

А. И. РОЗЛОВСКИЙ

О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ СИСТЕМ СО СВЯЗАННЫМ АЗОТОМ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 22 V 1970)

Известно, что при горении ряда взрывчатых веществ (в.в.) и порохов основная реакция протекает в газовой фазе после испарения⁽¹⁾ или газификации⁽²⁾ конденсированного вещества. Первичные продукты газификации и разложения азотсодержащих порохов и в.в. представляют собой смесь окислов азота, предположительно в основном двуокиси, с рядом горючих и инертных газов. Последующая газофазная реакция заключается в раскислении окислов азота горючими газами.

Однако известные факты о реакционной способности окислов азота не позволяют считать, что это реакции прямого окисления, так как окислы азота в качестве окислителя отличаются значительной флегматичностью⁽³⁾, которая обусловлена необходимостью участия в элементарной реакции полного раскисления связанного азота двух его атомов⁽⁴⁾. Флегматичность смесей NO проявляется в малых значениях нормальной скорости пламени u_n при очень высоких температурах горения T_b , а также в высоких температурах воспламенения. Имеются указания, хоть менее определенные, и на флегматичность горючих смесей двуокиси азота. Смесь $C_2H_6 + 3,5NO_2$ горит столь же медленно, как и смесь $C_2H_6 + 7NO$ ⁽⁵⁾; более быстрое горение смеси $NO_2 + 2H_2$, чем смеси $NO + H_2$ обусловлено неполным раскислением NO_2 — до NO^(5, 6). Концентрационные пределы распространения пламени для смесей с горючими газами у обоих окислов уже, чем для соответствующих смесей с кислородом. У смесей с окислами азота больше энергии поджигания и критический диаметр гашения.

Флегматичность известных горючих смесей с NO и NO_2 делает непонятным механизм газофазных реакций для горения порохов и в.в., если эти процессы моделировать реакциями прямого окисления горючих газов окислами азота: в аналогичных условиях массовые скорости горения G подобных газовых смесей значительно меньше, чем у конденсированных продуктов. Так, для нитроглицеринового пороха уже при 1 ата G больше⁽⁷⁾, чем у стехиометрических смесей NO или NO_2 с алканами, для которых T_b выше на 1000° и более; диспергирование пороха здесь заметно не увеличивает скорость горения⁽⁸⁾.

В пламени распада парообразного метилнитрата⁽⁹⁾ при постоянном давлении 50 мм и $T_b = 1320^\circ K$ образуется смесь $CO + 0,5H_2 + NO + H_2O$. Наблюдаемая в этих условиях скорость горения жидкого метилнитрата соответствует (для пара) $u_n \approx 10$ м/сек. Это на два порядка больше возможной скорости догорания смеси указанного состава, поэтому такой реакцией нельзя объяснить механизм горения жидкого в.в. Примерно такая же газовая смесь с температурой 1650° K образуется при горении нитрогликоля⁽¹⁰⁾. Однако для жидкого продукта $G = 0,4$ г/см²·сек, что больше, чем у стехиометрических смесей NO, имеющих $T_b \approx 3300^\circ K$. С другой же стороны, эта скорость горения, соответствующая скорости реакции в пламени 130 г/см²·сек, на 4 порядка меньше вычисляемой экстраполяцией к 1650° K скорости медленного (допламенного) распада нитрогликоля. Так, на последовательных стадиях реакции в этой системе уменьшается ее скорость, относимая к одинаковой температуре.

Непонятно большие скорости горения порохов и в.в. можно связать с протеканием в промежуточных продуктах быстрых реакций окислов азота: с радикалами и квазирадикальным присоединением к непредельным соединениям. Была установлена возможность взаимодействия $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4$ уже при комнатной температуре (²). Еще быстрее происходит присоединение NO_2 к бутадиену; при комнатной температуре, давлении 1 ата и содержания компонентов порядка десятых процента оно практически завершается за 1 сек, реакция имеет энергию активации 3 ккал/моль (¹¹). Наблюдавшиеся (⁵) аномально большие значения u_n при горении смесей ацетилена с NO и с NO_2 и этилена с NO также дают некоторое указание на более высокую реакционную способность таких систем.

Квазирадикальными реакциями окислов азота с непредельными углеводородами можно объяснить взрывы их твердых смесей при размораживании уже до $-(80 \div 60)^\circ\text{C}$ (¹²). Образование таких систем является причиной взрывов промышленных холодильных установок (^{13, 14}). Замороженные смеси с NO_2 аналогичны системам свободных радикалов в матрицах из инертного вещества. Фиксированное расположение молекул компонентов в твердом продукте препятствует протеканию реакции. При размораживании становится возможным сближение и взаимодействие молекул, почти не требующее активации. Реакция протекает во всем объеме, в реакционной среде высокой плотности; поэтому уже при небольшой начальной скорости происходит тепловой взрыв. Взрывчатая среда возникает до реакции присоединения, продукты которой безопасны, как видно на примере системы $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{NO}_2$.

Присоединение окислов азота к непредельным соединениям, по существу, наблюдали еще 70 лет назад Демьянов (¹⁵), а затем Виланд (¹⁶). Однако его кинетические закономерности оставались неизвестными, а сам процесс трактовался как реакция нитрования, а не присоединения. Проявление квазирадикальной природы можно усмотреть и в большей скорости нитрования двуокисью азота ароматических углеводородов, которая при температуре, порядка комнатной, примерно такая же, как у алканов при температурах, больших на $200-250^\circ$ (¹⁷). Это может быть обусловлено определенной ненасыщенностью бензольной группы.

Изложенные факты приводят к выводу, что насыщенные соединения — водород, окись углерода, метан и т. д. — не могут быть горючим компонентом в смеси с окислами азота, взаимодействие между которыми определяют ход газофазных процессов горения азотсодержащих систем. Можно полагать, что в продуктах первичного распада порохов и в.в. происходит быстрое присоединение окислов азота к непредельным продуктам. Помимо устойчивых непредельных соединений, в подобных реакциях могут участвовать и енольные формы карбонильных соединений, причем образующихся в сверхравновесных количествах. Подобными реакциями, а не окислением устойчивых горючих окисью и двуокисью азота, моделируются процессы горения порохов и в.в.

Возможна следующая принципиальная схема горения порохов и в.в. После первичного распада образуется смесь NO_2 и системы горючих и инертных газов X_1 , часть которых отличается высокой реакционной способностью. Она может быстро, с малой энергией активации реагировать с окислами азота, а также спонтанно превращаться в мало активную систему X_2 , для которой скорость реакции невелика даже при очень высоких температурах. Продукт присоединения NO_2 имеет свойства свободного радикала. Как видно на примере реакции $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{NO}_2$ (¹¹), наиболее вероятно присоединение к продукту другой молекулы NO_2 , после чего происходит быстрая внутримолекулярная перегруппировка и освобождение элементарного азота.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Академии наук СССР
Казань

Поступило
5 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Беляев, ЖФХ, 12, 93 (1938). ² Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, 12, 498 (1942). ³ Н. Н. Михайловская, А. И. Розловский, К. С. Степанова, ДАН, 184, № 3, 608 (1969). ⁴ А. И. Розловский, ЖФХ, 30, 912 (1956). ⁵ Н. С. Wolfhard et al., Disc. Farad. Soc., № 14, 97 (1953); IV Symp. Combustion, 1953, p. 420. ⁶ Я. Н. Насиров, Ю. Х. Шаулов, ДАН, 108, 868 (1956). ⁷ Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев, Горение гетерогенных конденсированных систем, «Наука», 1967. ⁸ П. Ф. Похил, Сборн. Физика взрыва, № 2, 1953, Изд. АН СССР, стр. 181. ⁹ Я. Б. Зельдович, Ю. Х. Шаулов, ЖФХ, 20, 1359 (1946). ¹⁰ А. Ф. Беляев, ЖФХ, 14, 1009 (1940). ¹¹ А. И. Розловский, В. А. Грязнов, Матер. научн. конфер. ИОФХ АН СССР, 1970, стр. 174. ¹² В. А. Лишневский, Б. М. Ужиков, Г. В. Сергеев, ДАН, 142, 1116 (1962). ¹³ И. И. Гельперин, А. П. Дарюсин, Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 7, 661 (1962); 9, 289 (1964). ¹⁴ S. Haseba, T. Shimose et al., Chem. Eng. Progr., 62, 92 (1966). ¹⁵ Н. Я. Демьянов, ЖРФХО, 33, 275 (1901). ¹⁶ H. Wieland et al., Ber., 40, 4825 (1907); Lieb. Ann. Chem., 360, 299 (1908); 424, 71, 75, 92, 100, 107 (1921). ¹⁷ А. В. Топчиев, Избр. тр., 1, Нитрование, «Наука», 1965.