

О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ ГОРЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Б. Н. Кондриков, В. М. Райкова, Б. С. Самсонов

(Москва)

К нитросоединениям относятся органические вещества, содержащие группу NO_2 . Различают О-нитросоединения или нитроэфиры ($\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2$), N-нитросоединения или нитрамины ($\text{C}-\text{N}-\text{NO}_2$) и С-нитросоединения, или просто нитросоединения ($\text{C}-\text{N}-\text{NO}_2$). Способ присоединения нитрогруппы существенно влияет на стойкость нитросоединений. Скорость распада нитроэфиров обычно гораздо выше, чем нитраминов и тем более — С-нитросоединений. При 120°C скорость распада нитрогликоля, например, почти в 100 тысяч раз выше, чем тротила [1]. Нитроэфиры более чувствительны и опасны в обращении, чем близкие к ним по теплоте взрыва С-нитросоединения, выше и склонность их к самовозгоранию.

Промышленное применение нитросоединений в качестве ВВ, компонентов порохов, ТРП и жидких ракетных топлив основано на способности их к горению в результате распада молекулы с образованием продуктов окисления горючей ее части кислородом нитрогруппы. Вопрос о кинетике реакций горения представляет значительный интерес. А. Ф. Беляев в работе [2], заложившей основы теории горения ВВ, по величине скорости горения и зависимости ее от начальной температуры (при атмосферном давлении) рассчитал энергию активации ведущей стадии горения нитрогликоля. Она оказалась равной 31—32 ккал/моль, что близко к величине, получаемой из данных по кинетике низкотемпературного распада. В дальнейшем [3] А. Ф. Беляев применил аналогичный подход к горению бездымного пороха при низком давлении. В отличие от нитрогликоля предполагалось, что ведущая стадия идет в конденсированной фазе, но энергия активации вновь оказалась равной величине, полученной при изучении медленного термического распада.

К. К. Андреев и М. С. Плясунов [4] рассчитывали скорости горения гексагена, тетрила и тэна при давлении до 50 ат, полагая, что ведущая реакция идет в конденсированной фазе. Кинетические константы были приняты такими же, как при термическом распаде. Результаты расчета удовлетворительно согласовывались с опытом [1, 4]. Аналогичный результат в случае тетрила получили А. Д. Марголин и А. Е. Фогельзанг [5].

При горении поливинилнитрата до 100 ат ведущая стадия, как показано в [6], находится в дымогазовой зоне. Кинетика и этой реакции не отличается от кинетики медленного термического распада. Это реакция первого порядка, с энергией активации 37 ккал/моль.

В последние годы получены новые данные по горению нескольких десятков нитросоединений при высоком давлении — до 400 [7, 8], 1000 [9] и даже 5000 [10] ат. Зависимости скорости горения от давления по этим работам даны на рис. 1—3 и в табл. 1. Средний разброс результатов (см. рис. 1) обычно находится в пределах 5%. Во всех случаях зависимость скорости горения от давления в значительных интервалах изменения последнего можно выразить в виде $u_m = Bp^\gamma$.

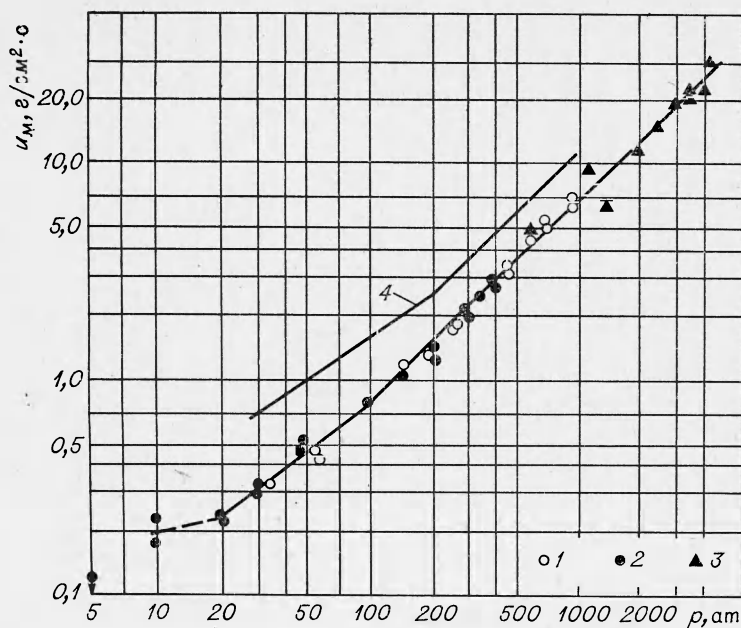


Рис. 1. Зависимость скорости горения тротила от давления.
1 — [9]; 2 — [7]; 3 — [10]; 4 — тетрил [9].

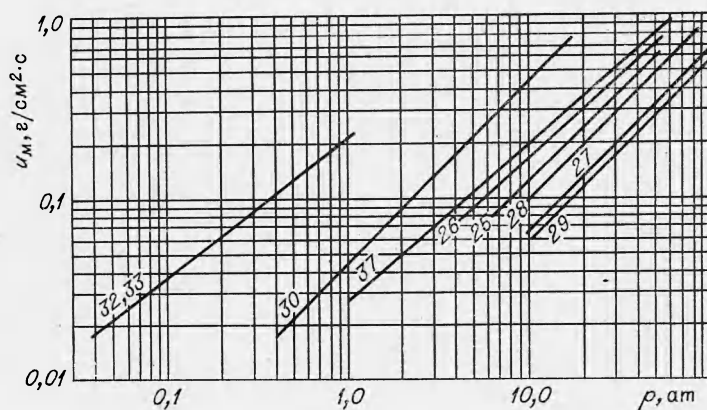


Рис. 2. Зависимость скорости горения нитроэфиров от давления. Числа при кривых — номер ВВ по табл. 1.

Жидкие нитроэфиры (см. рис. 2) показаны на участке устойчивого горения, до наступления автотурбулизации. Для многих из них, а также для тэна $\nu=1$.

В случае ароматических нитросоединений (см. рис. 3) вблизи 100 ат нередко наблюдается четкое, хотя и несильное изменение наклона прямой. Такая же картина, известная для бездымных порохов [11], получена и для нитроклетчатки. В этом случае для многих веществ при высоком (сотни и тысячи атмосфер) давлении $\nu=1$.

Есть основания полагать, что при высоком давлении процесс горения протекает проще, чем при атмосферном и умеренно повышенном. Двухпламенное горение, обычно наблюдаемое при умеренном давлении, сменяется однопламенным; исчезают отмечавшиеся для ряда ВВ при умеренном давлении пульсации свечения [7]; состав продуктов горения

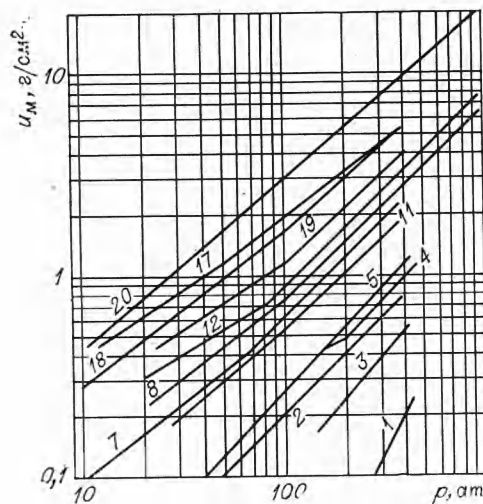


Рис. 3. Зависимость скорости горения ароматических нитросоединений и гексагена от давления. Числа при кривых — номер ВВ по табл. 1.

гомогенной зоной реакции в газовой фазе, температура которой близка к расчетной температуре пламени. Такой процесс описывается теорией Я. Б. Зельдовича — Д. А. Франк-Каменецкого в ее исходной форме [12], и из зависимости скорости горения от температуры пламени могут быть получены эффективные кинетические характеристики ведущей реакции.

В частности, для веществ, у которых величина $\nu=1$, можно полагать порядок реакции равным двум. По-видимому, это — реакция окисления.

Для реакции второго порядка из теории [12] следует:

$$Y = u_m \sqrt{(T_f - T_0)^3 / T_f^4} = 2ap \sqrt{R\lambda Mz / c_p E^3} e^{-E/2RT_f}, \quad (1)$$

где u_m — массовая скорость горения; T_f — температура пламени; T_0 — начальная температура; p — давление; a — объемная доля основных реагентов в смеси газов; λ и c_p — коэффициенты теплопроводности и теплоемкости; M — молекулярный вес; E и z — энергия активации и предэкспоненциальный член в уравнении Аррениуса.

При постоянном давлении логарифм скорости (умноженной на относительно слабо меняющуюся величину $\sim T_f^{-1/2}$) — есть линейная функция обратной температуры пламени.

Температуру пламени рассчитывали на ЭВМ в предположении о существовании термодинамического равновесия в продуктах горения (см. табл. 1). Для нескольких веществ температура и состав продуктов были рассчитаны по методике [13]. Теплоты образования, взятые в этом случае из [13], несколько отличались от принятых при машинном счете. Результаты расчета по обоим методам сопоставлены в табл. 2. Состав основных продуктов почти не различается. Разница, превышающая 2% абс., наблюдается только для динитротолуола и тротила. Рассчитанные температуры горения отличаются всего на 30—70°. Для динитробензола эти температуры практически совпадают.

На рис. 4 приведена зависимость скорости от обратной температуры горения для ВВ, величина ν которых при высоком давлении близка к единице ($0,9 < \nu < 1,1$). Для сравнения приведен гексоген. Скорость

отвечает термодинамическому равновесию, а температура пламени — расчетной температуре горения (при атмосферном давлении реакция идет не до конца, состав продуктов более сложен, температура составляет нередко лишь около половины от теоретической); наконец, с повышением давления до критического (для органических соединений небольшого молекулярного веса — до нескольких десятков атмосфер) температура поверхности к-фазы стабилизируется (перестает расти с давлением), а это способствует переходу тепловыделения в газовую фазу.

Предположим, что при высоком давлении скорость горения большинства рассматриваемых нитросоединений определяется

Таблица 1

Данные по горению нитросоединений

№ пп	Вещество	$T_f, ^\circ\text{K}$ ($p=300$ ат)	$\frac{u}{M},$ $\frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$ (300 ат)	v	$B \cdot 10^3,$ $\frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ат}}$	Интервал давлений, ат	Источник
1	2	3	4	5	6	7	8
1	<i>m</i> -Мононитротолуол	1424	0,11	1,901	0,00225	250—400	[7]
2	1,5-Динитронафталин	1705	0,60	0,98	2,26	50—400	[7]
3	Динитродифенил	—	0,37	1,14	0,56	150—400	[7]
4	2,4-Динитротолуол	1679	0,72	1,05	2,06	30—150	
				1,05	1,81	200—400	[7]
5	<i>m</i> -Динитробензол	1918	0,82	1,05	2,06	50—400	[7]
6	2,4-Динитрорезорцин	1538(?)	1,4	0,90	8,3	100—400	[7]
7	Тринитро- <i>m</i> -ксилол	1864	1,8	0,756	17,6	10—70	
				0,97	7,1	70—400	[7]
8	Тринитротолуол	2402	2,1	0,77	21,9	20—100	[7, 9,]
				0,95	9,4	100—4500	[10]
9	Тринитробензол	2368	2,1	0,77	21,9	20—100	
				0,95	9,4	100—400	[7]
10	Тринитроанилин	2102	1,45	0,608	31,6	20—100	[7]
				0,94	6,9	100—400	[7]
11	Тринитробензольная кислота	2131	1,45	0,795	13,4	30—100	[7]
				0,94	6,9	100—400	
12	Тринитрофенол	2504	2,6	0,668	38,3	20—80	
				0,95	11,5	80—900	[7, 9]
13	Тринитрорезорцин	2533	3,6	1,65	0,30	120—400	[7]
14	Тринитрофлороглюцин	3340	7,1	1,68	0,55	100—250	[7]
15	Тринитрохлорбензол	2807	2,1	0,92	11,1	150—400	[7]
16	Тетрил	2784	3,5	0,70	61	50—250	
				1,00	11,5	250—950	[9]
17	Гексанитродифенил	2600	4,5	0,668	86,0	10—50	
				0,75	63,0	50—400	
18	Гексанитродифенилсульфид	2368	4,3	0,71	60,0	10—100	
				0,90	25,6	100—400	[7]
19	Гексил	2441	3,2	0,65	58	25—100	
				0,94	15,2	100—400	[7]
20	Гексаген	3375	7,6	0,835	65,7	1—1000	[9]
21	Метилнитрат	3371	—	1,00	140	0,5—1,8	[1]
22	Этилнитрат	1906	1,2	0,905	12,4	9—30	[8]
				0,66	28,3	30—80	[8, 16]
23	2-Гидроксиэтилнитрат	2119	2,0(?)	0,914	10,7	15—100	[17]
24	Динитрат глицерина	3169	—	1,00	13,0	30—40	[18]
25	Динитрат 1,2-пропандиола	2879	3,6	1,00	12,0	10—60	[8]
26	Динитрат 1,3-пропандиола	2938	4,4	1,00	14,7	10—50	[8]
27	Динитрат 1,3-бутандиола	2290	1,9	1,00	6,4	10—110	[8]
28	Динитрат 1,4-бутандиола	2290	3,0	1,00	10,0	10—80	[8, 16]
29	Динитрат 2,3-бутандиола	2290	1,7	1,00	5,7	10—100	[8, 16]
30	Нитроглицоль	3417	—	1,00	44,0	1—18	
				0,89	45,0	0,4—1	[1]
31	Нитроглицоль, желатинизированный 3% коллоксилина	3467	7,2	0,89	45,0	1—100	[18]
32	Нитроглицерин	3415	—	0,756	215,0	0,04—1,0	[1]
33	Нитроглицерин, желатинизированный 5% коллоксилина	3473	16,1	0,756	215,0	5—400	[18]
34	Эритриттетранитрат	3419	18	0,68	363,0	250—350	[8]
35	Маннитгексанитрат	3463	25	1,15	35,0	250—350	[8]

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
36	Тэн	3473	5,8	1,00	19,3	20—1000	[9,10]
37	Диэтилегликольдинитрат	2821	3,8	0,865	27,0	1—60	[1]
38	Карбоксиметилнитрат	—	3,3	1,32	1,76	70—300	[8]
39	Карбоксиметилнитрат калие- вая соль	—	3,05	0,79	33,7	30—300	[8]
40	Карбоксиметилнитрат свин- цовая соль	—	9,1	0,79	101,0	70—300	[8]
41	Дина	3080	2,1	0,70	39,0	20—120	[9]

взята при давлении 300 ат, которое для всех веществ выше точки пере-
лома на зависимости $u_m(p)$ и при этом давлении имеются результаты
измерений для большинства веществ. Для жидких ВВ, горевших при
300 ат в турбулентном режиме, скорость получена экстраполяцией
участка прямой, отвечающего устойчивому горению (в табл. 1 эти вели-
чины приведены в скобках).

Из рис. 4 следует, что скорость горения нитросоединений сущест-
венно растет по мере повышения температуры пламени. Однозначного
влияния химического строения нитросоединения не обнаруживается:
нитрозфиры №№ 27 и 29, 25 и 35, 34 и 30 (см. табл. 1) горят со скоро-
стью, близкой к скорости горения С- и N-нитросоединений с такой же
температурой пламени (соответственно, №№ 9, 16 и 14). Не наблюдает-
ся также прямой связи между скоростью горения при высоком давлении
и кинетикой медленного термического распада: тринитробензол
(№ 9) — одно из самых термостойких ВВ, скорость распада динитра-
тов 1,3- и 2,3-бутандиолов столь же высока, как и других полинитроэфир-
ов [1]. Скорости их горения практически одинаковы. Видимо, опреде-
ляющая реакция идет не в самом веществе, а в смеси продуктов, полу-
чающихся при его первичном превращении. Как показывает опыт [1,15],
продукты первичного пламени О-, С-, N-нитросоединений при атмосфер-
ном давлении одни и те же — NO, CO, CO₂, H₂, H₂O. В самом первич-
ном пламени может присутствовать также NO₂ [16].

Таблица 2

Температура и состав продуктов горения нитросоединений
(первые цифры — расчет на ЭВМ, вторые — расчет по [13])

Вещество	Формула	ΔH_f , ккал/кг	T, °K	Газообразные продукты горения в % по объему								C_{TB} , кг/кг ВВ
				H ₂	H ₂ O	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ N	HCl	
Динитробен- зол	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	-32,5	1918	26,09	0,73	14,42	56,92	0,37	1,05	0,33	—	0
		-51,2	1922	27,90	1,12	14,50	54,20	0,34	—	—	—	0,150
Тринитробен- зол	C ₆ H ₃ N ₃ O ₆	-43,6	2368	16,09	0,30	16,54	66,29	0,21	0,04	0,43	—	0
		-23,5	2335	16,65	0,03	16,70	66,50	0,08	—	—	—	0,0006
Тринитроани- лин	C ₆ H ₄ N ₄ O ₆	-75,4	2102	19,08	0,41	19,96	59,60	0,26	0,21	0,42	—	9
		-57,1	2032	19,8	0,31	20,1	60,00	0,10	—	—	—	0,0021
Тринитрогто- луол	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	-62,5	2042	23,38	0,40	14,91	59,90	0,21	0,57	0,53	—	0,0498
		-44,5	1985	23,25	7,22	16,04	50,00	3,48	—	—	—	0,106
2,4-Динитро- толуол	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	-85,1	1679	30,95	2,34	13,26	48,86	1,10	3,3	0,12	—	0,1979
		-55,0	1590	35,30	4,72	13,34	44,70	1,95	—	—	—	0,231
Тринитрохлор- бензол	C ₆ H ₂ N ₃ O ₆ Cl	+22,2	2807	5,34	0,10	16,56	68,30	0,17	—	0,25	10,66*	0
		+36,4	2757	5,56	0,04	16,67	66,67	0,07	—	—	11,1	0,0005

* +0,16 Cl₂.

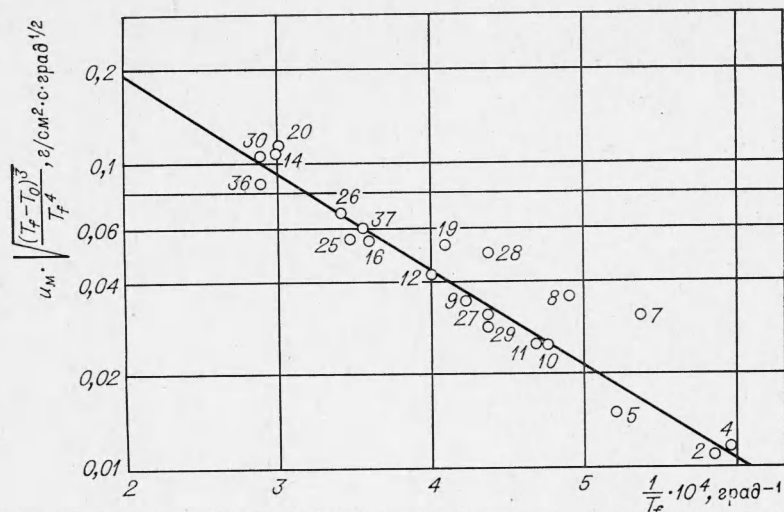


Рис. 4. Зависимость скорости горения нитросоединений при 300 ат от температуры пламени. Числа около точек — номер ВВ по табл. 1.

На рис. 4 точки для четырех ВВ лежат выше остальных. Это производные метил- и диметилбензола — тринитротолуол (№ 8) и тринитро-*м*-ксилол (№ 9); динитрат 1,4-бутандиола (№ 28) (при его распаде образуется этилен [16]) и гексанитродифениламин (№ 19) (повышенная скорость горения дифенильных нитросоединений отмечалась в [7]). Если исключить из рассмотрения эти вещества и провести прямую по оставшимся шестнадцати точкам, получим зависимость скорости горения от температуры в виде¹:

$$\lg Y = -0,152 - 0,305 \frac{10^4}{T_f} \quad (2)$$

или

$$u_m = 0,705 \frac{T_f^2}{(T_f - T_0)^{3/2}} e^{-\frac{27900}{2RT_f}}.$$

Величину предэкспонента рассчитаем, приняв $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ кал/(см · с · град), $c_p = 0,4$ кал/(г · град), $M = 30$ г/моль, $a = 0,3$ (содержание NO и CO в продуктах горения восьми нитросоединений при атмосферном давлении [15]). Получим $z = 10^{10,3}$ л/(моль · с) — обычная для бимолекулярных реакций величина. Энергия активации $E = 28$ ккал/моль близка к величине, полученной для окисления CO двуокисью азота [14], где $E = 27,8$ ккал/моль. (Правда, предэкспонент последней реакции гораздо меньше: $z = 10^{8,68}$ л/(моль · с).)

Вещества, содержащие хлор и серу — тринитрохлорбензол и гексанитродифенилсульфид — в расчет не вводились, так как хлорсодержащее ВВ горит медленнее, а серусодержащее — быстрее, чем следует из формулы (2).

Значительно ниже прямой (2) легли бы точки для этилен- и пропиленгликодинитритов [8]. По-видимому, реакция восстановления NO без NO₂ идет значительно медленнее.

Серьезные отклонения наблюдаются для полинитратов нитроглицеринового ряда. Скорость горения нитроманнита в полтора раза выше,

¹ Если рассчитать энергию активации с учетом всех двадцати точек, то ее величина получится 25 ккал/моль.

чем нитроглицерина, а последнего в два с лишним раза выше, чем нитрогликоля. Эритриттетранитрат находится между нитроманнитом и нитроглицерином. Температура горения всех этих веществ практически одинакова. Этот вопрос затрагивался ранее [8], и требует более детального рассмотрения.

Поступила в редакцию
28/IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

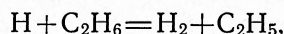
1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение ВВ. М., «Наука», 1966.
2. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1940, 14, 1009.
3. А. Ф. Беляев. Докл. АН СССР, 1959, 129, 3, 635.
4. К. К. Андреев, М. С. Плясунов. Сб. «Теория ВВ». М., «Высшая школа», 1966, стр. 263.
5. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2, 2.
6. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 1.
7. Б. Н. Кондриков, Е. М. Свиридов. ФГВ, 1971, 7, 2, 204.
8. Б. Н. Кондриков, Т. Т. Сидорова, III Всесоюз. симпозиум по горению. Автореф. докл., Черногловка, 1971; Т. Т. Сидорова. Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1971.
9. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
10. А. Ф. Беляев, А. И. Коротков и др. ЖФХ, 1963, 37, 1, 150.
11. М. Е. Серебряков. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет. М., Оборонгиз, 1962.
12. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 1, 100.
13. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория ВВ. М., Оборонгиз, 1960.
14. Crist, Brown. J. Chem. Phys., 1941, 9, 840.
15. К. К. Андреев, М. С. Плясунов. ЖВХО, 1963, 8, 5, 586.
16. J. Powlings, W. A. W. Smith. Comb. & Flame, 1958, 2, 157.
17. J. Powlings, W. A. Smith. J. Typne. Comb. & Flame, 1960, 4, 3, 201.
18. К. К. Андреев, Г. Н. Беспалов. Сб. «Теория ВВ». М., Оборонгиз, 1963, стр. 430.

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ ЭТАНА НА ВТОРОЙ ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДА

В. В. Азатян, М. А. Наморадзе
(Москва)

Исследование влияния ингибиторов на положение полуострова воспламенения водорода является важным источником информации о механизме и закономерностях ингибирования. В настоящей работе рассматривается смещение второго порядка воспламенения стехиометрической смеси водорода и кислорода в присутствии различных добавок этана. В частности, находилась константа скорости реакции



которая ранее определялась различными способами [1—3] и в настоящее время хорошо известна. Ее значение, полученное из данных по влиянию этана на второй предел, должно служить показателем правильности механизма ингибирования.