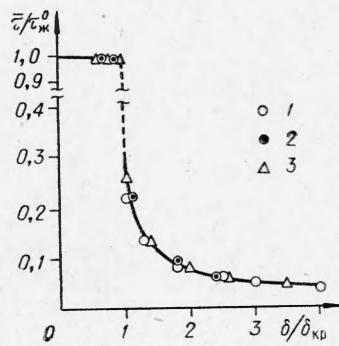


Рис. 3. Зависимость  $\tau / \tau_{jk}^0 = f(\delta / \delta_{kp})$  при значении параметров:

1 —  $\alpha_1 = 10^{-3}$ ,  $\bar{c} = 0.5$ ,  $x = 0.41$ ,  $\bar{\rho} = 10^4$ ,  $\bar{\mu} = 0.39$ ,  $\theta_n = -19.3$ ,  $\tau = 1.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\beta = 0.25$ ,  $\theta_* = -13$ ,  $\bar{L} = 0.2$ ;  
2 —  $\alpha_1 = 10^{-3}$ ,  $\bar{c} = 0.5$ ,  $x = 0.39$ ,  $\bar{\rho} = 10^4$ ,  $\bar{\mu} = 0.39$ ,  $\theta_n = -19.2$ ,  $\tau = 2.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\beta = 0.027$ ,  $\theta_* = -13.5$ ,  $\bar{L} = 0.2$ ; 3 —  $\alpha_1 = 10^{-3}$ ,  $\bar{c} = 0.5$ ,  $x = 0.36$ ,  $\bar{\rho} = 10^4$ ,  $\bar{\mu} = 0.39$ ,  $\theta_n = -19.1$ ,  $\tau = 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $\beta = 0.03$ ,  $\theta_* = -14$ ,  $\bar{L} = 0.2$ .

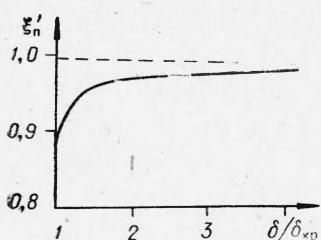


Рис. 4. Зависимость  $\xi_n' (\delta / \delta_{kp})$  при значении параметров:

$\alpha_1 = 10^{-3}$ ,  $\bar{c} = 0.5$ ,  $x = 0.41$ ,  $\bar{\rho} = 10^4$ ,  $\bar{\mu} = 0.39$ ,  $\theta_n = -19.3$ ,  $\tau = 1.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\beta = 0.025$ ,  $\theta_* = -13$ ,  $\bar{L} = 0.2$ ,  $Le = 1$ .

Здесь же нанесены величины, соответствующие случаю испарения при отсутствии тепловых источников ( $\delta=0$ ). Приведенные данные показывают, что при наличии стадии прогрева в критических условиях воспламенение осуществляется в режиме, близком к равновесному, причем значения  $\theta_n$ ,  $a_n$ ,  $\bar{K}$  по своей величине близки к значениям, соот-

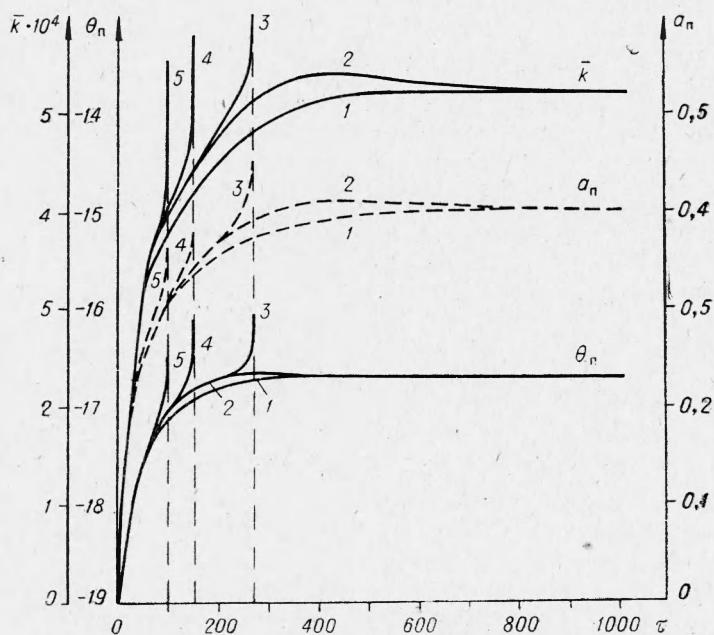


Рис. 5. Зависимость  $\bar{K}(\tau)$ ,  $a_n(\tau)$ ,  $\bar{K}(\tau)$  при наличии стадии прогрева для значений параметров:  $\alpha_1=10^{-3}$ ,  $c=0,5$ ,  $\kappa=0,36$ ,  $\rho=10^3$ ,  $\mu=0,39$ ,  $\theta_n=-19,1$ ,  $\gamma=3 \cdot 10^{-3}$ ,  $\beta=0,03$ ,  $Le=1$ ,  $\theta_{\text{кр}}=-14$ ,  $L=0,2$ .  
 1 —  $\delta/\delta_{\text{кр}}=0$ ; 2 —  $\delta/\delta_{\text{кр}}=0,97$ ; 3 —  $\delta/\delta_{\text{кр}}=1,03$ ; 4 —  $\delta/\delta_{\text{кр}}=1,38$ ; 5 —  $\delta/\delta_{\text{кр}}=1,83$ .

ветствующим случаю  $\delta=0$ . Данный вывод, естественно имеющий место для случая  $\tau_{\text{уст}} < \tau_{\text{ж}}$ , сохраняется в широком диапазоне изменения параметров.

Отметим, что для предела воспламенения равновесный режим испарения является более благоприятным, чем режим прогрева капли: если воспламенение не произошло в равновесном режиме, которому соответствуют наибольшие, по сравнению со стадией прогрева, значения температуры и концентрации в пространстве (см. нестационарное испарение), то оно заведомо не произойдет и в режиме прогрева.

В соответствии с этим момент воспламенения в критических условиях соответствует моменту выхода на равновесный режим. Следовательно, в критических условиях величина периода индукции определяется временем установления равновесного режима испарения.

При удалении от предела воспламенения капля воспламеняется в недогретом, относительно равновесного, состоянии, и протекание процесса является существенно нестационарным.

При наличии стадии охлаждения ( $\theta_n > \theta_p$ ; рис. 6) даже вблизи предела воспламенения равновесное состояние не успевает устанавливаться, протекание процесса является существенно нестационарным и

капля воспламеняется в «перегретом» состоянии (в момент воспламенения  $\theta_n > \theta_p$ ).

В соответствии с рассмотренными режимами протекания явления в общем случае значение параметра  $\delta_{kp}$  является функцией начальной температуры капли. Зависимость  $\delta_{kp}(\theta_n)$  приведена на

рис. 7. Как видно из приведенных данных, в области I ( $\theta_n < \theta_p$ )  $\delta_{kp}$  не зависит от  $\theta_n$  (имеет место равновесный режим испарения), в области II с ростом  $\theta_n$  величина  $\delta_{kp}$  уменьшается.

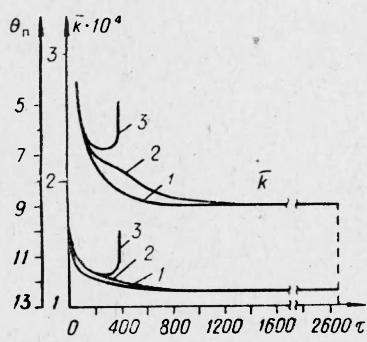


Рис. 6. Зависимость  $\theta_n$  и  $K(\tau)$  при наличии стадии охлаждения. Значения параметров:  $\alpha_1 = 10^{-3}$ ,  $c = 0,5$ ,  $\chi = 0,55$ ,  $\rho = 10^3$ ,  $\mu = 0,39$ ,  $\theta_n = -10$ ,  $\gamma = 10^{-3}$ ,  $\beta = 0,02$ ,  $\theta_* = -6$ ,  $L = 0,2$ ,  $Le = 1$ .  
1 –  $\delta/\delta_{kp} = 0$ ; 2 –  $\delta/\delta_{kp} = 0,99$ ; 3 –  $\delta/\delta_{kp} = 1,01$ .

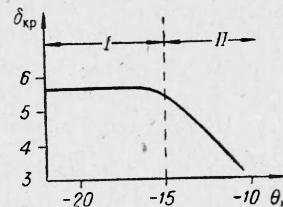


Рис. 7. Зависимость параметра  $\delta_{kp}$  от начальной температуры при значениях параметров:  $\alpha_1 = 10^{-3}$ ,  $c = 0,5$ ,  $\chi = 0,55$ ,  $\rho = 10^3$ ,  $\mu = 10^{-3}$ ,  $\gamma = 10^{-3}$ ,  $\beta = 0,02$ ,  $\theta_* = -6$ ,  $L = 0,2$ ,  $Le = 1$ .

**Критериальный анализ предела воспламенения капли.** В общем случае нестационарной сопряженной задачи величина  $\delta_{kp}$ , характеризующая критические условия воспламенения капли, является функцией 12 параметров.

$$\delta_{kp} = f(\alpha_1, \rho, Le, \theta_n, \gamma, \beta, L, \chi, c, \mu, s, \theta_*) . \quad (3.11)$$

Однако для случая воспламенения при наличии стадии прогрева в критических условиях имеет место равновесный режим испарения, и, следовательно, возможен стационарный подход к расчету предела воспламенения.

При этом под взрывным пределом вблизи критических условий: 1) значения температур и концентраций на поверхности капли и, следовательно, скорости испарения (2.7) близки к равновесным значениям, соответствующим случаю  $\delta = 0$ ; 2) максимальная температура в зоне реакции при временах  $\tau \sim \tau_{ust}$  близка к температуре окружающей среды ( $\theta \sim 0$ ), а концентрация пара мала ( $1 - \eta \ll 1$ ). В условиях воспламенения имеет место малое изменение размера капли за величину периода индукции. Тогда для расчета предела воспламенения приходим при  $Le = 1$  и  $s = 0$  к системе уравнений

$$\frac{d}{d\xi} \left( \xi^2 \frac{d\theta}{d\xi} \right) + N \frac{d\theta}{d\xi} + \delta \chi (1 - \eta) \xi^2 \exp \frac{\theta}{1 + \beta \theta}, \quad (3.12)$$

$$\frac{d}{d\xi} \left( \xi^2 \frac{d\eta}{d\xi} \right) + N \frac{d\eta}{d\xi} + \delta \gamma \chi (1 - \eta) \xi^2 \exp \frac{\theta}{1 + \beta \theta}, \quad (3.13)$$

$$\xi = 1: \quad \theta = \theta_n, \quad \eta = \eta_n, \quad (3.14)$$

$$\xi \rightarrow \infty: \quad \theta \rightarrow 0, \quad \eta \rightarrow 1. \quad (3.15)$$

Здесь  $\chi$  определяется соотношением (3.4), а  $N = \rho \xi_n^2 \frac{d \xi_n}{d \tau} = \xi_n \ln \eta_n = \psi(\xi_n, \eta_n)$ . Следует отметить, что введение в рассмотрение значений температуры к концентрации на поверхности капли значительно сокращает число анализируемых параметров, поскольку  $\theta_n$  и  $\eta_n$  соответствуют равновесному режиму испарения и могут быть рассчитаны по формулам (2.1), (1.9). Из (3.12)–(3.15) нетрудно получить связь между полями температур и концентраций в пространстве

$$1 - \eta = (1 - \eta_n + \gamma \theta_n) \frac{\exp(N/\xi) - 1}{\exp N - 1} - \gamma \theta. \quad (3.16)$$

Подставляя (3.16) в (3.12), получим

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d \xi} \left( \xi^2 \frac{d \theta}{d \xi} \right) + N \frac{d \theta}{d \xi} + \\ & + \delta \chi \left[ (1 - \eta_n + \gamma \theta_n) \frac{\exp(N/\xi) - 1}{\exp N - 1} - \gamma \theta \right] \xi^2 \exp \frac{\theta}{1 + \beta \theta} = 0, \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\xi = 1: \theta = \theta_n, \xi \rightarrow \infty, \theta \rightarrow 0. \quad (3.18)$$

Далее, в соответствии с пунктом 2 настоящего раздела в зоне реакции полагаем:

$$\beta \theta \approx 0, \gamma \theta \approx 0, \chi \approx 1. \quad (3.19)$$

Тогда уравнение (3.17) перепишется в виде:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d \xi} \left( \xi^2 \frac{d \theta}{d \xi} \right) + N \frac{d \theta}{d \xi} + \\ & + \delta [1 - \eta_n + \gamma \theta_n] \frac{\exp(N/\xi) - 1}{\exp N - 1} \xi^2 \exp \theta = 0, \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$\xi \rightarrow 1: \theta = \theta_n, \xi \rightarrow \infty, \theta \rightarrow 0. \quad (3.21)$$

Отсюда для критических условий имеем

$$\delta_{kp} [1 - \eta_n + \gamma \theta_n] = f(\theta_n, \eta_n). \quad (3.22)$$

Теперь дальнейшая задача расчета сводится к нахождению функции  $f(\theta_n, \eta_n)$ . На рис. 8 приведены результаты подобного расчета, полученные численным интегрированием исходной сопряженной задачи. Значения функции  $f(\theta_n, \eta_n)$  находились по формуле (3.22).

Данные, приведенные на рисунке 8, могут быть вполне использованы также в качестве номограммы для расчета предела воспламенения.

Таким образом, предлагается следующий способ расчета критических условий. Для конкретного вещества при заданном значении температуры среды  $T_0$  по формулам (2.1) и (1.9) рассчитываются значения  $T_n$  и  $a_n$ . После чего с использованием данных, приведенных на рис. 8, определяется функция  $f$ , значение которой дает величину  $\delta_{kp}$ . Зная  $\delta_{kp}$ , получим критический радиус капли в данных условиях.

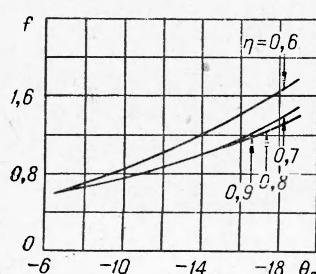


Рис. 8. Значения функции  $f(\theta_n, \eta_n)$ .

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИСПАРЕНИЯ И ВОСПЛАМЕНЕНИЯ КАПЛИ ВВ

**Объект исследования и методика эксперимента.** Экспериментальное изучение закономерностей испарения и воспламенения капли было проведено на примере одного из простейших нитроэфиров — метилнитрата ( $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ ). Согласно данным [6], метилнитрат (МН) при атмосферном давлении имеет следующие характеристики: теплота испарения  $L=104 \text{ кал/г}$ , температура кипения  $T_k=65^\circ\text{C}$ ,  $\rho_k=1,21 \text{ г/см}^3$ , теплота взрыва  $Q=1640 \text{ кал/г}$ , температура взрыва  $T_r=2780^\circ\text{C}$ . Исследование термического разложения и вспышки паров МН, проведенное Апинным, Тодесом и Харитоном [7], показало, что в диапазоне температур  $T_0=210-240^\circ\text{C}$  реакция распада паров является мономолекулярной с константой скорости  $k=2,5 \cdot 10^{14} \exp(-39500/RT) \text{ 1/сек}$ , причем закономерности вспышки паров находятся в хорошем соответствии с тепловой теорией воспламенения. Высокая степень «летучести» МН и наличие существенной экзотермической реакции в парах позволяют надеяться, что воспламенение капли МН соответствует механизму, рассматриваемому в данной работе.

Схема используемой экспериментальной установки приведена на рис. 9. Стеклянная печь, обогреваемая электрической спиралью, быстро надвигается на каплю, помещенную на ните подвеса. Время ввода капли в полость печи составляет  $\sim 0,2 \text{ сек}$ . Печь выполнена в форме цилиндрической трубы диаметром  $d=40 \text{ мм}$  и длиной  $l=200 \text{ мм}$ . Регулировка и измерение температуры печи производились электронным

потенциометром ЭПП-09. Точность регулировки температуры  $\pm 1^\circ$ . Испаряющаяся капля фотографировалась киноаппаратом «Конвас» со скоростью съемки  $v=8-16 \text{ кадр/сек}$ . В опытах начальный

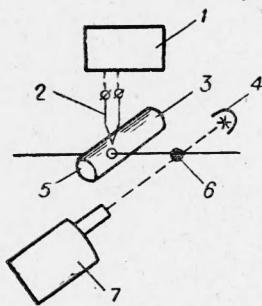


Рис. 9. Схема экспериментальной установки.

1 — потенциометр ЭПП-09; 2 — термопара; 3 — печь; 4 — лампа подсвета; 5 — окно для фотографирования капли; 6 — капли ВВ; 7 — кинокамера.

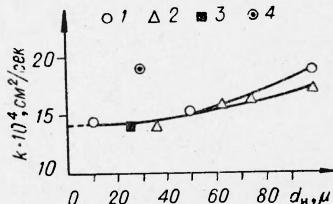


Рис. 10. Зависимость константы Срезневского от диаметра нити подвеса.

Материал подвеса: 1 — никром; 2 — пирекс; 3 — кварц; 4 — медь.

диаметр капель составляет  $D=1-2,5 \text{ мм}$ . С целью изучения влияния подвода тепла к капле по ните подвеса были проведены специальные исследования, в которых варьировались толщина, форма и материал подвески.

Как видно из данных на рис. 10, в случае стеклянных и никромовых нитей, диаметром меньше  $40 \mu$ , константы Срезневского  $K=-d(D^2)/dt$ , где  $D$  — диаметр капли, практически оказываются одинаковыми, несмотря на разные теплопроводности этих материалов, т. е. подводом тепла к капле по ните подвеса в данном случае можно

пренебречь. Основная масса опытов была проведена с каплями, помещенными на никромовой проволоке диаметром  $d=10\text{ }\mu$ .

**Результаты эксперимента.** Испарение капель МТН исследовалось в диапазоне температур  $T_0=20\text{--}300^\circ\text{C}$  в среде воздуха и азота. Определялись значения констант Срезневского  $K=-d(D^2)/dt$  и температуры капли  $T_{\text{пп}}$ . Температура капли измерялась медь-константановой термопарой диаметром  $30\text{ }\mu$ . Как следует из термического анализа, при испарении капли под взрывным пределом наличие экзотермической реакции в парах не оказывается на протекании процесса испарения. Вследствие этого расчет характеристик испарения можно проводить по формулам (2.1)–(2.3), полученным для случая отсутствия тепловых источников в пространстве. Данные, приведенные на рис. 11, свидетельствуют об удовлетворительном соответствии теоретических и экспериментальных результатов, особенно по скоростям испарения (теплоемкость паров МТН по литературным источникам неизвестна, поэтому при расчетах принимали теплоемкости пара и газа одинаковыми и равными  $c_p=0,25\text{ кал/g}\cdot\text{град}$ ).

Результаты эксперимента по определению критических условий воспламенения капель приведены на рис. 12. Начальная температура  $T_0=20^\circ\text{C}$ . Как видно из приведенных данных, пределы воспламенения капель в воздухе и азоте оказываются практически одинаковыми.

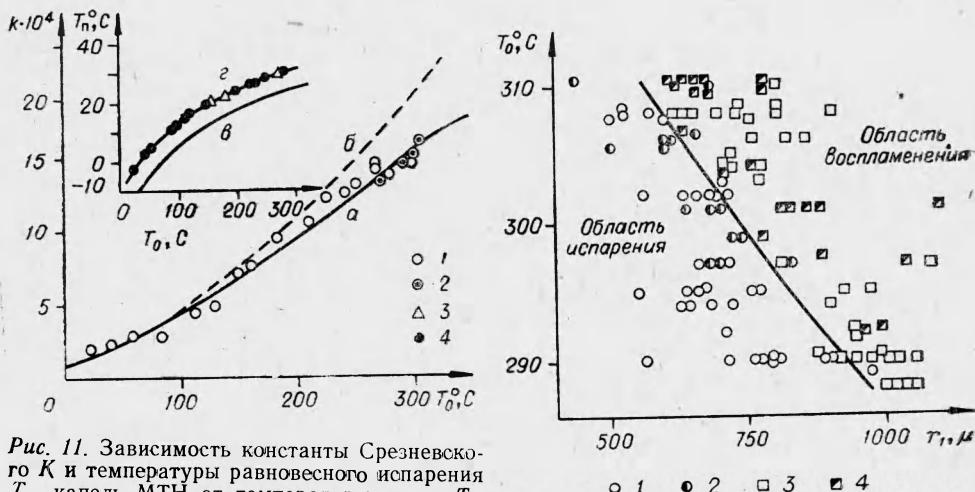


Рис. 11. Зависимость константы Срезневского  $K$  и температуры равновесного испарения  $T_{\text{пп}}$  капель МТН от температуры среды  $T_0$ .  
 1 —  $K$  в среде воздуха; 2 —  $K$  в среде азота; 3 —  $T_{\text{пп}}$  в среде воздуха, измеряемая изолированной термопарой; 4 —  $T_{\text{пп}}$  в среде воздуха, измеряемая неизолированной термопарой.  
 а — расчетное значение  $K(T_0)$  с учетом стефановского потока; б — значения  $K(T_0)$  без учета стефановского потока; в — расчетное значение  $T_{\text{пп}}(T_0)$  с учетом стефановского потока и поправки на теплопроводность термопары; г — экспериментальная зависимость  $T_{\text{пп}}(T_0)$ .

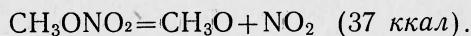
Рис. 12. Определение критических условий воспламенения капель МТН.  
 1 — испарение без воспламенения в воздухе;  
 2 — испарение без воспламенения в азоте;  
 3 — воспламенение в воздухе; 4 — воспламенение в азоте.

Абсолютный теоретический расчет предела воспламенения капли затруднен, так как неизвестна величина теплового эффекта реакций. Поэтому сравнение теоретических и экспериментальных результатов проведем иначе, а именно: из экспериментально полученной кривой  $T_{\text{кр}}(r_1)$  определим  $E$  (для этого знать  $Q$  не нужно) с помощью формулы (3.22). Проведенные расчеты показали, что в условиях эксперимента функция  $\Phi = [f(\theta_{\text{пп}}, \eta_{\text{пп}})] / (1 - \eta_{\text{пп}} + \gamma \theta_{\text{пп}})$  оказывается практически по-

стоянной ( $\Phi = 3,9 \div 4,1$ ). Полагая  $\Phi = \text{const}$ , из (3.22) имеем:

$$\lg \frac{r_1^2}{T_{kp}^3} - \frac{E}{R T_{kp}} \cdot 0,4343 = \lg c_1. \quad (4.1)$$

Результаты спрямления по формуле (4.1) приведены на рис. 13. Вычисленная таким способом энергия активации  $E = 36\,000 \text{ кал/моль}$ . Отметим, что полученное значение близко к теплоте разрыва связи O — NO<sub>2</sub>:



Сопоставление данных по определению временных характеристик испарения и воспламенения капли, а также степени изменения размера

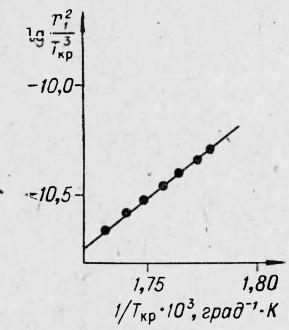


Рис. 13. Результаты спрямления по формуле (4.1).

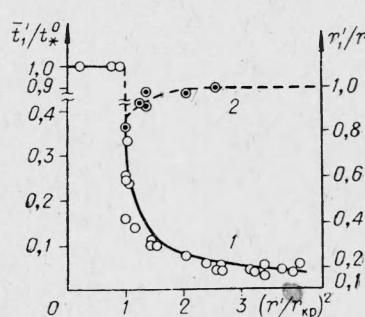


Рис. 14. Зависимость временных характеристик испарения и воспламенения капель МТН при температуре среды  $T_0 = 308^\circ\text{C}$ . Точки — экспериментальные значения.

1 — зависимость  $t'/t_* = \varphi_1 \left( \frac{r_1^2}{r_{kp}^2} \right)$ ,  
2 — зависимость  $r_1'/r_1 = \varphi_2 \left( \frac{r_1^2}{r_{kp}^2} \right)$ .

капли в течение индукционного периода с количественными выводами теории<sup>1</sup> иллюстрируется рис. 14 (где  $r_1$  — начальный радиус капли,  $r_{kp}$  — критический радиус капли при фиксированном значении температуры среды,  $r_1'$  — значение радиуса капли в момент воспламенения). Приводимые данные в некоторой степени являются абсолютным сопоставлением теоретических и экспериментальных результатов, поскольку в используемые координаты не входят значения кинетических величин.

Авторы благодарны Л. А. Якушевой, И. Д. Малову за помощь в экспериментах, И. П. Боровинской — за синтез метилнитрата.

Поступила в редакцию 15/V 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. М. Григорьев, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 6; Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1.
- Ю. М. Григорьев, В. И. Лисицкий, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1967, 3, 3.
- А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев. ФГВ, 1967, 3, 3.
- Л. Д. Ландau, Е. М. Lifshits. Механика сплошных сред. М., Гостехиздат, 1954.
- Гиршфельдер, Кэртис, Бард. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, 1961.
- Л. И. Хмельницкий. Справочник по взрывчатым веществам. Ч. II. М., 1962.
- А. Я. Апин, О. М. Тодес, Ю. Б. Харитон. ЖФХ, 1936, 8, 6.

<sup>1</sup> Временные характеристики воспламенения капли при значениях параметров, соответствующих условиям эксперимента, рассчитывались на ЭВМ.