

О ПРИРОДЕ ВЕДУЩЕЙ РЕАКЦИИ ПРИ ГОРЕНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПО ГАЗОФАЗНОЙ МОДЕЛИ

В. П. Синдицкий

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, vps@rctu.ru

На примере модельных систем с известной кинетикой элементарных реакций (CH_3NO_2 и HN_3) установлены температурные интервалы, в которых лимитирующими являются либо реакция первоначального эндотермического распада исходного вещества, либо последующие вторичные реакции. Для того чтобы установить кинетические параметры и природу ведущих реакций, определяющих процессы в газовых пламенах нитросоединений, моделировалось тепловыделение в реакциях NO_2 , NO и N_2O с различными горючими, такими как CH_2O , CO , H_2 и HCN . Показано, что энергия активации реакции тепловыделения, обусловленной взаимодействием NO_2 с углеводородным горючим (что характерно для первого пламени нитросоединений), в зависимости от типа горючего находится в интервале $29 \div 33$ ккал/моль. Энергия активации ведущего тепловыделяющего процесса, обусловленного раскислением NO и N_2O (что типично для второго пламени нитросоединений) согласно проведенным расчетам составляет $43 \div 58$ ккал/моль. При высоких давлениях, когда пламена сливаются, кинетические параметры тепловыделения определяются реакциями наиболее реакционноспособного оксида азота NO_2 .

Ключевые слова: энергетические материалы, нитрометан, азотистоводородная кислота, горение, кинетический механизм.

ВВЕДЕНИЕ

При разработке моделей горения энергетических материалов (ЭМ) необходимо не только представлять физическую картину горения, знать физико-химические параметры системы (температуру поверхности, температуру горения), но и знать кинетические параметры и природу химических процессов.

Газофазная модель горения основана на предположении о том, что химические реакции при горении протекают с заметной скоростью лишь при высоких температурах вблизи зоны светящегося пламени. Впервые сформулированная А. Ф. Беляевым [1], эта модель детально разработана в ставшей ныне классической работе Я. Б. Зельдовича [2]. Механизм горения в газовой фазе предполагается основным при горении ряда вторичных взрывчатых веществ (так называемые летучие взрывчатые вещества типа нитрогликоля). Таким образом, если прибегнуть к схематизации процесса, выделить «ведущую» стадию, определяющую в основном скорость горения, то для таких веществ ведущей можно считать стадию реакций в газовой фазе, так как тепловыделение и химические превращения в конденсированной фазе здесь либо незначительны, либо отсутствуют.

Попадая в высокотемпературную зону, мо-

лекулы энергетического материала эндотермически разлагаются на активные промежуточные частицы (радикалы, нитрены и т. п.), дальнейшие реакции с участием которых приводят к выделению тепла. Вопрос, какой из этих процессов — первичный эндотермический распад или вторичные тепловыделяющие реакции — лимитирует горение, является ключевым при использовании моделей с одностадийной кинетикой. Известно, что А. Ф. Беляев [1] рассчитал абсолютную скорость горения нитрогликоля, приняв скорость реакции равной скорости распада, и получил очень хорошее соответствие с экспериментальными данными. Точно так же согласуется с опытом и зависимость скорости горения от температуры. Количественное соответствие опыта и расчета в обоих случаях достигается, если энергию активации принять равной 35 ккал/моль, что соответствует значению полученной по температурной зависимости скорости медленного распада нитрогликоля.

Однако К. К. Андреев [3] считал, что процессы горения и медленного гомогенного распада не могут определяться одной и той же реакцией. Он предполагал, что в случае нитроэфиров ведущей реакцией при низких давлениях является взаимодействие диоксида азота с формальдегидом или другими альдегида-

ми, образующимися при распаде молекулы. Его ученик и последователь Б. Н. Кондриков с сотрудниками показал [4], что на скорость горения традиционных С-нитросоединений при высоких давлениях решающее влияние оказывает температура горения, причем горение удовлетворительно описывается моделью Беляева с энергией активации ≈ 28 ккал/моль, которую авторы отнесли к энергии активации взаимодействия NO с CO. А. Е. Фогельзанг, изучая горение соединений, содержащих в молекуле окислителя различной природы (соли аммония с различными неорганическими кислотами-окислителями), показал [5], что нет корреляции между скоростью горения и устойчивостью соли.

В то же время оказалось, что скорость горения эндотермических соединений, т. е. веществ, горение которых осуществляется в результате тепловыделения не за счет окислительно-восстановительных реакций, а за счет внутренней энергии молекул, определяется кинетикой реакции распада. Так, скорость горения солей азотистоводородной кислоты и алифатических азидов [6, 7] определяется кинетическими параметрами распада исходных молекул, а на скорость горения 5-замещенных тетразолов [8, 9], ароматических азидобензолов [10] и циклических нитраминов [11] влияет строение исходных соединений, что также указывает на лимитирующую роль первичной реакции распада, поскольку строение вещества не может влиять на вторичные реакции.

Усложняющим фактором при установлении кинетики лимитирующей реакции горения является наличие в системе нескольких типов окислителей или горючих, в результате чего возможно несколько областей тепловыделения. Именно с этим связана стадийность, которая наблюдается в пламенах нитросоединений (первое и второе пламя).

Теории горения систем с двумя параллельными или последовательными экзотермическими реакциями уделялось много внимания в литературе [12–14]. Анализ простейшей схемы двух параллельных экзотермических реакций показал [13, 14], что в зависимости от кинетических и энергетических параметров реакций возможны самые разнообразные виды зависимостей характеристик горения. Однако в литературе нет очевидного примера того, что вид зависимости скорости горения от давления $u(p)$ связан именно с передачей ведущей роли от од-

ной параллельной реакции к другой.

Примеров последовательных экзотермических реакций в химии горения известно много. Это и стадийное раскисление диоксида азота, и последовательные превращения углерода и оксидов хлора в волне горения. Важнейшим выводом, сделанным при анализе простейшего случая двух последовательных экзотермических реакций [12], является утверждение, что для таких систем всегда можно выделить ведущую стадию. Влияние взаимодействий стадий проявляется главным образом в том, что при перемене каких-либо параметров возможен переход из одного режима в другой, причем во всех случаях имеются характерные точки (изломы, максимумы и минимумы), в которых и происходит переход между реакциями. Показано, что если ведущей является первая стадия при температуре первой реакции, то зона второй реакции сильно удалена от первой. Экспериментально эта ситуация неоднократно наблюдалась при горении нитросоединений при низких давлениях.

Ситуация, когда ведущей является первая стадия при температуре горения, определяемой обеими стадиями тепловыделения, по видимому, реализуется в случае горения при высоких давлениях, когда зоны в пламени узкие и возможно их слияние.

В настоящее время очень широко распространено моделирование процессов, протекающих в газовых пламенах [15]. Основанное на детальной кинетике химических реакций в пламени, оно позволяет в ряде случаев правильно описывать зависимость скорости горения от давления и начальной температуры не только для индивидуальных энергетических соединений, но и для их композиций [16–18].

В то же время схематизация процесса горения и выделение его ведущей стадии не утратили своей важности. Установление места и природы ведущей стадии горения, понимание, в каких условиях какая из стадий является лимитирующей, позволяют достаточно просто оценить основные характеристики горения энергетического материала ($u(p)$ и $u(T_0)$), ответить на вопрос о возможности катализа горения и предсказать поведение энергетических соединений в сложных композициях.

При моделировании горения ЭМ с использованием детальных химических механизмов существует возможность анализа чувствительности скорости горения к изменению констант

скоростей реакций, что, как считается, позволяет выявить наиболее важные стадии процесса. Однако в ряде случаев результаты такого анализа вызывают много вопросов. Так, анализ газофазной модели горения гексогена [19, 20] показывает, что скорость горения при 1 атм наиболее чувствительна к реакции разложения гексогена в первой, ближайшей к поверхности зоне и к реакции разложения N_2O во второй зоне, несмотря на то что эти зоны разделены в пространстве. В то же время увеличение скорости элементарного процесса, приводящего к образованию реакционноспособного оксида NO_2 , угнетающе действует на скорость горения. Согласно анализу, проведенному в [17], на скорость горения нитроглицерина наибольшее влияние оказывает реакция распада радикала HSO , в то время как для подобных нитроэфиров — метилнитрата [19] и нитрогликоля [1] — экспериментально показано, что ключевыми являются реакции распада в первом пламени.

Существует несколько иной подход определения ведущей стадии горения, основанный на анализе функции тепловыделения, определенной из экспериментальных температурных профилей [21, 22] или из функции тепловыделения, полученной на основе многостадийного кинетического механизма [23]. Очевидно, что именно сопоставление многостадийного кинетического механизма с кинетическими параметрами функции тепловыделения позволяет наиболее надежно установить ведущую стадию процесса.

В данной работе на примере модельных систем с известной кинетикой элементарных реакций предпринята попытка рассчитать кинетические параметры тепловыделения с целью установления температурных интервалов, в которых реакция первоначального эндотермического распада исходного вещества либо последующие вторичные реакции являются лимитирующими, а также для понимания природы ведущих реакций в газовых пламенах нитросоединений.

ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ИСХОДНОГО ВЕЩЕСТВА И ВТОРИЧНЫЕ ТЕПЛОЫДЕЛЯЮЩИЕ РЕАКЦИИ

Очевидно, что в зависимости от температуры, при которой протекает ведущая стадия горения, ее кинетика будет определяться либо реакциями первоначального эндотермического

распада исходного вещества на активные частицы, либо последующими вторичными реакциями, которые сопровождаются выделением тепла. Распад исходного вещества, протекающий с высокой энергией активации, является лимитирующим при относительно низких температурах, в то время как последующие вторичные реакции с низкой энергией активации становятся лимитирующими при высоких температурах.

Для того чтобы оценить температурные интервалы, в которых та или другая реакция является лимитирующей, в работе [7] была рассмотрена кинетика тепловыделения при горении в газовой фазе нитрометана CH_3NO_2 — представителя окислительно-восстановительных систем и азотистоводородной кислоты HN_3 — представителя эндотермических соединений. В настоящей работе используются полученные ранее результаты.

Данные соединения были выбраны в качестве модельных, поскольку механизм распада газообразного CH_3NO_2 [20, 24] и HN_3 [25, 26] исследовался во многих работах и константы скорости элементарных реакций известны.

Решение системы кинетических дифференциальных уравнений для выбранных моделей методом Гира [27] позволяет получить зависимость концентраций всех реагирующих частиц от времени при заданной температуре в интервале $800 \div 3500$ К. В расчетах не учитывалось влияние вязкости, теплопроводности и диффузии на скорость реакций. Затем для каждого момента времени рассчитывалась теплота реакции (Q) как разность энтальпии образования исходных веществ ($\Delta H_{f,init}^0$), прореагировавших к данному моменту, и энтальпий образовавшихся продуктов распада ($\sum \Delta H_{f,pr}^0$):

$$Q = \Delta H_{f,init}^0 (C_{init}^0 - C_{init}) - \sum \Delta H_{f,pr}^0 C_{pr} \quad [\text{ккал/см}^3]$$

(C — массовая концентрация).

Расчеты проводились с концентрациями, типичными для условий газофазных реакций в пламени ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), изменение энтальпий образования при изменении температуры не учитывалось. В результате получены зависимости тепловыделения от времени при различных температурах, характерный вид которых представлен на рис. 1, 2. Для удобства сопоставления тепловых эффектов кривые пересчитаны на концентрацию 1 моль/см³. Следует

отметить, что, несмотря на схожесть, кривые тепловыделения нельзя сопоставлять с профилями температур в волне горения.

На кривой тепловыделения CH_3NO_2 (см. рис. 1) при температурах $T > 1500$ К имеется участок, где тепло поглощается (скорость распада исходной молекулы значительно превосходит скорость расходования радикалов с выделением тепла), и только в области $T < 1000$ К кривая имеет S-образную форму, типичную для одностадийного аррениусовского процесса. Заметное отставание вторичных реакций с выделением тепла от первичной реак-

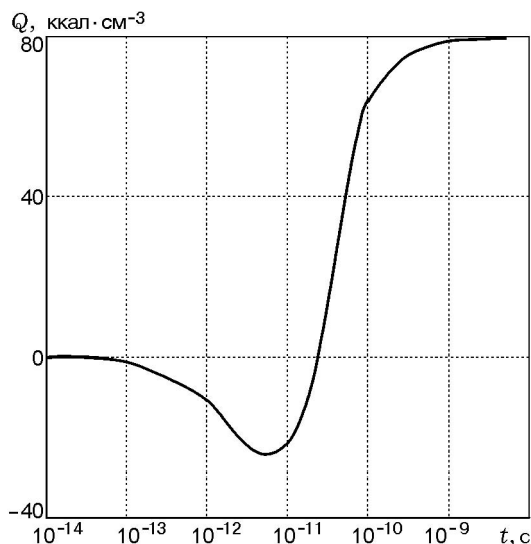


Рис. 1. Кривая тепловыделения при распаде CH_3NO_2 при $T = 1500$ К

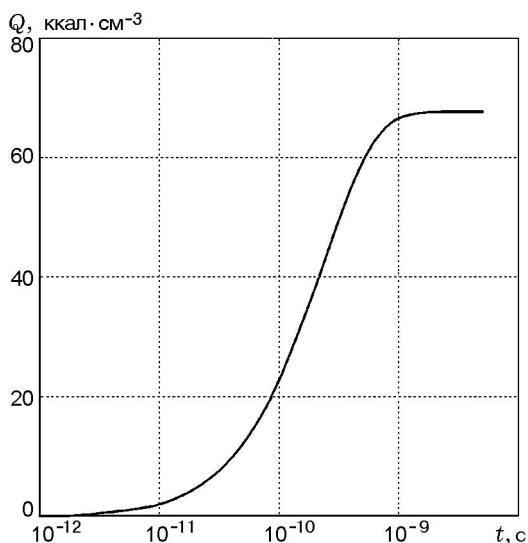


Рис. 2. Кривая тепловыделения при распаде HN_3 при $T = 1500$ К

ции распада при $T > 1000$ К было обнаружено экспериментально при термическом распаде метилнитрата в ударных волнах [28]. Для HN_3 , наоборот, более характерна S-образная форма кривой тепловыделения (см. рис. 2), участок с поглощением тепла становится заметным только при $T > 3300$ К.

Используя полученные зависимости тепловыделения от времени, можно определить константу скорости реакции псевдопервого порядка, контролирующую скорость тепловыделения, по формуле $k = \ln 2 / \tau_{1/2}$ [с^{-1}], где $\tau_{1/2}$ — время выделения половины теплоты разложения. Константы скорости реакции псевдопервого порядка переводились в константы скорости второго порядка делением на концентрацию второго реагента, что позволило сравнивать их с константами скоростей исходных элементарных реакций. Результаты расчетов представлены на рис. 3, 4, на которых для сравнения приведены кинетические данные для реакций распада CH_3NO_2 и HN_3 , а также для двух вторичных реакций рекомбинаций, константы скоростей которых наиболее близки к константам скорости реакции, определяющей тепловыделение.

Сравнение констант скоростей тепловыделения CH_3NO_2 и HN_3 в аррениусовских координатах показывает, что распад обоих представителей двух типов ЭМ протекает аналогично: в области низких температур тепловыделение определяется скоростью первичной эндотермической реакции разложения, а в области высоких температур скорость реакции тепловыделения контролируется вторичными реакциями-рекомбинациями. Отличия заключаются лишь в том, что для нитросоединения этот переход начинается при $T = 1400$ К, в то время как для HN_3 — только при $T = 3300$ К.

Очевидно, что для других нитросоединений, имеющих иные кинетические параметры распада, конкретное значение температуры перехода изменится, однако, поскольку кинетические параметры разложения внутри одного класса обычно различаются незначительно, можно ожидать, что температура перехода также изменится незначительно. Подтверждением этому может служить уже упоминавшееся экспериментально обнаруженное заметное отставание вторичных реакций с выделением тепла от первичной реакции распада при $T > 1000$ К в случае термического распада метилнитрата в ударных волнах [28].

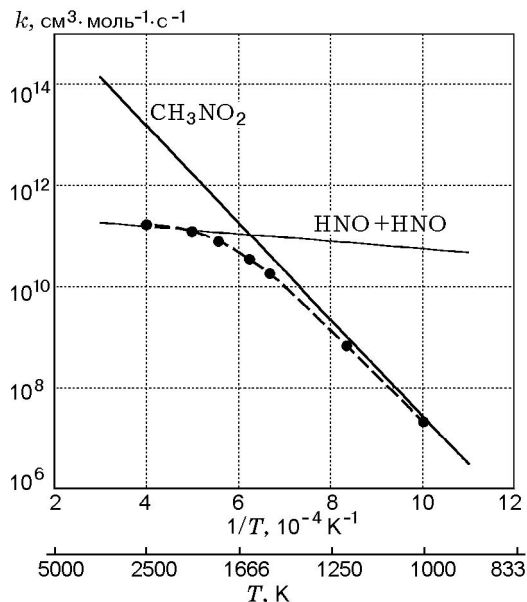


Рис. 3. Температурная зависимость констант скорости тепловыделения при распаде CH_3NO_2 (точки):

сплошные линии — кинетические данные элементарных реакций распада CH_3NO_2 и взаимодействия продуктов распада

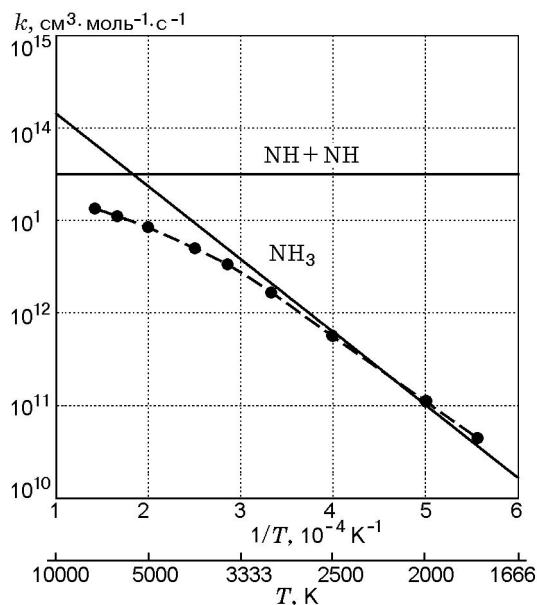


Рис. 4. Зависимость констант скорости тепловыделения от температуры при распаде NH_3 (точки):

сплошные линии — кинетические данные элементарных реакций распада NH_3 и взаимодействия продуктов распада

Температура горения одного из самых энергоемких эндотермических соединений HN_3 равна 3300 К, температуры горения большинства исследованных солей HN_3 , органических азидов и тетразолов попадают в интервал $T = 1000 \div 2000$ К. В то же время большинство соединений из класса окислительно-восстановительных систем (нитросоединений) имеют температуры горения, превышающие 1500 К. Таким образом, становится понятно, почему на скорость горения окислительно-восстановительных систем могут оказывать влияние кинетические параметры вторичных реакций-рекомбинаций, в то время как в случае горения эндотермических соединений только кинетика реакций распада играет определяющую роль.

Важно отметить, что в довольно широком интервале температур (1500 ÷ 2000 К для нитросоединений) скорость тепловыделения начинает зависеть как от кинетики первичного распада, так и от кинетики вторичных реакций, поскольку в указанных областях температур скорости этих реакций становятся сопоставимыми. Энергия активации тепловыделения в этой области температур не соответствует ни энергии активации реакции распада, ни энергии активации вторичных реакций и приблизительно равна среднему значению энергий активаций этих процессов.

СИСТЕМЫ NO_2 С РАЗЛИЧНЫМ ГОРЮЧИМ

Для того чтобы установить природу ведущей реакции тепловыделения в пламенах нитросоединений в работе моделировалось взаимодействие NO_2 , NO и N_2O с различными горючими, такими как CH_2O , CO , H_2 и HCN . Модель включала 26 реагентов (CH_2O , HCO , CO , CO_2 , NO_2 , NO , N_2O , HNO , HONO , N_2 , O_2 , O , H_2 , H_2O , H , OH , HCN , CN , N , HNCO , NCO , C_2N_2 , NCN , NH , NH_2 , HOCN) и 140 реакций, кинетические данные для которых взяты из работ [15, 29–31]. Расчеты проводились с концентрациями, типичными для условий газофазных реакций в пламени ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), однако для удобства анализа величины тепловыделения кривые тепловыделения затем были пересчитаны на концентрацию 1 моль/см³.

$\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$. Типичный профиль концентраций реагирующих частиц и продуктов реакции во времени при $T = 1500$ К представлен на рис. 5. Хорошо видно, что зоны реагирования NO_2 и NO разнесены во времени.

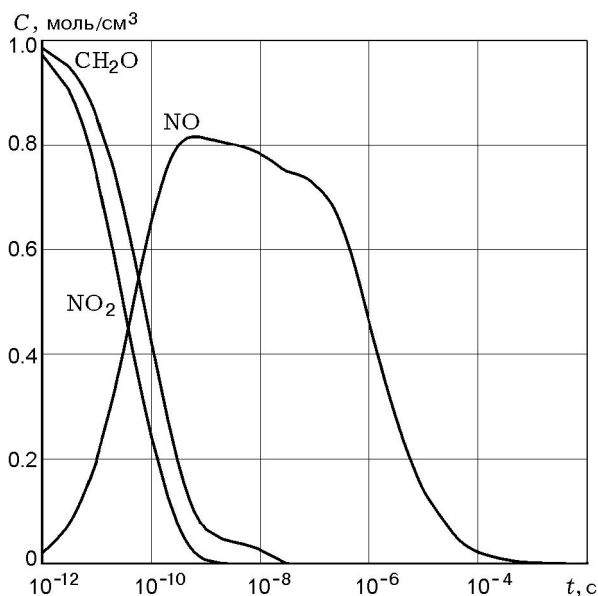


Рис. 5. Изменение во времени концентраций реагирующих и образующихся соединений в системе $\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ при $T = 1500 \text{ K}$

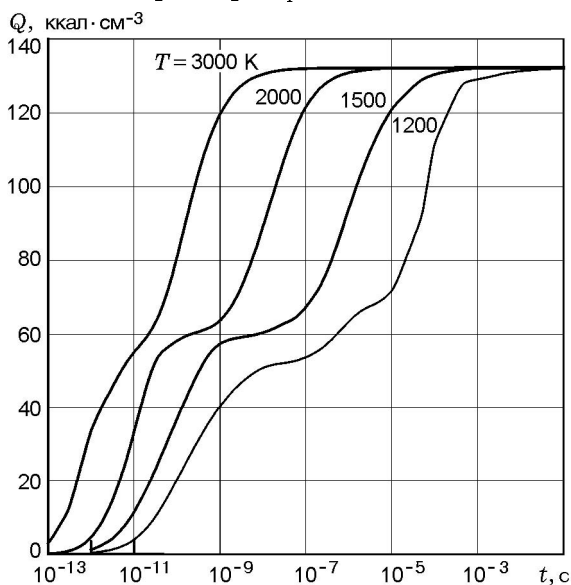


Рис. 6. Изменение во времени тепловыделения в системе $\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ при различных температурах

Кривые тепловыделения в системе $\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ при разных температурах, представленные на рис. 6, показывают, что процесс окисления формальдегида оксидом NO_2 идет в две стадии. Между ними наблюдается участок с очень слабым тепловыделением (аналог темной зоны в горении), который с повышением температуры сокращается, однако даже при $T = 3000 \text{ K}$ две стадии не сливаются в одну.

Данные по составу продуктов на первой

и второй стадиях тепловыделения в системе $\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ позволяют установить последовательность превращений. Так, при $T = 2000 \text{ K}$ в начале «темной зоны» практически весь NO_2 превращается в NO (≈ 0.8 моль), остальной азот находится в молекулах N_2 и N_2O . К этому времени весь формальдегид превращается в CO , CO_2 , H_2 и H_2O . Вторая стадия представляет собой реакцию NO и N_2O с CO и H_2 . При $T < 1500 \text{ K}$ формальдегид исчезает с меньшей скоростью, чем NO_2 , поэтому тепловой эффект первой стадии при этих температурах несколько ниже, чем при высоких (см. рис. 6).

Увеличение доли окислителя в системе путем изменения соотношения между реагентами ($\text{CH}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$) практически не сказывается на первой стадии восстановления NO_2 и приводит лишь к изменению скорости реакции в соответствии с изменением концентрации реагентов (рис. 7).

Однако оказывается, что в случае избытка окислителя окончание первой стадии тепловыделения происходит, когда в системе заканчивается CH_2O , затем наблюдается тепловыделение в результате взаимодействия NO_2 с оксидом углерода и водородом, протекающее в «темной зоне» и, таким образом, приводящее к некоторому вырождению этой зоны, и лишь после этого наступает последняя стадия теп-

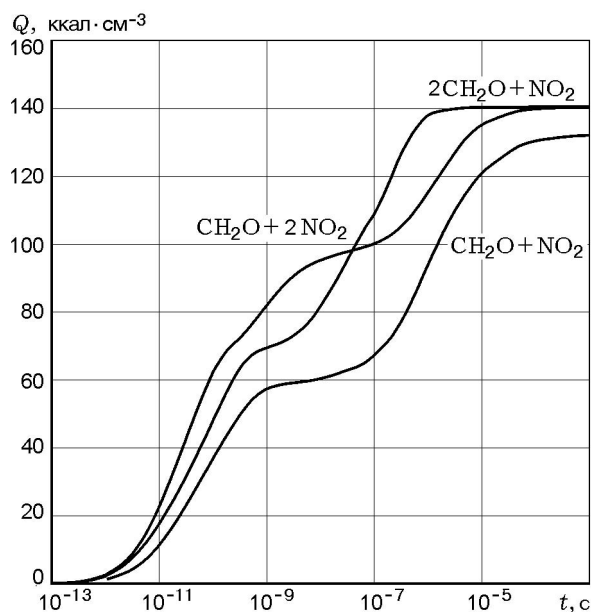


Рис. 7. Зависимость тепловыделения в системе $\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ от времени при различном соотношении окислитель — горючее при $T = 1500 \text{ K}$

ловыделения, обусловленная распадом NO (и N₂O) в отсутствие горючего. Тепловыделение на первой стадии в смеси с избытком окислителя выше, чем в сбалансированной смеси, за счет большей степени окисления CO до CO₂.

Изменение соотношения между реагентами в сторону увеличения доли горючего (2CH₂O + NO₂) также приводит к увеличению тепловыделения на первой стадии по сравнению со сбалансированной смесью за счет большей степени восстановления NO. При этом слегка возрастает и скорость реакции, хотя изменения концентрации окислителя не происходит.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что изменение соотношения окислитель — горючее слабо влияет на кинетические параметры ведущей реакции первой стадии, а вот степень расходования кислорода в этой зоне сильно зависит от соотношения окислитель — горючее.

NO₂ + H₂. В системе NO₂ с водородом (рис. 8) при избытке окислителя (1 : 1) горючее вырабатывается на первой стадии, вторая стадия представляет собой экзотермический распад NO на азот и кислород, причем после первой стадии остается не только NO, но и NO₂, который постепенно превращается в NO в «темной зоне». Тепловыделение в систе-

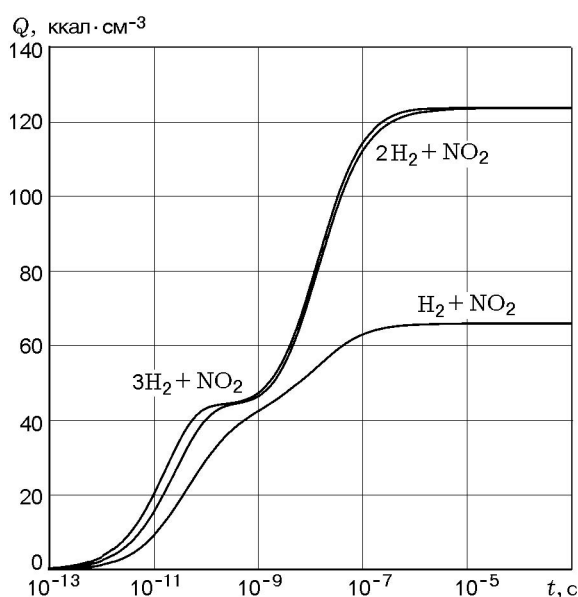


Рис. 8. Зависимость тепловыделения в системе NO₂ + H₂ от времени при различном соотношении окислитель — горючее при T = 2000 K

ме с избытком горючего (1 : 3) практически не отличается от тепловыделения в сбалансированной системе (1 : 2), скорость увеличивается при этом тоже крайне незначительно.

NO₂ + CO, HCN. В безводородной системе NO₂ с оксидом углерода взаимодействие реагентов также протекает в две стадии, однако природа этих стадий зависит от соотношения реагентов: в системах с избытком окислителя (1 : 1) горючее вырабатывается уже на первой стадии, поэтому вторая стадия в этом случае представляет экзотермический распад NO на азот и кислород; в сбалансированной системе (0.5 : 1) тепловыделение происходит за счет двухступенчатого окисления оксида углерода окислителями NO₂ и NO соответственно.

Интерес к реакции NO₂ + HCN связан с тем, что HCN является одним из основных продуктов пиролиза нитраминнов (в первую очередь, таких, как гексоген и октоген) [32, 20] и азидосодержащих полимеров [33]. Впервые высокотемпературные исследования реакции NO₂ + HCN проведены авторами работы [34], которые отслеживали скорость исчезновения NO₂ по поглощению на длине волны 450 нм. Оказалось, что скорость исчезновения NO₂ не зависит от концентрации HCN. Выполненный в [35] анализ структуры пламени NO₂ + HCN подтвердил этот вывод. В работе [36] также изучали термическое окисление HCN диоксидом азота в ударных трубах и установили, что процесс окисления определяется реакцией распада NO₂.

Моделирование системы NO₂ + HCN показало, что тепловыделение в ней, в отличие от смесей с другими горючими, одностадийное (рис. 9) и определяется только выработкой NO₂, при этом HCN расходуется не до конца. Количество тепла, выделившегося в первом пламени в системах NO₂ + HCN и NO₂ + 2HCN одинаковое, что согласуется с выводом работы [34].

Сравнивая кривые тепловыделения для смесей NO₂ с различными горючими при T = 2000 K (см. рис. 9), можно отметить довольно значительное различие скоростей реакций первой стадии в зависимости от природы горючего.

Кинетические параметры тепловыделения в системе NO₂ + горючее. Температурные зависимости констант скорости тепловыделения в исследованных модельных системах представлены на рис. 10. Температурная зависимость

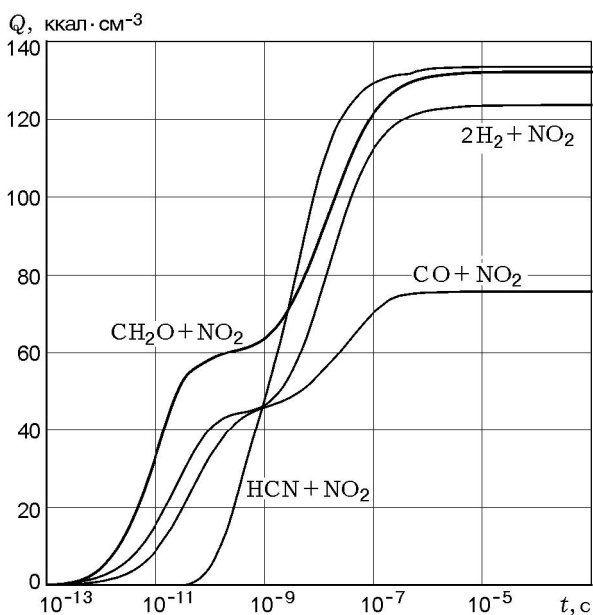


Рис. 9. Сравнение тепловыделения в реакциях NO_2 с CH_2O , H_2 , HCN и CO при $T = 2000 \text{ K}$

тепловыделения в системе $\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ состоит из двух участков. При низких температурах ($1000 \div 1500 \text{ K}$) кинетические данные наиболее быстрой стадии тепловыделения ложатся на прямую, параллельную температурной зависимости элементарной реакции $\text{H}_2\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{HCO} + \text{HONO}$ ($\lg A = 11.5$, $E_a = 12.9 \text{ ккал/моль}$). Превышение констант скорости тепловыделения над константами элементарной реакции при практически одинаковой энергии активации свидетельствует о том, что, хотя эта реакция и является определяющей, значительный вклад в скорость процесса вносят каналы расходования реагентов с такими радикалами, как OH и H . При высоких температурах ($1500 \div 3300 \text{ K}$) кинетическая прямая скорости тепловыделения меняет наклон ($\lg A = 14.5$, $E_a = 29.5 \text{ ккал/моль}$). Это происходит потому, что при высоких температурах скорость распада NO_2 по реакции $\text{NO}_2 + \text{M} = \text{NO} + \text{O} + \text{M}$ ($\lg A = 15.6$, $E_a = 60.1 \text{ ккал/моль}$) начинает превосходить скорость взаимодействия NO_2 с формальдегидом. Как следствие, формальдегид расходуется не в результате реакции с NO_2 , а при реакции с радикалами, образовавшимися при распаде NO_2 .

Важно отметить, что при изменении в данной системе соотношения между реагентами константы скорости тепловыделения изме-

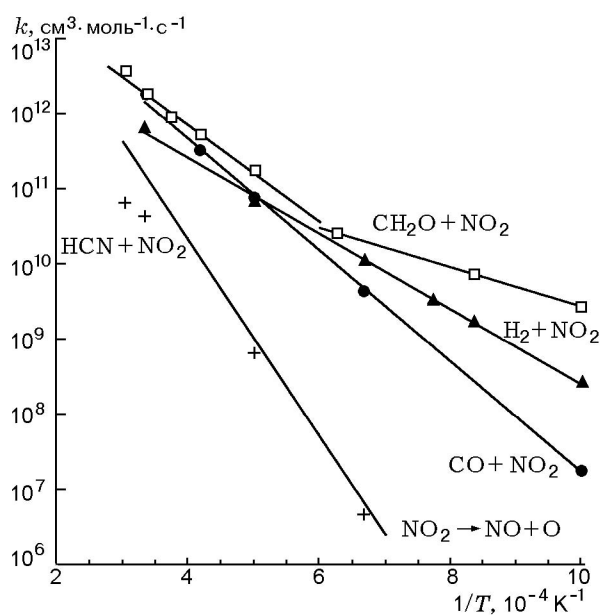


Рис. 10. Зависимость констант скорости тепловыделения от температуры в различных системах NO_2 + горючее

няются очень слабо.

Похожая ситуация реализуется и в случае системы NO_2 с водородом ($\lg A = 13.5$, $E_a = 23.1 \text{ ккал/моль}$): в интервале $T = 1000 \div 2000 \text{ K}$ константы скорости тепловыделения лежат над прямой, описывающей элементарную реакцию $\text{H}_2 + \text{NO}_2 = \text{H} + \text{HONO}$ ($\lg A = 13.4$, $E_a = 28.8 \text{ ккал/моль}$), а в высокотемпературной зоне точки попадают на эту прямую. Интересно отметить, что на значительном интервале температур скорость тепловыделения в системе формальдегид + диоксид азота превышает скорость тепловыделения в реакции водорода с диоксидом азота, хотя в области высоких температур константы скоростей этих двух систем близки.

Кинетика тепловыделения в системе $\text{CO} + \text{NO}_2$ во всем исследованном интервале температур определяется кинетикой реакции $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$ ($\lg A = 14.8$, $E_a = 33.8 \text{ ккал/моль}$), поскольку в отсутствие водорода других быстрых каналов расходования NO_2 нет. Константы скорости тепловыделения в системе $\text{NO}_2 + \text{HCN}$ лежат вблизи прямой, описывающей элементарную реакцию распада NO_2 . Как и в предыдущем случае, изменение соотношения между реагентами не сказывается на константах скорости тепловыделения.

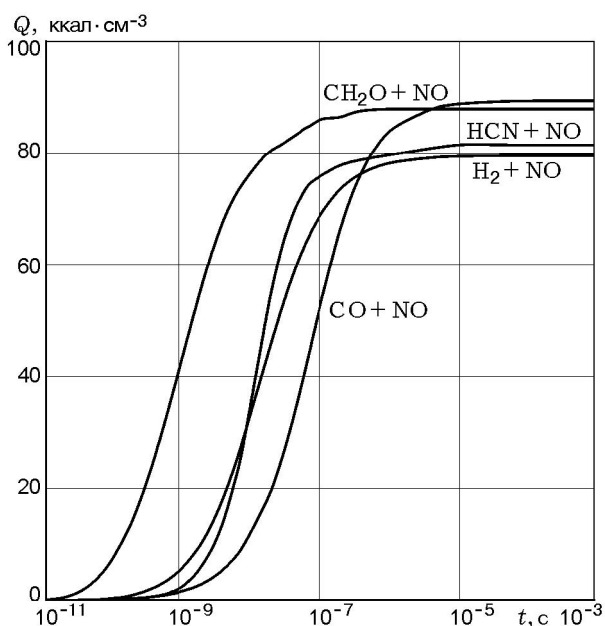


Рис. 11. Сравнение тепловыделения в реакциях NO с CH_2O , H_2 и CO при $T = 2000 \text{ K}$

Таким образом, энергия активации реакции тепловыделения, обусловленной взаимодействием NO_2 с углеводородным горючим, типичным для первого пламени нитросоединений, согласно проведенным расчетам при $T > 1500 \text{ K}$ лежит в интервале $29 \div 33 \text{ ккал/моль}$. Полученные значения близки к энергии активации ведущей реакции горения (28 ккал/моль) серии ароматических нитросоединений при давлении 30 МПа , ранее экспериментально полученной в работе [4]. Скорость тепловыделения в первом пламени энергетических материалов, при пиролизе которых образуются соединения, близкие по природе к HCN, может определяться реакцией распада NO_2 с энергией активации 60.1 ккал/моль .

СИСТЕМЫ NO С РАЗЛИЧНЫМИ ГОРЮЧИМИ

$\text{NO} + \text{CH}_2\text{O}$, H_2 . Реакции оксида азота с формальдегидом и водородом идут в одну стадию. Как видно из рис. 11, скорость тепловыделения в системе оксида азота с формальдегидом, как и в случае с диоксидом азота, превышает скорость реакции с водородом.

$\text{NO} + \text{CO}$, HCN. Замена горючего на CO приводит к тому, что скорость процесса становится еще меньше. В отличие от системы с диоксидом азота смесь $\text{NO} + \text{HCN}$ по скорости превосходит смеси с CO и H_2 .

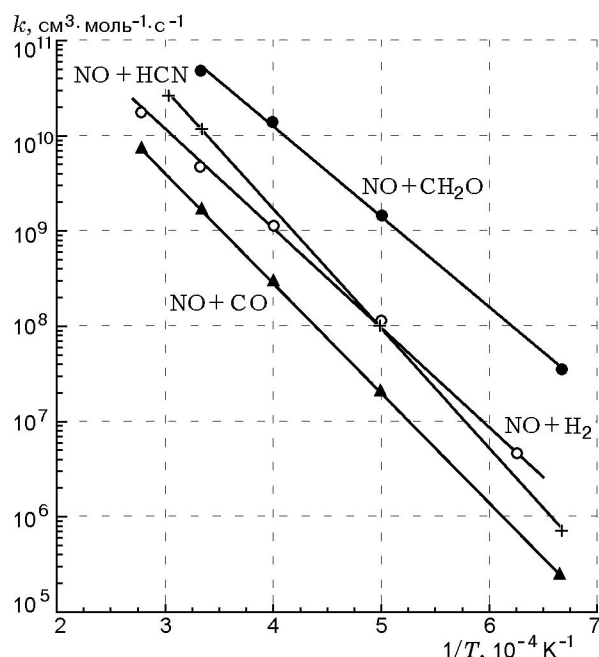


Рис. 12. Зависимость констант скорости тепловыделения от температуры в различных системах $\text{NO} + \text{горючее}$

Кинетические параметры тепловыделения в системе $\text{NO} + \text{горючее}$. Зависимости констант скорости тепловыделения от температуры в исследованных модельных системах представлены на рис. 12. Все зависимости имеют высокие энергии активации — $43.4 \div 57.4 \text{ ккал/моль}$. Наиболее высокая энергия активации (57.4 ккал/моль) наблюдается в системе $\text{NO} + \text{HCN}$, хотя самой «медленной» в исследованном интервале температур является смесь $\text{NO} + \text{CO}$ ($\lg A = 13.1$, $E_a = 52.7 \text{ ккал/моль}$). Кинетика тепловыделения в системе $\text{NO} + \text{H}_2$ близка к кинетике системы $\text{NO} + \text{HCN}$. Тепловыделение в этих трех смесях в основном определяется кинетическими параметрами распада NO, горючее окисляется продуктами его распада. В системе NO с формальдегидом более высокие скорости реакций. Это обусловлено тем, что основной, определяющей процесс тепловыделения является реакция $\text{NO} + \text{CH}_2\text{O}$ ($\lg A = 13$, $E_a = 40.7 \text{ ккал/моль}$).

Общепринято, что второе пламя нитросоединений обусловлено восстановлением NO и N_2O , следовательно, согласно проведенным расчетам энергия активации ведущего тепловыделяющего процесса, протекающего в этом пламени, лежит в интервале $43 \div 58 \text{ ккал/моль}$. Известно, что близкие значения получают при

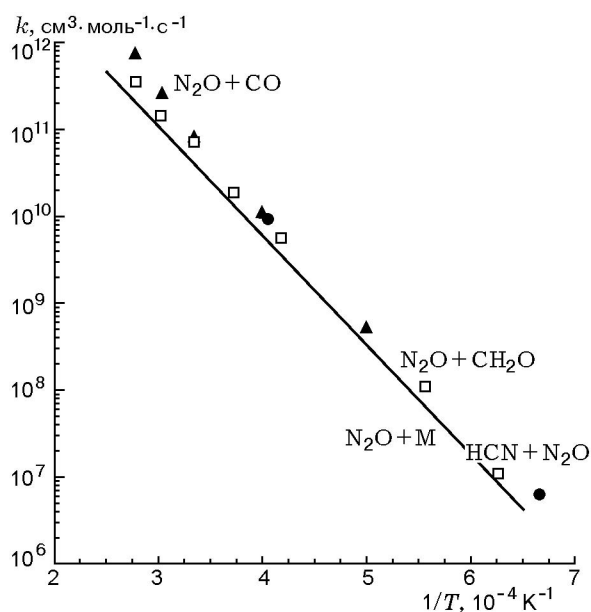


Рис. 13. Зависимость констант скорости тепловыделения от температуры в различных системах N_2O + горючее

расчете температурной зависимости времени задержки появления второго пламени. Так, в работе [37] на основании расчетов по задержке воспламенения второго пламени в баллистических порохах было показано, что процессы во втором пламени характеризуются формальной энергией активации 50 ккал/моль. Аналогичные расчеты дали энергию активации 58 ккал/моль для второго пламени нитроформата гидразина [38].

Важно отметить, что природа горючего оказывает влияние на кинетические параметры ведущего процесса во втором пламени.

СИСТЕМЫ N_2O С РАЗЛИЧНЫМ ГОРЮЧИМ

$N_2O + CH_2O$, H_2 , CO , HCN . Профиль тепловыделения в системе N_2O + горючее одностадийный, природа горючего практически не влияет на скорость тепловыделения.

Кинетические параметры тепловыделения в системе N_2O + горючее. Температурные зависимости констант скоростей тепловыделения в исследованных модельных системах на основе N_2O представлены на рис. 13. Константы скоростей тепловыделения для различных систем N_2O + горючее группируются возле зависимости константы скорости реакции распада N_2O ($\lg A = 14.8$, $E_a = 57.6$ ккал/моль). Как уже от-

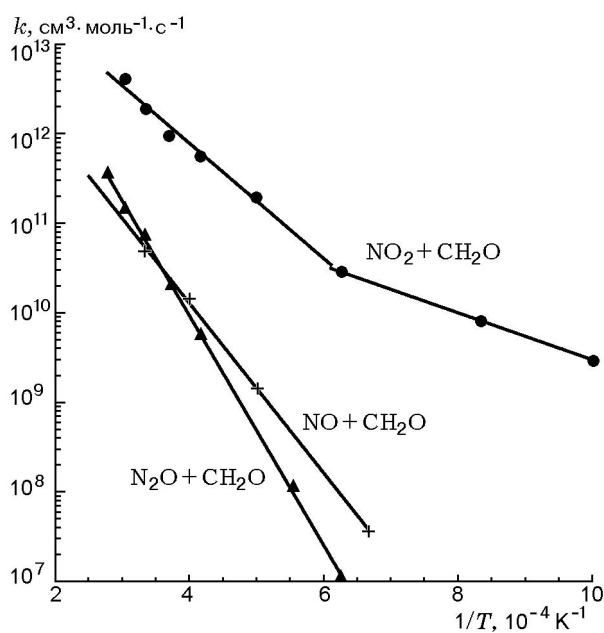


Рис. 14. Зависимость констант скорости тепловыделения от температуры в различных системах формальдегид + окислитель

мечалось, природа горючего не оказывает влияния на скорость тепловыделения. Небольшое превышение констант скоростей тепловыделения смесей, по всей видимости, обусловлено вкладом реакции $N_2O + O$.

СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОКСИДОВ АЗОТА

Сравнение приведенных на рис. 14 температурных зависимостей скоростей тепловыделения в системах формальдегид + окислитель демонстрирует, по существу, порядок реакционной способности оксидов азота в реакциях окисления: $NO_2 > NO$, N_2O . Факт этот общеизвестный, и именно различающаяся реакционная способность оксидов азота служит причиной появления двух пламен при горении нитро соединений. Однако существуют экспериментальные данные по горению оксидов азота с различными газообразными горючими при атмосферном давлении [39, 40], в которых было показано, что смеси с N_2O горят быстрее других. При этом расчетная температура пламени стехиометрической смеси $N_2O + H_2$ (2960 K) даже несколько ниже, чем температура пламени смеси $NO_2 + H_2$ (3030 K), что, казалось бы, подчеркивает большую реакционную способность именно N_2O , а не NO_2 . На этом факте

было основано объяснение более высоких скоростей горения нитраминоов по сравнению с соединениями C—NO₂ в работе [41].

Однако противоречие между расчетными и экспериментальными данными лишь кажущееся: причиной меньших скоростей горения стехиометрических смесей NO₂ + горючее является не меньшая реакционная способность NO₂, а способность этого оксида азота давать при горении два пламени. Скорость горения смесей на основе NO₂ при невысоких давлениях определяется кинетическими параметрами первого пламени, температура горения которого значительно ниже ($T < 2000$ К), чем адиабатическая температура горения. Поэтому, сравнивая скорости горения стехиометрических смесей N₂O и NO₂ с горючим, мы заведомо «ставим» эти смеси в неравное положение.

ВЫВОДЫ

Расчет скорости тепловыделения на примере нитрометана и азотистоводородной кислоты, представителей двух различных по химической природе классов энергетических материалов, показывает, что для нитросоединения переход от области, в которой тепловыделение определяется скоростью первичной эндотермичной реакции разложения, в область высоких температур, где скорость реакции тепловыделения контролируется вторичными реакциями-рекомбинациями, начинается при $T = 1400$ К. Распад HN₃ протекает аналогично, однако переход начинается только при $T = 3300$ К. Полученный результат позволяет объяснить накопленные экспериментальные данные: становится понятно, почему на скорость горения редокс-систем могут оказывать влияние кинетические параметры вторичных реакций-рекомбинаций, в то время как в случае горения эндотермичных соединений только кинетика реакций распада играет определяющую роль.

Ведущим процессом в первом пламени нитросоединений при $T > 1500$ К является взаимодействие NO₂ с газообразными горючими продуктами распада исходной молекулы, такими как CH₂O, CO, H₂. В случае если горючее очень стабильно и малореакционно, как, например, HCN, ведущим процессом является распад NO₂. В зависимости от типа горючего энергия активации ведущего процесса может лежать в интервале $29 \div 33$ ккал/моль. Важно отметить,

что степень расходования кислорода в первом пламени нитросоединений зависит от соотношения окислитель/горючее.

Энергия активации ведущего тепловыделяющего процесса, протекающего во втором пламени нитросоединений, обусловленном раскислением NO и N₂O, согласно проведенным расчетам лежит в интервале $43 \div 58$ ккал/моль. В большинстве случаев тепловыделение определяется реакцией распада NO, хотя и участие в раскислении NO водородсодержащих радикалов может быть значимо. N₂O является наименее реакционноспособным оксидом азота в пламенах; в системах на его основе природа горючего практически не оказывает влияния на скорость тепловыделения, которая определяется только кинетикой распада N₂O.

При высоких давлениях, когда пламена могут сливаться, кинетические параметры тепловыделения будут определяться реакциями наиболее активного оксида азота NO₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Беляев А. Ф.** О горении взрывчатых веществ // Журн. физ. химии. 1938. Т. 12. С. 93–99.
2. **Зельдович Я. Б.** Теория горения порохов и взрывчатых веществ // ЖЭТФ. 1942. Т. 12, № 11–12. С. 498–524.
3. **Андреев К. К.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
4. **Кондриков Б. Н., Райкова В. М., Самсонов Б. С.** О кинетике реакций горения нитросоединений при высоком давлении // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 1. С. 84–90.
5. **Фогельзанг А. Е., Аджемян В. Я., Светлов Б. С.** О роли реакционной способности окисляющей группы при горении взрывчатых соединений // Материалы III Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М., 1972. С. 63–66.
6. **Fogelzang A. E., Egorshv V. Yu., Sinditskii V. P., Kolesov B. I.** Combustion of ammonium and hydrazine azides // Combust. Flame. 1992. V. 90. P. 289–194.
7. **Sinditskii V. P., Fogelzang A. E., Egorshv V. Yu., et al.** Effect of molecular structure on combustion of polynitrogen energetic materials // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds). (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185). Reston, VA: AIAA, 2000. P. 99–128.
8. **Фогельзанг А. Е., Егоршев В. Ю., Синдицкий В. П., Дутов М. Д.** Влияние строения органических азидов на закономерности

- их горения // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 5. С. 69–76.
9. **Fogelzang A. E., Egorshv V. Yu., Sinditskii V. P.** Influence of chemical nature of substituent on the burning rate of 5-substituent tetrazoles // Proc. 17th Intern. Pyrotechnic Seminar Combined with 2nd Beijing Intern. Symp. on Pyrotechnics and Explosives. Oct. 28–31, 1991. Beijing, China, 1991. V. 2. P. 618–623.
 10. **Fogelzang A. E., Egorshv V. Yu., Sinditskii V. P., Dutov M. D.** Combustion of nitroderivatives of azidobenzenes and benzofuroxans // Combust. Flame. 1991. V. 87. P. 123–135.
 11. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В.** Исследование горения энергоемких циклических нитраминов // Журн. хим. физики. 2003. Т. 22, № 4. С. 53–60.
 12. **Хайкин Б. И., Филоненко А. К., Худяев С. И.** Распространение пламени при протекании в газе двух последовательных реакций // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 4. С. 591–599.
 13. **Струнин В. А., Манелис Г. Б.** Закономерности изменения характеристик горения для конкурирующих реакций // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 2. С. 89–94.
 14. **Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
 15. **Химия горения** / Под ред. У. Гардинера-мл. М.: Мир, 1988.
 16. **Yetter R. A., Dryer F. L., Allen M. T., Gatto J. L.** Development of gas-phase reaction mechanisms for nitramine combustion // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11, N 4. P. 683–697.
 17. **Miller S. M., Anderson W. A.** Energetic material combustion modeling with elementary gas-phase reactions: A practical approach // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds). (Progress in Astronautics and Aeronautics: V. 185). Reston, VA: AIAA, 2000. P. 501–531.
 18. **Liau Y. C., Yang V., Thynell S. T.** Modeling of RDX/GAP propellant combustion with detailed chemical kinetics // Ibid. P. 477–500.
 19. **Melius C. F.** The gas-phase flame chemistry of nitramine combustion // Proc. 25th JANNAF Combustion Meeting. 1988. V. II. P. 155–162.
 20. **Melius C. F.** Thermochemical modeling II. Application to ignition and combustion of energetic materials // Chemistry and Physics of Energetic Materials / S. N. Bulusu (Ed.). Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1990. P. 51–78.
 21. **Coffee T. P., Kotlar A. J., Miller M. S.** The overall reaction concept in premixed, laminar, steady-state flames. I. Stoichiometries // Combust. Flame. 1983. V. 54, N 1–3. P. 155–169.
 22. **Coffee T. P., Kotlar A. J., Miller M. S.** The overall reaction concept in premixed, laminar, steady-state flames. II. Initial temperature and pressure // Combust. Flame. 1984. V. 58, N 1. P. 59–67.
 23. **Ермолин Н. Е.** Кинетические параметры формальных газофазных реакций для топлив на основе ПХА и полибутадиенового каучука // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 4. С. 97–104.
 24. **Melius C. F.** Thermochemistry and reaction mechanism of nitromethane ignition // J. Physique IV. 1995. V. 5. P. C4-535–C4-551.
 25. **Заслонко И. С., Когарко С. М., Можухин Е. В.** Механизм термического распада азотистоводородной кислоты // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 829–835.
 26. **Kajimoto O., Yamamoto T., Fueno T.** Kinetic studies of the thermal decomposition of hydrazoic acid in shock waves // Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 429–435.
 27. **Gear C. W.** Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. Englewood Cliff, New York: Prentice Hall, 1969.
 28. **Заслонко И. С., Смирнов В. Н., Тереза А. М., Цыганов С. А.** Кинетика тепловыделения при термическом распаде нитратов в ударных волнах // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 2. С. 137–141.
 29. **Melius C. F.** A shock tube study of the $\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2$ reaction at high temperatures // Intern. J. Chem. Kinetics. 1990. V. 22. P. 455–482.
 30. **Miller J. A., Bowman C. T.** Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // Prog. Energy Combust. Sci. 1989. V. 15. P. 287–338.
 31. **Tsang W., Herron J. T.** Chemical kinetic data base for propellant combustion. I. Reactions involving NO, NO_2 , HNO, HNO_2 , HCN and N_2O // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. P. 609–663.
 32. **Oyumi Y., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 3. A high-rate, in situ FTIR study of the thermolysis of HMX and RDX with pressure and temperature as variable // Combust. Flame. 1985. V. 62. P. 213–224.
 33. **Chen J. K., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 54. Kinetics and near-surface products of AMMO, BAMO and GAP in simulated combustion // Combust. Flame. 1991. V. 87. P. 157–168.
 34. **Fifer R. A., Holmes H. E.** Kinetics of the $\text{HCN} + \text{NO}_2$ reaction behind shock waves // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 2935.
 35. **Thorne L. R., Melius C. F.** The Structure of hydrogen cyanide-nitrogen dioxide premixed flames // Proc. 23rd Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1990. P. 397.
 36. **Thaxton A. G., Lin M. C., Lin Chin-Yu, Melius C. F.** Thermal oxidation of HCN by NO_2 at high temperatures // Proc. 21st Intern. Symp. on Shock Waves, Great Keppel Island, Australia, 1997, July 20–25. Paper 8880. P. 1–5.

37. **Зенин А. А.** Исследования температурного распределения при горении конденсированных взрывчатых веществ // Дис. ... канд. физ.-мат. наук / ИХФ РАН. М., 1962.
38. **Sinditskii V. P., Serushkin V. V., Filatov S. A., Egorshv V. Yu.** Flame structure of hydrazinium nitroformate // Combustion of Energetic Materials / K. K. Kuo, L. T. DeLuca (Eds). New York: Begell House Inc., 2002. P. 576–586.
39. **Parker W. G., Wolfhard H. G.** Some characteristics of flames supported by NO and NO₂ // Proc. 4th Symp. Intern. on Combustion, Baltimore. 1953. P. 420–426.
40. **Branch M. C., Cor J. J.** Structure and chemical kinetics of flames supported by nitrogen oxides // Pure Appl. Chem. 1993. V. 86, N 2. P. 277–283.
41. **Фогельзанг А. Е., Светлов Б. С., Аджемян В. Я. и др.** О горении нитро- и нитрозоаминов // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216, № 3. С. 603–606.

*Поступила в редакцию 21/XII 2005 г.,
в окончательном варианте — 21/VII 2006 г.*