

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ ОКТОГЕНА

В. П. Синдицкий

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

Выполнен анализ работ, опубликованных в российских журналах в 2008–2010 гг. и посвященных установлению механизма горения октогена. Высказаны предположения о причинах расхождения трактовок экспериментальных и теоретических результатов. На основании проведенного анализа сделан вывод, что наиболее обоснованным представляется механизм горения октогена, в котором ведущая роль в широком интервале давлений отводится реакции разложения в расплаве при температуре поверхности.

Ключевые слова: механизма горения, октоген.

В течение 2008–2010 гг. в российских журналах было опубликовано несколько работ, посвященных исследованию механизма горения высокоэнергетического взрывчатого вещества октогена. В них использовались различные экспериментальные и теоретические подходы. Целью данной статьи является критический анализ результатов опубликованных работ.

В работе [1] методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектропии исследована химическая структура пламени октогена при атмосферном давлении. Вблизи поверхности зарегистрированы пары октогена и газообразные продукты его распада. Выделены две основные зоны химических реакций в пламени, типичные для горения нитросоединений: в первой зоне происходит разложение паров октогена и восстановление NO_2 и N_2O , во второй идет восстановление NO . Полученное в [1] уравнение газификации октогена дает возможность не только оценить глубину разложения ($\eta = 0.655$) октогена в конденсированной фазе (к-фазе), но и рассчитать тепловой эффект реакции разложения октогена в стандартных условиях (268 кал/г), основываясь на энтальпиях образования продуктов разложения и октогена. Хотя авторы не ставили целью определить местоположение ведущей реакции горения, сопоставление тепла, выделяющегося в к-фазе ($268 \cdot 0.655 = 175.5$ кал/г), с теплом, необходимым для прогрева вещества до температуры поверхности и плавления (170 кал/г) [2], позволяет заключить, что при атмосферном давлении горение октогена определяется только тепловыделением в конденсированной фазе. При этом тепловыделение в газовой фазе

тратится на испарение исходного вещества и прогрев газов до температуры пламени. В работе [1] также рассчитан тепловой эффект разложения октогена, но не в стандартных условиях, а при температуре поверхности в расплавленном состоянии. Поскольку для такого расчета необходимо знать не только энтальпии образования веществ, но и теплоты модификационного перехода $\beta \rightarrow \delta$ и плавления октогена, а также теплоемкости различных кристаллических модификаций октогена и его расплава, полученная величина изменяется от 112.9 до 212.4 кал/г в зависимости от выбранных параметров.

В работе [3] обобщены результаты ранее опубликованных работ по горению октогена и гексогена [4–6] и проведен детальный анализ возможностей различных экспериментальных методик, используемых при изучении горения энергетических материалов. Обосновано применение микротермопарной методики. Показано также, что с помощью зондовой масс-спектропии можно надежно получать профили концентраций в зонах пламени размером $1 \div 2$ мм, что связано с разрешением метода, причем измерения зондовым методом могут проводиться вблизи поверхности горения без разрушения волны горения лишь в тех случаях, когда тепловыделение в к-фазе почти полностью обеспечивает прогрев вещества до температуры поверхности.

Исследования [3–6] процесса горения октогена с помощью тонких вольфрам-ренийевых термопар позволили авторам сделать вывод о том, что при давлениях свыше 20 атм скорость горения контролируется в основном скоростью тепловыделения в к-фазе. Вклад газовой фа-

зы существует, но уменьшается с давлением. При низких давлениях, наоборот, главенствующая роль принадлежит реакциям в газовой фазе. В этой связи авторы [3] подвергают сомнению результаты, полученные зондовым методом при атмосферном давлении в работе [1]. Вывод о ведущей зоне сделан ими на основании сопоставления тепла, приходящего из газовой фазы, с суммарным тепловым эффектом к-фазы. Последняя величина рассчитывается из теплового баланса на поверхности как разность между теплом, необходимым для прогрева вещества до температуры поверхности и плавления, и теплоприходом из газовой фазы: $Q_{eff} = c(T_s - T_0) + Q_m - Q_g$. При таком расчете суммарный тепловой эффект к-фазы Q_{eff} по физическому смыслу представляет собой непосредственно тепловой эффект реакции в к-фазе, заниженный на величину затрат на испарение: $Q_{eff} = \eta Q - (1 - \eta)Q_{ev}$, где η — доля вещества, разложившегося в к-фазе, Q — тепловой эффект реакции разложения, Q_{ev} — теплота испарения. Надо отметить, что при подобном анализе процесса горения сохраняется значительная неопределенность, связанная, во-первых, с использованием расчетного значения теплопроводности при определении теплового потока из газовой фазы и, во-вторых, с незнанием глубины разложения в конденсированной фазе. Так, модель горения октогена, разработанная в работе [7], опирающаяся на те же самые экспериментальные термопарные данные [4], отдает ведущую роль газозондовым реакциям как при атмосферном давлении, так и при высоких давлениях. Определение в [3–6] глубины разложения как отношения $Q_{eff} - Q_{ev}$ к $Q - Q_{ev}$ не вносит ясности, так как полученная величина не является даже очень приближительной оценкой η .

Авторы работы [2] полагали, что одних термопарных данных мало, чтобы сделать обоснованный вывод о механизме горения. Поэтому наряду с термопарными исследованиями ими были получены данные по горению октогена при различных начальных температурах. Анализ этих данных и известных из литературы показал, что в широком интервале давлений вплоть до 10 МПа температурная чувствительность октогена растет с увеличением начальной температуры, что характерно для горения вещества с ведущей реакцией в конденсированной фазе.

В работе [2] был обнаружен беспламенный

режим горения флегматизированного октогена при субатмосферном давлении, что сильно облегчило установление температуры поверхности с помощью термопар. С помощью этих данных удалось получить физически обоснованную зависимость температуры поверхности от давления в широком интервале давлений.

Кроме того, обнаружение беспламенного режима однозначно указывает на то, что при низких давлениях выделяющегося в к-фазе тепла достаточно для самораспространения горения, и выводы о главенствующей роли газовой фазы ошибочны. Газовое пламя по мере увеличения давления возникает в индукционном режиме на значительном расстоянии от поверхности.

Сопоставление профилей температур, полученных при беспламенном и индукционном режимах горения, с профилями температур при давлении 0.1 ÷ 1 МПа показало, что резкий излом на профилях, объяснявшийся ранее достижением температуры поверхности, на самом деле обусловлен возникновением газового пламени в индукционном режиме, а температура поверхности меньше и достигается несколько раньше (при атмосферном давлении — на расстоянии ≈ 150 мкм от резкого излома на профиле). Становится понятной причина ошибочного вывода о ведущей роли реакций в газовом пламени при низких давлениях, сделанного на основании баланса тепла на поверхности [3–6]: в действительности тепловой поток из газовой фазы не поступает на поверхность горения, а только тратится на испарение аэрозоля, оттекающего от поверхности. Таким образом, несмотря на наличие высокотемпературного пламени с большим градиентом температуры, скорость горения октогена в этом интервале давлений определяется только кинетикой тепловыделения в к-фазе. Данный вывод хорошо согласуется с результатами, полученными методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрологии [1], которые показывают, что тепла, выделяющегося в к-фазе при атмосферном давлении, полностью хватает на прогрев вещества до температуры поверхности и на плавление. Надо отметить, что при таком режиме горения использование зонда вполне допустимо, поскольку искажения структуры волны горения, вносимые зондом, не должны отразиться на составе продуктов горения, образовавшихся в результате протекания ведущей реакции в к-фазе. Однако авторы работы [1]

считают, что от поверхности горения оттекают пары октогена, а не аэрозоль из не разложившегося в конденсированной фазе вещества, как это предполагается по к-фазной модели горения. Это разногласие легко объяснимо. Очевидно, что при наличии зоны аэрозоля входящий в нее зонд будет засоряться, что воспринимается как касание зондом поверхности, которая реально расположена ниже. Однако состав газообразных продуктов разложения в аэрозольной зоне мало отличается от состава продуктов у поверхности горения, поскольку температура в этой зоне слабо меняется, а время пребывания неразложившегося октогена в ней мало.

Сопоставляя вывод о ведущей роли к-фазных реакций при горении октогена в области низких давлений с результатами анализа температурной чувствительности октогена, авторы работы [2] предположили, что реакция в конденсированной фазе остается ведущей в широком интервале давлений вплоть до 10 МПа. На основе полученной зависимости температуры поверхности от давления и экспериментальных скоростей горения октогена были рассчитаны по к-фазной модели горения [8] константы скорости ведущей реакции процесса. Вычисленные константы скорости тепловыделения в к-фазе оказались близки к константам скоростей разложения октогена, полученным другими методами при более низких температурах, что является серьезным аргументом в пользу высказанного предположения, поскольку в случае участия газовой фазы кинетические параметры ведущей стадии были бы искажены.

Наконец, используя кинетику разложения октогена при температуре поверхности и время пребывания вещества в реакционной зоне, задаваемого скоростью горения, авторы работы [2] независимым от модели горения способом рассчитали глубину разложения октогена. Расчет показал, что тепловыделение в к-фазе обеспечивает затраты тепла на плавление и прогрев вещества до температуры поверхности вплоть до 10 МПа, а тепловой поток из газовой фазы тратится только на испарение неразложившейся части вещества и не оказывает никакого влияния на скорость горения.

В работе [9] в предположении двухзонной структуры волны горения проведено моделирование горения октогена с учетом реакции разложения и испарения вещества в конденсированной фазе и последующего распада паров в

газовой фазе. Сделан вывод о том, что горение октогена в исследованной области давлений протекает в смешанном режиме при совместном участии процессов в конденсированной и газовой фазах, причем с увеличением давления роль к-фазных процессов ослабляется и, соответственно, усиливается роль газофазных реакций. Расчет скорости горения и температуры поверхности по предложенной модели дает результаты, близкие к экспериментальным. Выводы работы [9] противоречат результатам работы [2] и, в какой-то мере, работ [1, 3].

Авторы работы [9] исходили из идеи равенства скоростей превращения в обеих зонах, выражения для которых получены в аналитическом виде ранее [10, 11]. Предполагается, что модель способна описывать всю совокупность ситуаций, возникающих при горении энергетических материалов: от «режима слияния», когда реакционная зона к-фазы находится в контакте с газофазной зоной реакции, до режима «отрыва», в котором к-фаза не получает тепла из газовой фазы, поскольку пламя в последней возникает в индукционном режиме и расположено на значительном удалении от поверхности.

Скорость горения в к-фазе описывается выражением, в котором учитывается не только тепло, необходимое для прогрева до температуры поверхности T_s , но и тепло, расходуемое на испарение неразложившегося вещества. В этом заключается принципиальное отличие этой модели от других к-фазных моделей горения [8, 12], и возникает противоречие с экспериментально доказанным фактом диспергирования [13, 14], а не испарения неразложившегося в к-фазе вещества при беспламенном режиме горения. В работе [2] при изучении горения октогена в беспламенном режиме в субатмосферной области давлений (0.3 атм) было собрано более 20 % диспергированного исходного вещества. Испарение вещества за счет тепловыделения в к-фазе маловероятно, поскольку отсутствует передача тепла от слоя к слою в отсутствие градиента температуры в поверхностном слое. Можно предположить, что какая-то доля вещества испаряется за счет передачи тепла от локальных перегретых зон, но очевидно, что эта доля незначительна. В то же время модель [9] неспособна описывать горение октогена при низких давлениях в предположении небольшой доли испарившегося вещества α , поскольку при глубинах испарения $\alpha = 0 \div 0.3$ подкоренное

выражение в уравнении (1), приведенном в [9], отрицательно.

Важнейшим параметром к-фазной модели горения является температура поверхности. В работе [9] приведены справочные данные по давлению паров над расплавленным октогеном, однако, как и кем они получены, не указано. По всей видимости, это результаты расчета, поскольку при температурах выше температуры плавления октоген интенсивно разлагается и измерить давление паров обычными методами невозможно. Исходя из этих данных и в предположении равновесия на поверхности в работе [9] рассчитана температура поверхности горения, которая хорошо согласуется с результатами экспериментов [2]. Задавшись температурой поверхности, используя литературные данные по кинетике распада октогена и зная скорость его горения, можно рассчитать по формуле (1) из [9] глубину испарения, соответствующую этой скорости при атмосферном давлении: $\alpha = 0.41$ и 0.85 . Авторы работы [9] выбрали первое значение, однако в этом случае теплового эффекта в к-фазе (206.5 кал/г) хватает не только на прогрев к-фазы до температуры поверхности (110.3 кал/г), плавление (46 кал/г) и испарение (34.9 кал/г), но и на прогрев газовой фазы (15 кал/г), хотя трудно представить, каким образом передается тепло от менее нагретых слоев к более нагретым. При использовании второго корня получается практически газофазный режим горения: в к-фазе выделяется только 52.5 кал/г, а из газовой фазы приходит более чем в три раза больше тепла (176 кал/г). Это также противоречит экспериментально наблюдаемому индукционному режиму горения октогена при низких давлениях. Таким образом, хотя предложенная в [9] модель правильно описывает изменение скорости и температуры поверхности октогена с давлением при горении в режиме «отрыва», она противоречит другим экспериментальным наблюдениям, поскольку заложенные в ее основу физические принципы небесспорны.

При повышенных давлениях ($2 \div 10$ МПа) согласно модели [9] горение октогена протекает в смешанном режиме при совместном участии процессов в конденсированной и газовой фазах, причем с увеличением давления происходит усиление роли газофазных реакций вплоть до того, что показатель в законе горения определяется бимолекулярной ведущей реакцией в газовой фазе. Авторы сами отмечают несоответ-

ствие своей модели результатам работы [5], полученным на основании термопарных измерений, и призывают с осторожностью относиться к использованию термопарной методики для расчетов тепловых потоков в к-фазу. Действительно, абсолютное значение теплового потока сильно зависит от коэффициента теплопроводности, который обычно рассчитывается. Однако на сравнительные величины тепловых потоков неопределенность в значении коэффициента теплопроводности не должна влиять, а они в эксперименте падают. Можно привести еще одно противоречие между выводами модели и экспериментальными фактами: расчет глубины разложения октогена в расплавленном слое на поверхности при экспериментальных температурах поверхности и временах пребывания, задаваемых скоростью горения, дает значения, не снижающиеся, как в модели [9], а растущие с давлением от 50 до 68 %.

Следует отметить, что моделирование газовой фазы в работе [9] также вызывает много вопросов. Во-первых, отказавшись от сложной детализации кинетической схемы в газовой фазе, авторы рассматривали только процесс распада октогена (бимолекулярная активация и мономолекулярный распад), хотя при высоких температурах горения следует ожидать, что не первичный распад, а вторичные реакции окисления-восстановления будут определять скорость тепловыделения в газовой фазе [15]. Кинетика реакции подбиралась подгонкой под известную скорость горения и ранее независимыми методами не определялась. Во-вторых, в [9] недостаточно обоснованно сделан выбор теплоты горения и следующей из нее температуры продуктов горения, от значения которой решающим образом зависит скорость реакций в газовой фазе. Так, тепловой эффект в газовой фазе выбран в [9] равным 350 кал/г. Соответственно полная теплота горения октогена составит 700 кал/г, что заметно меньше теоретического значения 1250 кал/г (H_2O газ). В соответствии с выбранными тепловыми эффектами в конденсированной и газовой фазах температура горения во всем интервале давлений принимается равной 2170 К, что на 750 К меньше адиабатической температуры горения. Авторы работы отмечают, что выбранная температура примерно соответствует термопарным данным. Однако при этом не учитываются ни потери тепла термопарой на излучение, ни увеличение температуры горения с давлением (со-

гласно термодинамическим данным [3] температура растёт с 2370 до 3020 К в интервале давлений $0.1 \div 10$ МПа).

Таким образом, неоспоримые физические принципы, заложенные при создании модели [9], некорректные исходные данные, используемые при моделировании, и противоречащие экспериментальным наблюдениям результаты моделирования не позволяют рассматривать эту модель в качестве реального механизма горения октогена.

Более обоснованным представляется механизм горения октогена, основанный на ведущей роли реакции разложения в расплаве при температуре поверхности в широком интервале давлений; никаких доказательств его некорректности не получено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Палецкий А. А., Волков Е. Н., Коробейничев О. П. Структура пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 26–43.
2. Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В. Механизм горения октогена в широком интервале давлений // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 128–146.
3. Зенин А. А., Финяков С. В. Исследование механизма горения гексогена и октогена различными экспериментальными методиками // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 5. — С. 60–81.
4. Zenin A. A. HMX and RDX: Combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion // J. Propulsion and Power. — 1995. — V. 11, N 4. — P. 752–758.
5. Зенин А. А., Пучков В. М., Финяков С. В. Характеристики волн горения октогена при различных давлениях и начальных температурах // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 2. — С. 59–66.
6. Zenin A., Finjakov S. Characteristics of octogen and hexogen combustion: A comparison // Proc. 37th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 27–30 June 2006. — Paper 118. — P. 1–18.
7. Davidson J. E., Beckstead M. W. A three-phase model of HMX combustion // Proc. 26th Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1996. — P. 1989–1996.
8. Зельдович Я. Б. Теория горения порохов и взрывчатых веществ // Журн. эксперим. и теор. физики. — 1942. — Т. 12, № 11–12. — С. 498–524.
9. Струнин В. А., Николаева Л. И., Манелис Г. Б. Моделирование горения октогена // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 7. — С. 63–70.
10. Струнин В. А., Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г., Манелис Г. Б. Стационарное горение разлагающихся и испаряющихся конденсированных веществ // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 1. — С. 3–9.
11. Струнин В. А., Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г., Манелис Г. Б. Режимы горения летучих веществ, разлагающихся в конденсированной и газовой фазах // Физика горения и взрыва. — 1986. — Т. 22, № 1. — С. 40–47.
12. Merzhanov A. G. The theory of stable homogeneous combustion of condensed substances // Combust. and Flame. — 1969. — V. 13, N 2. — P. 143–156.
13. Беляев А. Ф., Беляева А. Е. Изучение горения фульмината ртути // Журн. физ. химии. 1946. — Т. 20. — С. 7–15.
14. Похил П. Ф. О механизме горения бездымных порохов / Физика взрыва: сб. № 2. — М.: Изд-во АН СССР, 1953.
15. Синдицкий В. П. О природе ведущей реакции при горении энергетических материалов по газофазной модели // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 3. — С. 59–71

Поступила в редакцию 6/VII 2010 г.,
в окончательном варианте — 25/XI 2010 г.