

Е Зо Тве, А. П. Денисюк

ГОРЕНИЕ НИТРОЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ключевые слова: механизм горения, температурный профиль, нитроцеллюлоза, нитроглицерин, нитрогликоль, диэтиленгликольдинитрат.

С помощью микротермопар и видеосъемки исследован процесс устойчивого горения жидких нитроэфиров: для нитроглицерина при давлении ниже атмосферного, для нитрогликоля в интервале 0,38-1,3 МПа и диэтиленгликольдинитрата при давлении 0,62-4 МПа. Установлено, что горение нитроэфиров происходит по газофазной модели, при этом температура поверхности горения равна температуре их кипения. Показано, что лимитирующая реакция протекает в первичном пламени, в котором в основном происходит восстановление NO_2 до NO .

Keywords: combustion mechanism, temperature distribution, nitrocellulose, nitroglycerin, nitroglycol, diethyleneglycol dinitrate.

With the aid of microthermocouples and video recording stable combustion process of liquid nitrate esters is studied: for nitroglycerin at sub-atmospheric pressure, for nitroglycol at pressure range 0,38-1,3 MPa and for diethyleneglycol dinitrate at pressure range 0,62-4 MPa. It is established that combustion of these nitrate esters takes place according to gas-phase model, whereas combustion surface temperature is equal to their boiling temperature. It is shown that limiting reaction takes place in the first flame, in which mainly the reduction reaction of NO_2 to NO occurs.

В 1938 году Я.Б. Зельдовичем и А.Д. Франк-Каменецким была разработана теория стационарного горения газов [1], основное положение которой состоит в том, что химическая реакция при горении практически целиком протекает при температуре близкой к максимальной температуре горения. А.Ф. Беляев предложил использовать эту теорию применительно к горению летучих жидких взрывчатых веществ, и в [2] провел детальное сопоставление экспериментальных данных по горению нитрогликоля (НГЛ) при атмосферном давлении с теорией газофазного горения. Температура кипения (T_k) НГЛ, и следовательно, температура поверхности (T_n) равна 200 °С, при которой никакие реакции в конденсированной фазе (к-фаза) не протекают, и происходит лишь его испарение, а образующиеся пары реагируют при максимальной температуре, равной 1350 °С. При этом лимитирующей реакцией является мономолекулярный распад НГЛ, поскольку рассчитанная А.Ф. Беляевым скорость его горения совпадает с экспериментальной при энергии активации (E), равной 35 ккал/моль, которая соответствует значению E медленного термического распада. Детальные исследования по горению жидкого и слабожелатизированного НГЛ проведено в [3], в которой показано, что до давления ~2 МПа в стеклянных трубках диаметром 3,5-5 мм горение чистого НГЛ происходит равномерно со скоростью пропорциональной давлению. При большем давлении горение осуществляется на турбулентном режиме.

При 1,1 МПа при горении жидкого НГЛ появляется яркое вторичное пламя, отстоящее далеко от поверхности (при $p = 1,2$ МПа на 18 мм, а при 1,35 МПа – на расстоянии 12 мм). На основании этого сделан вывод о том, что ведущая реакция при горении НГЛ при низких давлениях находится в первичном пламени. Этой реакцией может быть взаимодействие двуокиси азота с формальдегидом или другими альдегидами, образующимися при распаде исходного вещества.

В [4] отмечается, что процессы горения и медленного гомогенного распада нитроэфиров не могут определяться одной и той же реакцией. В работе [5] была попытка измерить температурный профиль в волне горения НГЛ термопарами толщиной 30 мкм при 1 и 5 ат. Однако отмечается, что полученные записи $T(\tau)$ непригодны для количественной характеристики тепловой волны в к-фазе и для определения температуры поверхности. Так, при $p = 5$ ат толщина прогретого слоя получается на два порядка большей, чем она должна быть; T_n получается на 50К ниже истинной. Правильно замерить T_k НГЛ в диапазоне давления 0,38-1,3 МПа удалось в [6], в которой для выяснения взаимосвязи температуры поверхности горения порохов на основе различных пластификаторов [7-9] (нитроглицерин (НГЦ), НГЛ и динитрат диэтиленгликоля (ДНДЭГ) с температурой их кипения был изучен температурный профиль в волне горения указанных пластификаторов.

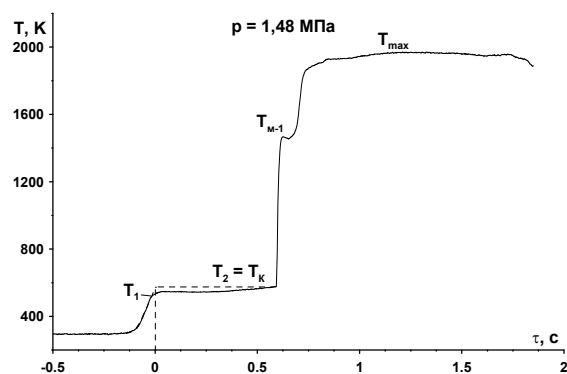


Рис. 1 - Исходная осциллограмма при горении ДНДЭГ ($p = 1,48$ МПа)

Оказалось, что для всех НЭ исходные осциллограммы имеют необычный вид (на рис.1 в качестве примера показана осциллограмма $T(\tau)$ для ДНДЭГ): выше слоя с Михельсоновским распределением температуры имеется продолжительный участок с постоянной (T_1) или слабо увеличивающийся до (T_2) температурой,

после которой следует её резкий скачок. Это обусловлено налипанием слоя пластификатора на спай термопары при выходе его из к-фазы, и температура T_2 , при которой происходит полное испарение капли, является температурой кипения пластификатора и температурой поверхности горения (T_n). Расчеты показали, что при этой температуре в к-фазе степень распада НЭ очень мала и, следовательно, их горение протекает по газофазному механизму.

Выше T_2 спай сразу оказывается в газовой зоне (в данном случае в первичном пламени), относительно далеко отстоящей от поверхности горения (до ~1 мм), имеющей высокую температуру. После первого пламени имеется "тёмная" зона, в которой температура практически не изменяется, после которой следует вторичное пламя. В целом, термопара не записывает истинный профиль температуры. Это не позволяет определить размер зон горения, установить градиент температуры непосредственно над поверхностью горения, рассчитать тепловой баланс к-фазы, определить диапазон температуры, в котором происходит первичная эндотермическая реакция разложения.

Цель данной работы заключается в том, чтобы на основании газофазной модели горения летучих ВВ провести расчеты параметров первого пламени, откорректировать полученные профили температуры, а также получить дополнительную информацию о зонах горения с помощью видеосъемки и ответить на перечисленные выше вопросы.

Коррекция исходных осциллограмм проводилась на основании следующих положений:

1. Значение температуры поверхности равно T_2 ($x = 0$ $T = T_n$).
2. Максимальную температуру первичного пламени обозначим T_{m-1} .
3. По модели газофазного горения тепло выделяется в узком температурном интервале от T_{m-1} до $(T_{m-1} - \Delta T)$, где $\Delta T = RT_{m-1}^2/E$: при T_{m-1} в пределах 1200 - 1500К и при $E \sim 80000$ Дж/моль (для реакций окисления в к-фазе с участием NO_2 [9]) $\Delta T = 150-234$ К. В этом случае распределение температуры в волне горения от T_n до $(T_{m-1} - \Delta T)$ расстояние (l) от поверхности горения до зоны реакции и распределение температуры (T) на этом расстоянии можно рассчитать по уравнению Михельсона с учетом теплоты испарения по формулам (1) и (2)

$$l_2 = \frac{\lambda}{U_m c_p} \ln \left[\frac{(T_{m-1} - \Delta T) - T_{01}}{T_n - T_{01}} \right], \quad (1)$$

или

$$T = T_{01} + ((T_{m-1} - \Delta T) - T_{01}) \exp \left(- \frac{U_m c_p x}{\lambda} \right), \quad (2)$$

где $T_{01} = T_0 - (L_{исп}/c_p)$: $L_{исп}$ – теплота испарения; c_p – теплоёмкость паров НЭ в газовой зоне (рассчитана как для пороховых газов по уравнению: $c_p = 1,758 - 230,274/T$, Дж/г·К [9]); λ – теплопроводность пороховых газов ($\lambda = (0,699 (T)^{1/2} - 11,178) \cdot 10^{-4}$, Дж/см·с·К [9]).

Для НГЛ это расстояние в интервале давления 0,69-1,3 МПа равно 27-15 мкм; для ДНДЭГ ($\Delta p = 0,62-2$ МПа) – 70-25 мкм, и для НГЦ – 72-43 мкм ($\Delta p = 0,04-0,07$ МПа).

Вначале рассмотрим откорректированные осциллограммы для ДНДЭГ (рис. 2). При давлении до 2 МПа после T_n наблюдается резкий скачок температуры до T_{m-1} – это первичное пламя, температура которого в интервале давления 0,62-1,48 МПа увеличивается от ~1300К до ~1474К, а затем остается постоянной. Выше T_{m-1} следует участок с постоянной температурой, без сомнения, это темная зона, её ширина с увеличением давления от 0,62 до 1,82 МПа сокращается незначительно (с 1,07 мм до 0,98 мм).

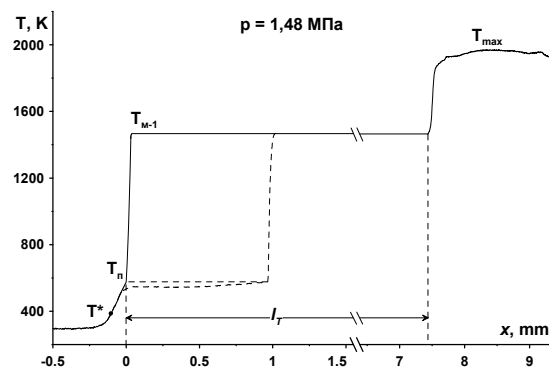


Рис. 2 - Реальный профиль температуры в волне горения ДНДЭГ ($p = 1,48$ МПа)

Столь небольшая протяженность темной зоны при таких низких давлениях и независимость её от давления вызвали сомнения. Поэтому процесс горения заряда ДНДЭГ с термопарой был зафиксирован видеокамерой. Для проведения экспериментов заряды готовили следующим образом.

Ленточная термопара п-образной формы (толщина ~5 мкм, ширина ~100 мкм, длина горизонтального плеча ~2 мм) помещалась в поликарбонатную трубку (внутренний диаметр ~7 мм, толщина трубки 1 мм, высота 22 мм). Концы термопары выводили через узкие отверстия в стенках трубки, которые плотно заклеивались гелиевым клеем. Расстояние от поверхности жидкости до плеча термопары составляло ~8 мм, а от плеча до отверстий (высота плеча) ~6 мм. Снизу трубки заклеивали полиэтиленовой пленкой. После этого в трубку заливался НЭ. Поджигание образца производилось нихромовой спиралью, которая удалялась из зоны горения после его успешного поджигания. В результате этих опытов обнаружилось неожиданное явление. При давлениях 0,69 - 1,13 МПа до выхода горизонтального участка термопары из жидкости на поверхности горения видна узкая ($\leq 0,1$ мм) слабосветящаяся зона первичного пламени. Свечение обусловлено за счет частиц углерода. Эта ширина достаточно близка к ширине пламени измеренной по осциллограмме и рассчитанной по формуле (1). Расчет показал, что если в первичном пламени NO_2 восстанавливается до NO , то в продуктах горения содержится ~2,3 моля углерода.

При давлении 1,13 МПа появляется вторичное пламя с очень слабым свечением, которое с повышением давления вплоть до 1,98 МПа слегка усиливается и приближается к поверхности: расстояние этого свечения до поверхности (ширина тёмной зоны) уменьшается с ~13 до 4 мм (рис. 3). Яркое свечение возникает при давлении около 3 МПа и оно отстоит от поверхности горения на ~2 мм. При давлении 4 МПа это расстояние сокращается до ~1,2 мм.

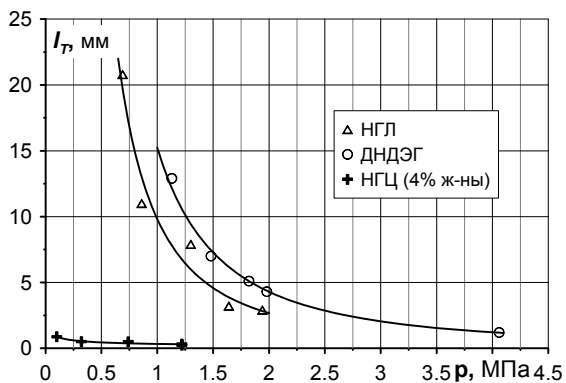


Рис. 3 - Влияние давления на ширину тёмной зоны при горении НГЛ и ДНДЭГ (измерены из кадров видеосъемки) и при горении желатины НГЦ (измерены из профиля)

После выхода термопары, когда произошло полное испарение налипшего на неё жидкого слоя, она начинает светиться (плечо и прилегающие к нему участки электродов) и через некоторое время вокруг термопары образуется область яркого свечения и термопара разрывается, но при этом она успевает записать температуру, которая при давлении 0,62 МПа равна 1820К. Однако в объеме трубки вторичное пламя не образуется и после разрыва термопары горение распространяется также как и до её выхода без какого-либо свечения. Следовательно, термопара воспламеняет окружающий её слой продуктов первичного распада НЭ, но быстро оттекающие продукты из высокотемпературной зоны вспышки не воспламеняют в объеме продукты первичного пламени. Аналогичная картина наблюдается и в интервале давления 0,78 - 1,98 МПа, когда вокруг термопары наблюдается яркое свечение, и она фиксирует температуру 1880 - 2050К и разрывается. Еще раз подчеркнем, что после разрушения термопары и выноса её частей из трубки горение происходит без яркого свечения.

Из того, что вторичное пламя отделено от первичного тёмной зоной следует, что ведущая реакция горения в исследованном интервале давления протекает в первичном пламени.

НГЛ в трубках из поликарбоната диаметром ~7 мм начинает гореть на пульсирующем режиме при давлении ~0,4 МПа, а устойчивое горение устанавливается при давлении 0,69 МПа. В работах [2, 3] горение НГЛ в стеклянных трубках даже меньшего диаметра (3-4 мм) начиналось при атмосферном (или даже несколько меньшем) давлении. На наш взгляд, это происходило за счет

того, что при поджигании НГЛ накаленной проволокой возникало не только первичное пламя, но образовывалось дополнительное пламя (более горячее), за счет окисления кислородом воздуха продуктов первичного пламени, и которые при очень низкой скорости возникшего горения (~0,3 мм/с) нагревали стенки трубки значительно ниже фронта горения до относительно высокой температуры и за счет этого происходил подогрев слоя НГЛ. Аналогичное явление наблюдалось при горении динитратдиоксиэтилнитрамина (ДИНА) [12].

Это предположение подтвердилось изучением горения НГЛ в стеклянных трубках диаметром 7 и 12 мм, которые помещали в стаканчик с водой для исключения подогрева слоя НГЛ теплопроводом по стенкам трубки. При поджигании НГЛ, находящегося на 5-10 мм ниже верхнего конца трубки, происходила лишь вспышка паров без распространения горения.

Если уровень НГЛ находился на уровне верхнего конца трубки, то при поджигании возникало два пламени, но возникшее горение после выгорания небольшого слоя прекращалось. Таким образом, критический диаметр НГЛ при атмосферном давлении без подвода тепла по стенке трубки превышает 12 мм. В наших опытах НГЛ в трубках из поликарбоната диаметров ~7 мм в атмосфере азота начинает гореть при давлении 0,38 МПа.

При давлении 0,38-0,46 МПа после резкого подъема температуры от T_n до T_{m-1} следовала темная зона, в которой происходят пульсации температуры (неустойчивое второе пламя) и разрушение термопары. При давлении 0,69 МПа до выхода термопары после T_{m-1} за срезом трубки появляется устойчивое достаточно яркое второе пламя, далеко (на ~21 мм) отстоящее от поверхности. С ростом давления до 1,64 МПа яркость свечения усиливается и затем остается постоянной. Можно полагать, что термодинамическая температура горения достигается при давлении около 2 МПа. Расстояние зоны свечения от поверхности горения с увеличением давления резко сокращается (рис. 3). Отметим, что для образца пороха (50% НЦ - 50% НГЛ) максимальная температура горения достигается примерно при том же давлении [8].

Для НГЛ при выходе термопары из поверхности, сразу при давлениях 0,69-1,3 МПа происходило воспламенение продуктов первичного пламени, однако, на осциллограммах четко просматривается излом, отделяющий вторичное пламя от первичного. Температура первичного пламени при увеличении давления от 0,38 до 1,3 МПа возрастает от 1278 до 1500К. Отметим, что первичное пламя НГЛ практически не светится, поскольку в нём отсутствует углерод, отвечающий за свечение. Расстояния между светящейся зоной и поверхностью горения определены из видеосъемки. С увеличением давления от 0,69 до 1,98 МПа оно уменьшается с 21 до ~2 мм.

Таким образом, полученные результаты однозначно показывают о том, что ведущая зона при

горении НГЛ происходит в первичном пламени, в котором, в основном, происходит восстановление NO_2 , образовавшегося при распаде НГЛ, до NO . Заметим, что температура T_{m-1} ниже расчетной (на 180-230 К) при условии полного восстановления NO_2 в NO , т.е. часть NO_2 реагирует в начале зоны вторичного пламени.

Таблица 1 - Средние значения параметров температурного профиля в волне горения жидких нитроэфиров

НГЦ						
p , МПа	0,04	0,05	0,06	0,07		
U , мм/с	0,66	0,82	1	1,24		
l^* , мкм	196	168	157	139		
T_p , К	506	510	512	516		
l_e , мкм	72	63		43		
T_{m-1} , К	1385	1473	1489	1496		
T_{max} , К	1460	1530				
НГЛ						
p , МПа	0,38	0,4	0,46	0,69	0,86	1,3
U , мм/с	1,01	1,06	1,22	1,85	2,32	3,53
l^* , мкм	109	107	106	96	86	68
T_p , К	515	517	522	538	547	564
l_e , мкм	40			27		15
T_{m-1} , К	1278	1294	1314	1464	1483	1505
T_{max} , К	1450		1470	2480	2530	2510
ДНДЭГ						
p , МПа	0,62	0,78	0,96	1,48	1,62	1,98
U , мм/с	0,63	0,89	1,05	1,63	1,88	2,16
l^* , мкм	185	178	168	139	129	108
T_p , К	532	537	543	554	555	560
l_e , мкм	70		42	32		25
T_{m-1} , К	1287	1323	1360	1474	1482	1500
T_{max} , К	1820	1880	1920	1970	1990	2030

Устойчивое горение НГЦ происходит лишь при давлении ниже атмосферного, при этом температура первичного пламени НГЦ относительно велика, и она в интервале 0,05-0,07 МПа не изменяется и близка к 1500К (табл. 1). Расчетная температура на $\sim 240\text{K}$ выше, т.е. часть NO_2 при столь низком давлении прореагировать не успевает. Температура горения НГЦ и её расстояние от поверхности горения при давлении выше атмосферного определяли на образцах НГЦ, желатинизированного 4% НЦ, которые устойчиво горят до давления 15 МПа. При горении этих желатин отсутствует прилипание их к спая термопары и получаются нормальные осциллограммы. Установлено, что постоянная температура горения достигается уже при давлении $\sim 0,7$ МПа. Эта температура с учетом теплопотерь

($\sim 600\text{K}$ [11]) близка к расчётной ($\sim 3100\text{K}$). Расстояние её от поверхности горения в ~ 27 раз меньше, чем для НГЛ (рис. 3), несмотря на то, что скорость оттока продуктов горения первичного пламени (W_r) от поверхности для НГЦ в 3,8 раза выше, чем для НГЛ ($W_r = U_m/\rho_r$). Это говорит о высокой интенсивности протекания реакций в газовой зоне даже при давлении значительно ниже атмосферного.

В таблице 1 приведены основные параметры волны их горения: l^* (ширина прогреваемого слоя), T_p , l_e (расчет), T_{m-1} , T_{max} (значения T_{max} для ДНДЭГ и НГЛ получены при зажигании продуктов первичного пламени термопарой).

Для проверки адекватности полученных результатов необходимо ответить на следующие вопросы:

1. Обеспечивают ли тепловые потоки ($\lambda\phi$) из ведущей зоны горения нагрев и испарение НЭ в жидком состоянии, а также нагрев паров от температуры поверхности (T_p) до температуры T_{m-1} первичного пламени.

2. Происходит ли полное эндотермическое разложение НЭ в зоне прогрева паров, т.е. от температуры T_p до $(T_{m-1} - \Delta T)$.

Тепловой поток можно найти из уравнения-
 $Q_{необ} = c_{p-ж}(T_p - T_0) + L_{исп} + c_{p-г}(T_{m-1} - T_p) = \lambda\phi_{необ}/\rho U$ (3)
 где $c_{p-ж}$ – теплоёмкость НЭ в жидком состоянии (1,46 Дж/г·К); $c_{p-г}$ – теплоёмкость паров НЭ в газовой зоне; λ – теплопроводность пороховых газов при температуре T_{m-1} . В расчетах применяли средние значения T_{m-1} при изученных давлениях. $\lambda\phi_{необ} = \lambda dT/dx$ – необходимый тепловой поток для теплового баланса при горении.

Таблица 2 - Сравнение градиентов температуры Φ и $\Phi_{необ}$

НГЦ	p , МПа	0,04	0,05	0,07	
	$Q_{необ}$, Дж/г	1993	2137	2175	
	$\Phi_{необ} \cdot 10^{-4}$, К/см	14,1	17,8	27	
	$\phi \cdot 10^{-4}$, К/см	19,9	25,2	37	
НГЛ	p , МПа	0,38	0,69	1,3	
	$Q_{необ}$, Дж/г	1883	2185	2252	
	$\Phi_{необ} \cdot 10^{-4}$, К/см	20,4	38,7	74,3	
	$\phi \cdot 10^{-4}$, К/см	26,6	53,8	101	
ДНДЭГ	p , МПа	0,62	0,96	1,48	1,98
	$Q_{необ}$, Дж/г	1873	1992	2178	2220
	$\Phi_{необ} \cdot 10^{-4}$, К/см	12,1	18,8	29,5	39,7
	$\phi \cdot 10^{-4}$, К/см	15,7	26,6	42,3	57

В таблице 2 представлены градиент температуры (Φ) реакционной зоны (при T_{m-1}) профилей без искажения и величины $\Phi_{необ}$ для изученных НЭ, вычисленных по уравнению (3).

Видно, что для всех изученных НЭ $\Phi_{необ} < \Phi$. Таким образом, поток тепла из газовой зоны теплопроводностью обеспечивает нагрев паров до

температуры T_{m-1} , нагрев к-фазы от T_0 до T_p , и испарение НЭ.

Отметим одно важное обстоятельство. Как правило, при горении порохов температура первичного пламени близка или несколько выше расчетной температуры при условии, что NO_2 восстанавливается только до NO (в продуктах не содержится N_2). Для ДНДЭГ такая температура в диапазоне давления 0,62 - 1,98 МПа составляет 1043 - 1106К, при этом в продуктах горения содержится углерод (2,41 - 2,31 моль/кг). Расчет показывает, что для его превращения в газы из 10,2 молей NO потребуется всего 1,35 моля, но при этом температура увеличивается всего на 30-40К и составит 1074-1141К. Для того чтобы экспериментальная температура была равна расчетной требуется значительный расход NO : в диапазоне давления 0,62-1,98 МПа он составляет 3,35-4,45 моля.

В отличие от ДНДЭГ экспериментальная температура первого пламени (T_{m-1}) при горении НГЦ и НГЛ ниже расчетной, возможно часть NO_2 восстанавливается до NO во втором пламени, но тепловой поток из реакционной зоны при T_{m-1} обеспечивает распространение горения этих НЭ.

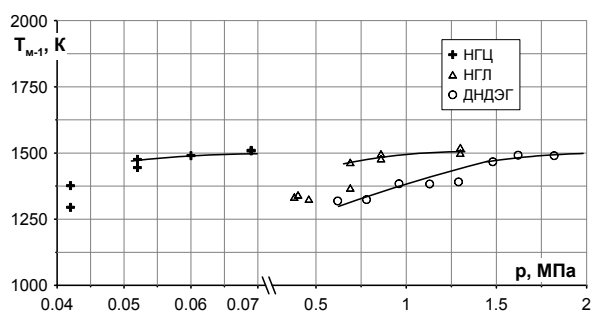


Рис. 4 - Зависимость температуры зоны газовой реакции (первое пламя) НЭ от давления

Как видно из рис. 4 максимальное значение температуры первого пламени (T_{m-1}) для НГЛ и НГЦ не зависит от давления (для НГЛ в интервале 0,69-1,3 МПа, а для НГЦ при 0,05-0,07 МПа), т.е. ведущая реакция второго порядка протекает при постоянной температуре и её скорость пропорциональна " p^2 ", а, соответственно, скорость горения должна изменяться пропорционально давлению в первой степени, что и имеет место: для НГЛ ($U=2,7 p^{1,02}$); для НГЦ при изменении давления в 1,4 раза скорость горения увеличивается в 1,5 раз. Для ДНДЭГ аналогичная ситуация наблюдается при давлении 1,5-2 МПа, когда T_{m-1} не зависит от давления. При уменьшении давления до 0,62 МПа значение T_{m-1} уменьшается на ~180К, но она остается значительно (~250К) выше расчетной температуры при условии, что NO не реагирует в первичном пламени. Таким образом, увеличение скорости горения в интервале давления 0,62-1,5 МПа обусловлено повышением температуры и давления.

Теперь рассчитаем степень первичного эндотермического разложения (η) НЭ в зоне паров: $\eta=1-\exp(-Kt)$, где K – константа скорости разложения при средней температуре для каждого

участка; t – время пребывания паров в каждом участке = l/U_p , где l – ширина участка, U_p – средняя скорость движения паров НЭ на этом участке. U_p находили из закона сохранения массы: $U_k \rho_k = U_p \rho_p$ (ρ – плотность), индекс "к" и "п" относятся к к-фазе и зоне паров соответственно. Плотность паров $\rho_p = \rho_0 p T_0 / p_0 T$, T – средняя температура каждого участка, и $\rho_0 = M/22400$, г/см³; M – молекулярная масса НЭ.

Таблица 3 - Расчет степени распада НЭ в парах

НГЦ	р, МПа	0,04	0,05	0,07	
	U_p (при T_{m-1}), м/с	10,1	10,6	12	
	$T_{\eta=100\%}$, К	906	948	954	
НГЛ	р, МПа	0,38	0,69	1,3	
	U_p (при T_{m-1}), м/с	1,4	1,67	1,71	
	$T_{\eta=100\%}$, К	1086	1087	1181	
ДНДЭГ	р, МПа	0,62	0,96	1,48	1,98
	U_p (при T_{m-1}), м/с	0,63	0,73	0,79	0,8
	$T_{\eta=100\%}$, К	913	935	938	948

Для расчетов применяли следующие кинетические параметры термического распада НЭ: Для паров НГЛ - $K = 10^{13,67} \exp(-147000/RT)$ [13], Для паров НГЦ: $K = 10^{16,4} \exp(-163000/RT)$ [13],

Для паров ДНДЭГ данных в литературе найти не удалось, для расчетов использовали значение K для жидкого ДНДЭГ, уменьшенного в ~1,1 раз (по аналогии с НГЛ).

Как видно из таблицы 3, первичная реакция распада паров НЭ происходит при температуре меньшей, чем температура зоны экзотермической реакции (T_{m-1}): для НГЦ на 480-540К, для НГЛ на 190-370К и для ДНДЭГ на 375-550К.

Поэтому лимитирующей процесс горения является экзотермическая реакция в первом пламени при котором NO_2 восстанавливается в основном до NO . Можно полагать, что энергия активации этой реакции, как и в случае порохов, равна ~80 кДж/моль.

В отношении различия изученных НЭ по скорости горения отметим следующее: Очевидно, что наиболее низкая скорость горения ДНДЭГ связана с его меньшим кислородным балансом, и соответственно с меньшей концентрацией NO_2 в первичном пламени по сравнению с НГЦ и НГЛ. Кроме того, как уже отмечалось, для достижения температуры равной T_{m-1} необходимо, чтобы в первичном пламени прореагировала часть NO , на что требуется дополнительное время. Для НГЦ и НГЛ этого не требуется.

При близких энергетических характеристиках НГЦ и НГЛ, первый начинает гореть при давлении, на порядок меньшим, чем НГЛ, а при одинаковом давлении желатина НГЦ имеет в 3,5-4 раза более высокую скорость горения. Это может быть связано с различной реакционной

способностью горючих продуктов, образующихся при их распаде. Например, в [14] отмечается, что различие в скоростях горения этих НЭ обусловлено тем, что при отрыве NO_2 от вторичного углеродного атома НГЦ образуется атомарный водород ($\text{CNO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}$) обладающий высокой реакционной способностью (у НГЛ нет вторичного атома углерода).

Выводы

1. С помощью микротермопар и видеосъемки исследован процесс устойчивого горения жидких нитроэфиров в поликарбонатных трубках $d \sim 7$ мм: для НГЦ при давлении ниже атмосферного (0,042-0,069 МПа), для НГЛ в интервале 0,38-1,3 МПа и ДНДЭГ при давлении 0,62-4 МПа.

2. Показано, что горение НГЛ начинает распространяться при давлении $\sim 0,4$ МПа. В ранее проведенных работах горение НГЛ в стеклянных трубках даже меньшего диаметра начиналось при атмосферном давлении. Показано, что это связано с подогревом прогретого слоя НГЛ теплом, поступающим по стенке трубки. При исключении этого фактора за счет помещения зарядов в воду критический диаметр НГЛ при атмосферном давлении превышает 10 мм.

3. Установлено, что в исследованных интервалах давления температура поверхности (T_n) горения НЭ равна температуре их кипения, при которой в жидкой фазе, как показано расчетами, степень первичного разложения НЭ очень мала, поэтому горение НЭ происходит по газофазной модели.

4. Показано, что для всех НЭ расчетный и экспериментально определенный тепловой поток из зоны первичного пламени обеспечивает создание прогретого жидкого слоя, его испарение и создание прогретого слоя паров и продуктов их первичного распада.

5. Показано, что для НГЛ и ДНДЭГ между первичным и вторичным пламенем имеется "тёмная" зона с постоянной температурой. Поэтому лимитирующая реакция протекает в первичном пламени. Это относится и к горению НГЦ при давлении ниже атмосферного, когда вторичное пламя не образуется.

6. Расчетом показано, что начальная эндотермическая стадия распада паров НЭ в

первичном пламени с образованием NO_2 заканчивается при температуре, ниже (на 200-400К) температуры в зоне экзотермической реакции, при которой в основном происходит восстановление NO_2 до NO . Эта реакция и является лимитирующей.

7. Предположено, что различие по способности и скорости горения НГЦ и НГЛ, имеющих одинаковую теплоту горения, обусловлено различной реакционной способностью горючих продуктов, образующихся при их распаде, в частности, наличием для НГЦ атомарного водорода при отрыве NO_2 от его вторичного атома углерода.

Литература

1. Я.Б. Зельдович, Д.А. Франк-Каменецкий. *ЖФХ*. **12**, 100 (1938)
2. А.Ф. Беляев. *ЖФХ*. **XIV**, 8, 1009-1025 (1940)
3. К.К. Андреев, А.П. Глазкова, И.А. Терешкин. *ЖФХ*. **XXXV**, 426-430 (1961)
4. К.К. Андреев, *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ*. Москва, 1966. 346 с.
5. А.Ф. Беляев, Г.В. Лукашени. *ПМТФ*. **6**, 114-120 (1963)
6. Е Зо Тве, А.П. Денисюк. *Вестник Казанского технологического университета*. **16**, 22, 92-97 (2013)
7. Е Зо Тве, А.П. Денисюк. *Вестник Казанского технологического университета*. **15**, 21, 28-33 (2012)
8. Е Зо Тве, А.П. Денисюк. В сб. *Успехи в специальной химии и химической технологии: Труды Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 75-летию основания Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева*, Москва, 2010. С. 306-310
9. В.А. Сизов, Е Зо Тве, А.П. Денисюк. В сб. *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. XXVII*. **3**, 2013, С.14-20
10. А. А. Зенин. В сб. *Физические процессы при горении и взрыве*, Атомиздат, Москва, 1980. С. 68-105.
11. В.П. Синдицкий, В.Ю. Егоршев, М.В. Березин, В.В. Серушкин. *Методы исследования горения энергетических материалов*. Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. 104 с.
12. А.П. Денисюк, В.Г. Хубаев, Ю.Г. Шепелев. *ФГВ*. **1**, 138-141 (1977)
13. К.К. Андреев, А.П. Глазкова, Н.Д. Маурина, Б.С. Светлов. *ЖФХ*. **32**, 1726 (1958)
14. Б.Н. Кондриков, В.М. Райкова. *Российский химический журнал*. **41**, 4, 63-72 (1997).