



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует статьи по следующей тематике:
элементарные физико-химические процессы • строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия • реакционная способность, кинетика химических реакций, катализ • влияние внешних факторов на физико-химические превращения • физико-химические процессы на поверхности • ударные волны • горение и взрыв • физические методы исследования химических реакций • химическая физика биологических процессов • динамика транспортных процессов • электрические и магнитные свойства материалов • химическая физика полимерных материалов • химия атмосферы и экология • химическая физика наноматериалов



СОДЕРЖАНИЕ

Том 42, номер 9, 2023

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Игнатьева Е.Л., Дашко Д.В.,
Разносчиков В.В., Яновский Л.С.

Кинетика термического распада п-цианометильных производных
7-дифуразанофуросаноазепина и 7-трифуразаноазепина

3

Горение, взрыв и ударные волны

Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И., Васильев Д.С.

Исследование макрокинетических параметров горения порошковых и гранулированных
смесей на основе Ti + C. Объяснение парадокса “отрицательной энергии активации”

11

Лемперт Д.Б., Игнатьева Е.Л., Степанов А.И., Дашко Д.В., Казаков А.И.,
Набатова А.В., Шилов Г.В., Корчагин Д.В., Алдошин С.М.

Метилзамещенные производные фуразаноазепинов: синтез, структура, энтальпия
образования, баллистическая эффективность

20

Шкадинский К.Г., Шатунова Е.Н., Самойленко Н.Г., Корсунский Б.Л.

Математическое моделирование экзотермического химического взаимодействия
в реакторе вытеснения, содержащем эмульсию, при воздействии гравитационных сил

30

Кришеник П.М., Костин С.В., Рогачев С.А.

Растяжение и сжатие квазиизобарического фильтрационного фронта горения
пористых сред

39

Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С.

Влияние состава смеси на окисление пропана в режиме стабилизированного
холодного пламени

47

Зверев А.С., Звекон А.А., Пугачев В.М., Дудникова Ю.Н., Руссаков Д.М.,
Нурмухаметов Д.Р., Митрофанов А.Ю.

Управление чувствительностью тетранитрата пентаэритрита к видимому лазерному
излучению путем добавки структурированного на наноуровне порошка ZnO:Ag

53

Ермолаев Б.С., Комиссаров П.В., Басакина С.С., Лавров В.В.

Оценка скоростей экзотермических реакций при неидеальной детонации тройных
смесей нитрометан – перхлорат аммония – алюминий

63

Химическая физика биологических процессов

Полетаев А.И.

Индукцированная оптическая активность профлавина в комплексах с ДНК

74

Динамика транспортных процессов

Лебедь И.В.

Воздействие коэффициента турбулентности и числа рейнольдса на формирование
турбулентного процесса. 1. Коэффициент хаотичности

83

Правила для авторов

92

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА N-ЦИАНОМЕТИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ 7-ДИФУРАЗАНОФУРОКСАНОАЗЕПИНА
И 7-ТРИФУРАЗАНОАЗЕПИНА

© 2023 г. А. И. Казаков^{1*}, Д. Б. Лемперт¹, А. В. Набатова¹, Е. Л. Игнатьева¹,
Д. В. Дашко², В. В. Разносчиков¹, Л. С. Яновский^{1,3}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

³Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 06.06.2022;

после доработки 10.06.2022;

принята в печать 20.06.2022

Изучена термическая стабильность N-цианометильных производных 7H-дифуразанофуроксаноазепина и 7H-трифуразаноазепина в неизотермическом и изотермическом режимах. Определены формально-кинетические закономерности распада и температурные зависимости констант скорости реакций. Сопоставлена термическая стабильность цианометильных, аллильных и аминных производных азапинов.

Ключевые слова: 7H-дифуразанофуроксаноазепин, 7H-трифуразаноазепин, N-цианометильные производные азапинов, термический распад, кинетика.

DOI: 10.31857/S0207401X23090030, EDN: WTIVXX

ВВЕДЕНИЕ

Значительным прогрессом за последнее время в области применения высокоэнтальпийных полиазотистых соединений, содержащих фуразановые, фуросановые и азапиновые N-гетероциклы [1–7], было предложение по их использованию в качестве диспергаторов для газогенераторных двигателей. В качестве возможных диспергаторов рассматривался и ряд других соединений [8–12], но они были исключены из дальнейшего рассмотрения вследствие либо низкой термической стабильности, либо высокой чувствительности к механическим воздействиям или высокозатратного синтеза. Баллистическая эффективность топлив для газогенераторных двигателей в высокой степени пропорциональна объемной низшей теплоте сгорания Q_v^{low} в воздухе топливной композиции, для которой расчетная величина температуры адиабатического превращения в газогенераторе в отсутствие воздуха составляет 1500 К. Применение таких диспергаторов, как 7-амино-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3",4"-*d*]азепин ($Az(O)NH_2$), 7-аллил-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3",4"-*d*]азепин ($Az(O)All$), 7-аллил-7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3",4"-*f*]азепин ($AzAll$), 7-цианометил-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3",4"-*d*]азепин

($Az(O)CH_2CN$), 7-цианометил-7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3",4"-*f*]азепин ($AzCH_2CN$) (табл. 1) и некоторых других позволило на 17–18% поднять дальность полета по сравнению с топливами, содержащими перхлорат аммония (ПХА) в качестве диспергатора [1, 3, 8]. Бинарные композиции этих компонентов с изопреновым каучуком СКИ-3 способны обеспечить достижение величин $Q_v^{low} \sim 33$ МДж/л для рецептур, температуры адиабатического превращения которых находятся на уровне 1500 К.

Одним из наиболее перспективных диспергаторов из класса высокоэнтальпийных N-гетероциклов сегодня считается $Az(O)NH_2$ [4]. Было решено синтезировать диспергаторы на основе производных 7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3",4"-*d*]азепина и 7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3",4"-*d*]азепина, заменив в них атом водорода на группы, одновременно повышающие энтальпию образования и теплоту сгорания целевого соединения, в частности, на аллильную, содержащую двойную связь, и цианометильную группу.

Была исследована кристаллическая структура синтезированных соединений, определена их экспериментальная энтальпия образования, и на основе этих данных оценена их эффективность в

Таблица 1. Аминные и алкильные производные 7Н-дифуразанофуроксаноазепина и 7Н-трифуразаноазепина

Az(O)NH ₂	Az(O)AlI	AzAlI	Az(O)CH ₂ CN	AzCH ₂ CN

качестве диспергаторов в газогенераторных двигателях [1, 3]. Установлено, что бинарные композиции на основе **AzAlI**, **Az(O)AlI**, **Az(O)CH₂CN** и **AzCH₂CN** и каучука СКИ-3 могут обеспечить уровень дальности полета 98,6, 101, 101 и 103% соответственно от величины, которую обеспечивает соединение **Az(O)NH₂** с СКИ-3 [1, 3].

Видно, что четыре диспергатора твердых топлив (**AzAlI**, **Az(O)AlI**, **Az(O)CH₂CN** и **AzCH₂CN**) проявляют баллистическую эффективность, близкую к **Az(O)NH₂**. Топлива для газогенераторных двигателей, в отличие от СТРТ, эксплуатируются при существенно более высоких температурах, поэтому при близости величин баллистической эффективности диспергаторов выбор одного из них для целевого применения определяется в большей степени его термической стабильностью. В работах [2, 4] изучена кинетика тепловыделения в реакциях термического разложения соединений **Az(O)NH₂**, **Az(O)AlI** и **AzAlI** и проанализирована связь термической стабильности исследуемых соединений со строением их молекул. Настоящая работа посвящена изучению кинетики термического разложения **AzCH₂CN** и **Az(O)CH₂CN**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **AzCH₂CN** и **Az(O)CH₂CN** получали из 7Н-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепина и 7Н-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина соответственно по реакции с бромистым цианметилом. Высокая чистота продуктов подтверждается результатами элементного анализа и данными ЯМР-спектроскопии [3].

Исследование кинетики тепловыделения при термическом превращении образцов **AzCH₂CN** и **Az(O)CH₂CN** в изотермических условиях проводили на автоматическом дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-2 [13] в стеклянных запаянных ампулах внутренним объемом около 1 см³, не имеющих холодных частей, что позволяло сохранять все продукты превращения в зоне реакции. Навеска исследуемых веществ составляла примерно 20 мг, а величина отношения массы навески к свободному объему ампулы — примерно

$5 \cdot 10^{-3}$ г/см³ при всех указанных температурах испытаний.

Численным интегрированием от нулевого до текущего момента времени t экспериментальной зависимости скорости тепловыделения от времени находили величину количества тепла Q_t , выделившегося к данному моменту времени,

$$Q_t = \int_0^t (dQ/dt) dt,$$

где dQ/dt — скорость тепловыделения, а полную теплоту реакции интегрированием функции $dQ/dt(t)$ до времени завершения процесса разложения:

$$\int_0^\infty \frac{dQ}{dt} dt = Q_0.$$

Глубину реакции η определяли по отношению Q_t/Q_0 .

Термические превращения исследуемых образцов в неизотермическом режиме изучали методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F3 (Netzsch, Германия) в диапазоне температур 30–430°C в потоке газообразного аргона (40 мл/мин) и скорости нагрева 5 град/мин. Для измерений использовали стандартные корундовые тигли ($V = 85$ мкл, $d = 6.8$ мм), завальцованные крышкой с отверстием, и платина/платинородиевый S-образный держатель образца. В качестве эталона использовали пустой тигель. Взвешивание осуществляли на внутренних весах анализатора с точностью $\pm 10^{-4}$ мг. Масса навески составляла ~2 мг. Перед измерением определяли базовую линию путем построения кривой коррекции с пустыми тиглями. Анализ газов, образующихся в результате разложения образца, проводили с помощью подключенного к прибору квадрупольного масс-спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности тепловыделения при разложении AzCH_2CN

На рис. 1 представлены результаты по кинетике термического разложения AzCH_2CN , полученные методами ТГ и ДСК. На кривой ДСК при разложении AzCH_2CN наблюдаются три эндотермических пика. До плавления наблюдается полиморфный переход при температуре 152.2°C с теплотой, составляющей -8.2 Дж/г. Второй эндотермический пик при температуре 179.6°C отвечает плавлению соединения, теплота процесса составляет -73.75 Дж/г. Далее с ростом температуры наблюдается только начало экзотермического разложения с максимальной скоростью тепловыделения при 274.6°C , затем наблюдается третий эндотермический пик при температуре 320.95°C , соответствующий испарению образца с суммарным эндотермическим эффектом, равным -570.2 Дж/г. Общая потеря массы при достижении температуры 330°C составила $\sim 98.13\%$.

Для получения данных, необходимых для расчета глубины разложения исследуемого соединения как функции температуры и времени, было проведено изучение кинетики реакции в изотермических условиях с определением закона зависимости скорости реакции от глубины разложения и зависимости кинетических констант от температуры. Полученные экспериментальные кривые зависимости скоростей тепловыделения при разложении соединения AzCH_2CN в интервале температур $250\text{--}290.0^\circ\text{C}$ в изотермических условиях представлены на рис. 2.

Полный тепловой эффект реакции термического разложения AzCH_2CN в изотермических экспериментах в запаянных ампулах составляет около 3 кДж/г. Форма кривых зависимости скорости тепловыделения от текущей теплоты реакции с максимумом скорости при глубине разложения $\approx 33\%$ (рис. 2) может свидетельствовать о протекании процесса разложения по закону автокаталитической реакции второго порядка по исходному веществу и первого порядка по продукту реакции:

$$d\eta/dt = k_1(1-\eta)^2 + k_2(1-\eta)^2\eta, \quad (1)$$

где k_1 , с^{-1} — константа скорости некаталитической реакции; k_2 , с^{-1} — константа скорости каталитической реакции. В координатах $(d\eta/dt)/(1-\eta)^2 - \eta$ на рис. 3 представлены линейные зависимости величины $(d\eta/dt)/(1-\eta)^2$ от глубины разложения при исследованных температурах, по которым из величин отрезков, отсекаемых на оси ординат, и из величин тангенсов углов наклона найдены соответствующие значения коэффициентов k_1 и k_2 (табл. 2). Установленные температурные зависимости констант скоростей представлены в виде

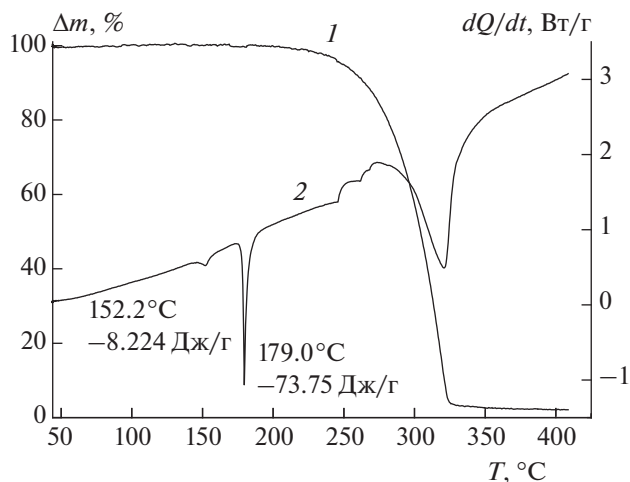


Рис. 1. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) при термическом разложении AzCH_2CN . Масса навески ~ 2 мг, скорость нагрева — 5 К/мин, скорость продувки аргоном — 40 мл/мин.

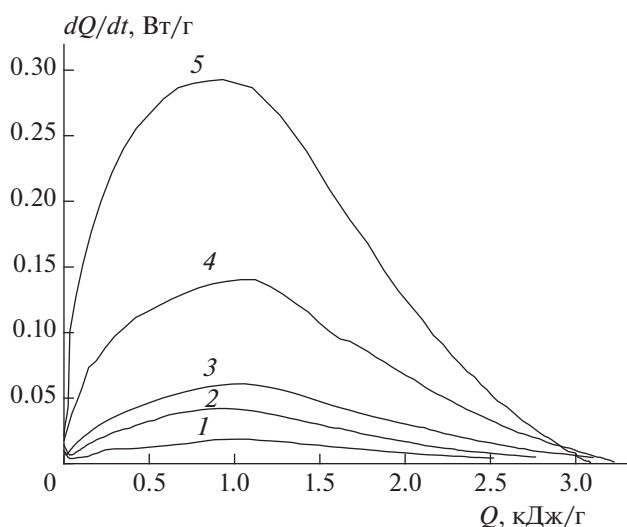


Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения dQ/dt от количества тепла Q , выделившегося к данному моменту времени при разложении AzCH_2CN при различных температурах: 1 — 250.3°C ; 2 — 260.3°C ; 3 — 264.7°C ; 4 — 281.5°C ; 5 — 290.0°C .

$$k_1 = 10^{21.6 \pm 0.5} \exp[(-280.6 \pm 5.2) \cdot 10^3/RT], \text{ с}^{-1}, k_2 = 10^{6.5 \pm 0.9} \exp[(-107.3 \pm 9.8) \cdot 10^3/RT], \text{ с}^{-1}, R = 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Кинетические закономерности тепловыделения при разложении $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$

На рис. 4 приведены результаты по кинетике реакции термического превращения $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$, полученные методами ТГ и ДСК. На кривой ДСК наблюдаются три пика — эндотермический и два

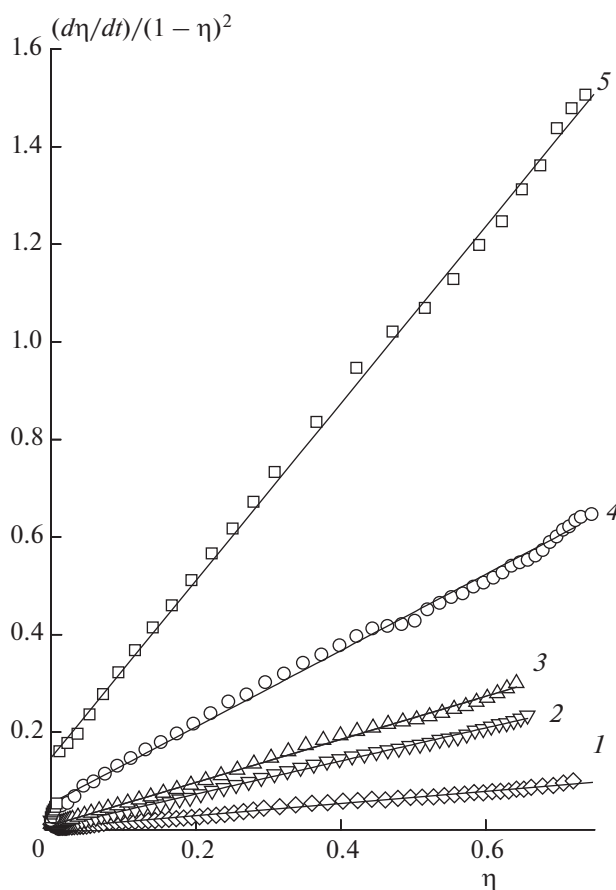


Рис. 3. Зависимость величины $(d\eta/dt)/(1-\eta)^2$ от глубины превращения η при разложении AzCH_2CN при различных температурах: 1 – 250.3; 2 – 260.3; 3 – 264.7; 4 – 281.5; 5 – 290.0 °C.

экзотермических. Первый из них при температуре 196.3 °C отвечает плавлению соединения, теплота этого процесса равна –70.98 Дж/г. Экзотермические пики на кривой ДСК и соответствующие потери массы отвечают процессу термического разложения. Первый экзотермический пик наблюдается при температуре 302.6 °C, соответствующий ему тепловой эффект составляет 545.3 Дж/г.

Второй пик тепловыделения с теплотой разложения в 354.3 Дж/г отмечается при температуре 355.4 °C. При нагревании до 450 °C потеря массы составила ~76.77%. Таким образом, в процессе разложения $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ при высоких температурах в условиях открытой проточной системы образуется около 23.23% конденсированного продукта реакции. Этим соединением $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$ отличается

Таблица 2. Значения константы скорости реакций термического разложения AzCH_2CN и $\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$

Параметры	Значения параметров					
	AzCH_2CN					
$T, ^\circ\text{C}$	250.3	260.3	264.7	281.5	290	
$k_1 \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	0.46	1.4	2.4	15	41	
$k_2 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	6.3	9.4	12	22	37	
$\text{Az(O)CH}_2\text{CN}$						
$T, ^\circ\text{C}$	210	219.3	230.4	241.0	250.3	260.3
$k_1 \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	4.1	7.0	14	42	73	160
$k_2 \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	4.6	10	22	44	67	120

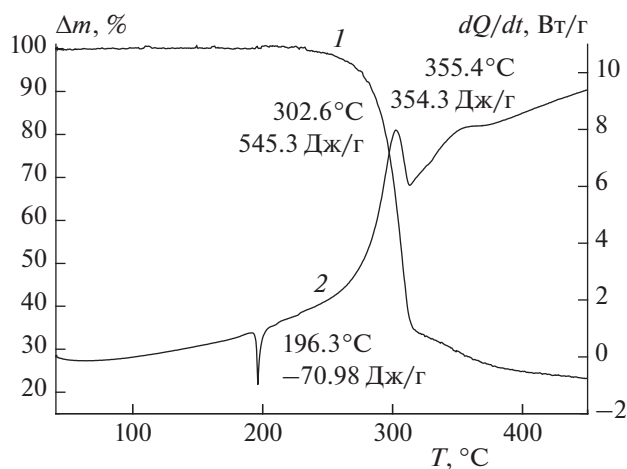


Рис. 4. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) при термическом разложении $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$. Масса навески ~2 мг, скорость нагрева — 5 К/мин, скорость продувки аргоном — 40 мл/мин.

ся от AzCH_2CN , в случае которого потеря массы близка к 100% за счет образования газообразных продуктов и испарения исходного AzCH_2CN .

В отличие от $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$, который разлагается в твердой фазе без предварительного плавления, AzCH_2CN и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ разлагаются с заметными скоростями, перейдя в жидкую фазу. Термическое превращение $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ в изотермических условиях в закрытой системе протекает, как

и в случае $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$, по кинетическому закону автокаталитической реакции первого порядка:

$$d\eta/dt = k_1(1 - \eta) + k_2(1 - \eta)\eta,$$

где k_1 , с^{-1} — константа скорости некаталитической реакции; k_2 , с^{-1} — константа скорости каталитической реакции.

Об этом свидетельствует форма кривых зависимости скорости тепловыделения от текущей теплоты реакции с максимумом скорости при глубине разложения $\approx 50\%$ (рис. 5) и выполнение линейных зависимостей удельных скоростей реакции от глубины разложения до больших глубин разложения (рис. 6).

Выражения для температурных зависимостей констант скоростей k_1 и k_2 , (с^{-1}) найденных по величинам отрезков, отсекаемым на оси ординат, и по величинам тангенсов углов наклона прямых соответственно при различных температурах (рис. 6), представлены в виде

$$k_1 = 10^{11.7 \pm 0.8} \exp\left[(-158.5 \pm 8.1) \cdot 10^3 / RT\right],$$

$$k_2 = 10^{10.6 \pm 0.6} \exp\left[(-137.3 \pm 6.0) \cdot 10^3 / RT\right].$$

Варьирование отношения величины массы навески к величине внутреннего объема ампулы m/V примерно в 2.5 раза в процессе исследования разложения соединений AzCH_2CN и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ не повлияло на величину степени автокатализа. Следовательно, скорость разложения увеличивается по ходу процесса разложения как AzCH_2CN ,

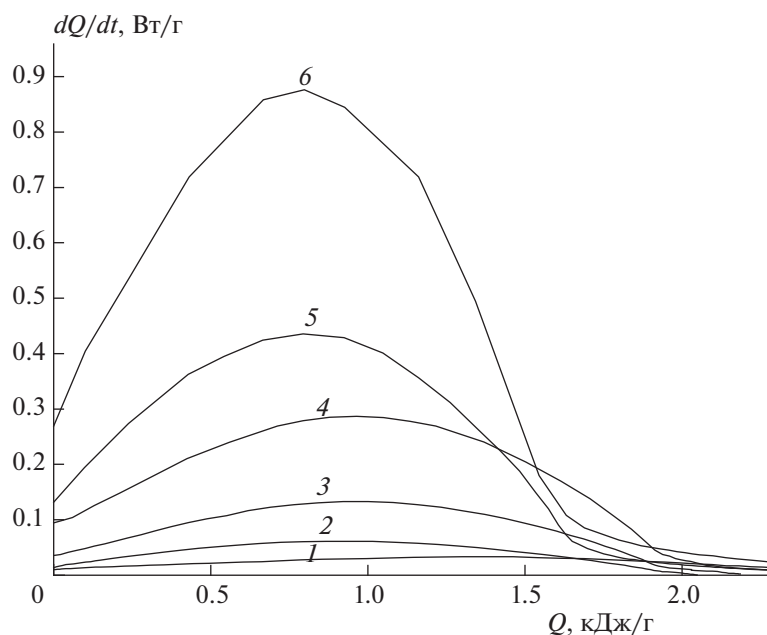


Рис. 5. Зависимость скорости тепловыделения dQ/dt от количества тепла Q , выделившегося к данному моменту времени при разложении $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ при различных температурах: 1 — 210.0; 2 — 219.3; 3 — 230.4; 4 — 241.0; 5 — 250.3; 6 — 260.3°C.

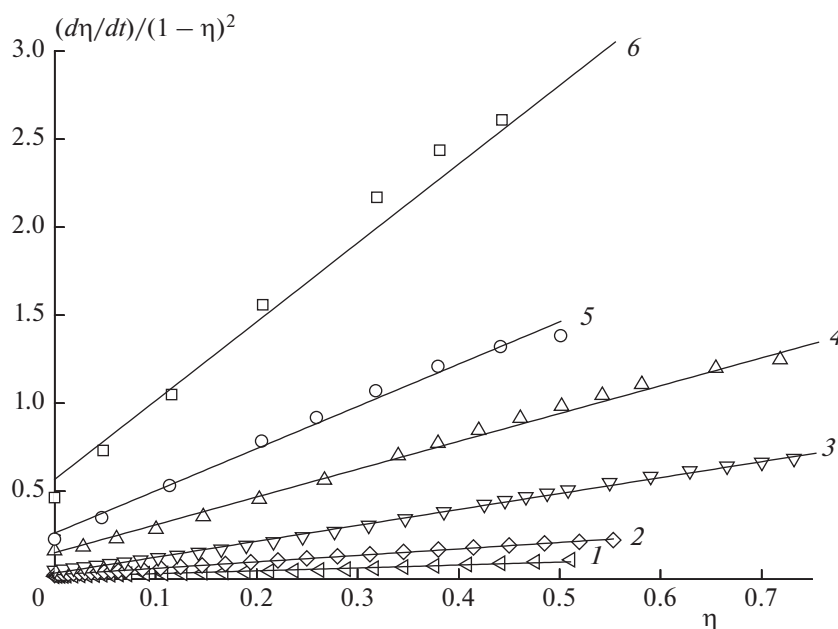
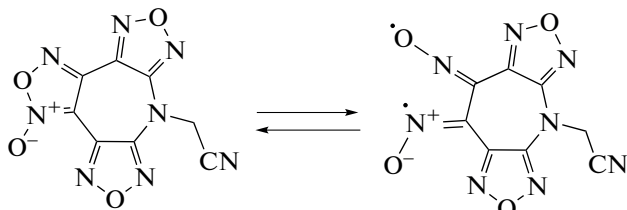


Рис. 6. Зависимость удельной скорости реакции термического разложения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ от глубины превращения при различных температурах: 1 — 210.0; 2 — 219.3; 3 — 230.4; 4 — 241.0; 5 — 250.3; 6 — 260.3 °C.

так и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ за счет накопления конденсированных продуктов разложения.

Температуры в изотермических экспериментах, при которых на микрокалориметре наблюдались измеримые скорости реакции при разложении $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ (210.0–260.3 °C), были существенно меньше соответствующих температур при разложении AzCH_2CN (250.3–290.0 °C). Данные неізотермических измерений ДТА по температурам начала интенсивного разложения, составляющие 301 и 335 °C для соединений $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ и AzCH_2CN соответственно, также подтверждают более низкую термостабильность $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ по сравнению с AzCH_2CN . Более низкая термостабильность $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ связана с наличием в его молекуле фуроксанового цикла, который менее термостоек по сравнению с фуразановыми циклами. Фуроксановые циклы, как и фуразановые, подвержены обратимому ступенчатому циклораспаду с образованием бирадикального переходного состояния [14].



Согласно масс-спектрометрическим данным основными конечными газообразными продуктами разложения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ и AzCH_2CN явля-

ются формальдегид CH_2O (30), N_2 (28), NO (30), CO (28), N_2O (44), CO_2 (44), HCN (27), $(\text{CN})_2$ (52), HCNO (43). Суммарная теплота разложения как $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$, так и AzCH_2CN , измеренная в неизотермических условиях, существенно меньше аналогичных величин, полученных в изотермических условиях, (например, в случае $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ различие составляет примерно два раза) что, вероятно, связано с уносом из реакционной зоны продукта реакции — двуокиси азота NO_2 с газом-носителем аргоном и уменьшением вклада вторичных экзотермических реакций с участием NO_2 в суммарную теплоту. Масс-спектрометрическим методом установлено, что молекула NO_2 появляется и исчезает в области температур вблизи первого экзотермического пика разложения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ (рис. 4).

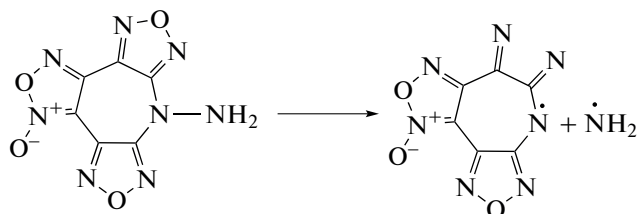
Величины константы скорости начальной реакции термического превращения при 250 °C в ряду исследованных цианометильных и ранее исследованных аллильных производных азепинов $\text{Az}(\text{O})\text{All}$, $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$, AzAll , AzCH_2CN соотносятся как $7 \cdot 10^4 : 1.6 \cdot 10^2 : 7 \cdot 10^1 : 1.3 \cdot 10^1 : 1$. За единицу принята константа скорости реакции разложения соединения AzCH_2CN . В табл. 3 представлены времена достижения 1%-ной глубины разложения исследуемых соединений при 250 °C.

Фуразановые циклы, входящие в состав молекул AzCH_2CN и AzAll , должны быть более термостабильными по сравнению с фуроксановыми циклами [14] в составе молекул $\text{Az}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$

Таблица 3. Время достижения 1%-ной глубины разложения исследуемых соединений при 250°C

Соединение	Время
Az(O)All	3.2 с
Az(O)CH ₂ CN	2.3 мин
Az(O)NH ₂	5 мин
AzAll	27 мин
AzCH ₂ CN	6.2 ч

и **Az(O)All**. Наблюдаемая относительно более высокая термостабильность **Az(O)NH₂** по сравнению с термостабильностью **Az(O)CH₂CN** связана с тем, что соединение **Az(O)NH₂**, в отличие от всех исследованных азепинов, разлагается без предварительного плавления в твердой фазе. Тормозящий разложение эффект кристаллической решетки [15], количественно выражающийся отношением констант скоростей разложения соединения в жидкой и твердой фазе, должен приводить к увеличению термостабильности **Az(O)NH₂**. Однако отношение константы скорости разложения **Az(O)CH₂CN** в расплаве к константе скорости **Az(O)NH₂** в твердой фазе составляет примерно один порядок, что меньше предельной величины тормозящего эффекта, составляющей $\sim 10^2$ [15]. Наблюдаемое отношение констант скоростей может быть объяснено, исходя из особенностей связи N—N, имеющейся в молекуле **Az(O)NH₂**. Вследствие отталкивания *p*-орбиталей соседних атомов азота длина одинарной связи между атомами азота (1.40 Å) больше суммы ковалентных радиусов атомов азота ($2 \times 0.53 = 1.06$ Å). В итоге связь N—N характеризуется очень низкой энергией диссоциации (151.8 кДж/моль) по сравнению с другими видами связей в органических соединениях, в том числе и с энергией связи C—N (272.0 кДж/моль) азепинового цикла с нитрильным фрагментом в **Az(O)CH₂CN** и **AzCH₂CN**. Наблюдаемая энергия активации некаталитической реакции разложения **Az(O)NH₂** (141.8 кДж/моль) [4] близка к величине энергии связи N—N. В данном случае начальная реакция разложения протекает с образованием азепенильного радикала и радикала NH₂:



Наименьшую стабильность среди сравниваемых производных азепинов имеет соединение **Az(O)All**, содержащее кратные связи C=C, и при относительно низких температурах вступающее в

реакцию термически инициированной полимеризации вследствие образования бирадикалов при раскрытии фуроксанового цикла. Высокая термостабильность второго аллильного производного азепина — **AzAll** объясняется тем, что в этом соединении концентрация бирадикальных фрагментов при относительно низких температурах недостаточна для инициирования процесса полимеризации вследствие более высокой термостабильности фуразановых циклов, и, вероятно, данный процесс протекает только в области высоких температур с последующим разложением продукта полимеризации **AzAll** по двойным связям.

ВЫВОДЫ

1. Разложение 7-цианометил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]азепин (**AzCH₂CN**) в температурном интервале 250–290.0°C протекает с тепловыделением по закону автокаталитической реакции второго порядка по исходному веществу и первого порядка по продукту реакции. Менее термостабильный 7-цианометил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепин (**Az(O)CH₂CN**) разлагается с тепловыделением по закону автокаталитической реакции первого порядка в температурном интервале 210–260°C.

2. Величины константы скорости начальных стадий термического превращения при 250°C цианометильных и ранее исследованных аллильных производных азепинов в ряду **Az(O)All**, **Az(O)CH₂CN**, **Az(O)NH₂**, **AzAll**, **AzCH₂CN** соотносятся как $7 \cdot 10^4 : 1.6 \cdot 10^2 : 7 \cdot 10^1 : 1.3 \cdot 10^1 : 1$. Термостабильность производных азепинов определяется наличием или отсутствием в их составе фуроксановых циклов, наличием связи N—N азепинового цикла с заместителем, наличием кратных связей в заместителе и фазовым состоянием соединения, в котором протекает разложение.

3. Установлено, что температуры плавления и теплоты плавления для соединений **AzCH₂CN** и **Az(O)CH₂CN** составляют 179.6°C, –73.75 Дж/г и 196.3°C, –70.98 Дж/г соответственно.

Работа выполнена по темам госзадания (№ АААА-А19-119101690058-9 и № АААА-А19-119120690042-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 3.
2. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 3.
3. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 11.
4. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № S13. С. 1657; <https://doi.org/10.1134/S0044461819130036>

5. Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Аверьков И.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 4. С. 685.
6. Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 3. С. 322; <https://doi.org/10.1134/S0044461819030071>
7. Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Яновский Л.С. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 12. С. 1577; <https://doi.org/10.1134/S0044461819120089>
8. Лемперт Д.Б., Чапышев С.В., Казаков А.И. и др. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 1. С. 27; <https://doi.org/10.15372/FGV20190103>
9. Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Шереметев А.Б. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 10. С. 1856.
10. Лемперт Д.Б., Зюзин И.Н., Аверьков И.С., Разносчиков В.В., Яновский Л.С. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 2. С. 184; <https://doi.org/10.31857/S0044461821020067>
11. Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Дорофеев Е.М. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 17.
12. Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 10. С. 1848.
13. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машинов Л.Б., Тернер Ю.Э. // Труды шестой Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.
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. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Прокудин В.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 7. С. 1417.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ Ti + C. ОБЪЯСНЕНИЕ ПАРАДОКСА “ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ”

© 2023 г. Б. С. Сеплярский^{1*}, Р. А. Кочетков¹, Т. Г. Лисина¹, Н. И. Абзалов¹, Д. С. Васильев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2022;
после доработки 01.06.2022;
принята в печать 20.06.2022

Впервые выполнено сравнительное исследование макрокинетических параметров горения порошковых и гранулированных смесей Ti + C при разбавлении их металлическими порошками. Скорости горения порошковых смесей (Ti + C) + 20% Me (Me = Ni, Cu) оказались выше, чем смеси Ti + C, несмотря на более низкую температуру горения, что противоречит теоретическим представлениям о зависимости скорости горения от максимальной температуры в конденсированной гетерогенной среде. При разбавлении смеси Ti + C порошками Ti или TiC такого противоречия нет. Полученные данные объяснены с помощью конвективно-кондуктивной модели горения сильным влиянием примесного газовыделения из титана перед фронтом горения. По значениям скорости горения смесей с гранулами разных размеров получены значения времени передачи горения между гранулами и скорости горения вещества внутри гранул, а также количественная оценка тормозящего влияния примесных газов в порошковых смесях. Для смеси (Ti + C) + 20% Ni время воспламенения гранул оказалось меньше 1 мс. Путем сравнения параметров горения гранулированных смесей титана с сажой, разбавленных другими металлическими порошками и карбидом титана, объяснена эффективность передачи горения между гранулами при наличии горячего расплава Ni.

Ключевые слова: макрокинетика, сомораспространяющийся высокотемпературный синтез, порошковые смеси, гранулированные смеси, примесное газовыделение.

DOI: 10.31857/S0207401X23090108, **EDN:** XHEQLA

ВВЕДЕНИЕ

Процессы горения гетерогенных систем остаются в фокусе внимания исследователей [1–4]. В процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из частиц металлических компонентов выделяются примесные газы [5]. Так, например, нагрев шихты, содержащей порошок титана, сопровождается значительной десорбцией примесных газифицирующихся примесей, в основном водорода [5–9]. При управлении составом и физическими характеристиками продуктов синтеза требуется понимание механизмов горения и выделения определяющих параметров, влияющих на режим горения. Однако в широко используемой теории горения гетерогенных конденсированных систем [10] не учитывается влияние примесных газов на макрокинетические характеристики процесса. Так, например, осталось необъясненным наблюдавшееся в работе [11] увеличение скорости горения смеси (Ti + C) + xNi

при варьировании содержания никеля в смеси ($0 < Ni < 25\%$) и монотонном понижении температуры горения. Очевидно, что выражения для скорости горения, следующие из теории “безгазового горения” [10–13], даже качественно не описывают такие результаты, так как в них предполагается рост скорости горения при увеличении температуры горения. В работах [14, 15] для объяснения того, как выделение примесных газов влияет на скорость фронта горения в порошковой смеси, была предложена конвективно-кондуктивная модель горения (ККМГ). В рамках этой модели скорость горения определяется скоростью перемещения расплава под действием капиллярных сил и разности давлений примесных газов перед и за слоем расплава. В соответствии с ККМГ гранулирование исходной порошковой смеси приводит к уменьшению влияния примесного газовыделения [16]. Продукты синтеза гранулированных шихт представляют собой гранулы того же размера. Поэтому высокая

Таблица 1. Характеристики исходных компонентов

Компонент	Размер частиц, мкм	
	<50%	<90%
Ti	<105	<169
Ni	<14.3	<27.5
Cu	<38	<72
C	<1	<2

газопроницаемость гранулированной шихты практически не изменяется как в процессе горения, так и после его окончания, что в сочетании с небольшими размерами гранул обеспечивает быстрый отвод примесных газов из зоны реакции. Еще одним преимуществом такого изменения структуры среды является возможность варьирования физически выделенного размерного параметра — диаметра гранул. Если теплопередача между гранулами обеспечивается преимущественно кондуктивным механизмом горения, то по значениям скорости горения смесей с гранулами разных размеров можно определить скорость горения вещества внутри гранулы, т.е. скорость горения порошковой смеси, на которую не влияет выделение примесных газов [17]. Сравнение скоростей горения порошковых и гранулированных сред дает возможность оценить влияние примесного газовыделения на режим горения “безгазовых” порошковых смесей.

Цель сравнительного исследования СВС порошковых и гранулированных смесей (Ti + C) + 20% Me (Me = Ni, Cu, Ti) и (Ti + C) + 20% TiC состоит в получении макрокинетических характеристик их горения, объяснении парадокса “отрицательной энергии активации”, обнаруженного при горении порошковых смесей, разбавленных на 20% никелем и медью, и в количественной оценке влияния примесных газов на скорость горения порошковых смесей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Изучение закономерностей горения выполнялось на оригинальной экспериментальной установке (рис. 1). Эксперименты проводились по следующей схеме: исследуемая смесь б засыпалась в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку (внешний диаметр — 19 мм, высота — 90 мм, толщина стенок — 2 мм) на подложку 7 из минеральной ваты (основа — Al_2O_3). Сигналы от датчиков 2, 3 и светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа 4, через АЦП в режиме реального времени поступали в компьютер 9. Тепловой импульс от вольфрамовой спирали 5 запускал процесс горения с верхнего тор-

ца образца. Процесс горения записывался с помощью цифровой видеокамеры 8 SONY FDR-AX-700 (скорость съемки — 100–250 кадр/с). Для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым экспериментом образец продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм. Высота засыпки исходной смеси (как порошковой, так и гранулированной) после продува была равна (40 ± 5) мм. На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость фронта горения. В отдельных экспериментах проводилось измерение температуры горения порошковых смесей насыпной плотности при помощи термопары из вольфрама и рения (BP5/20); для этого шихта помещалась в бумажный стаканчик.

Для приготовления исходных смесей использованы российские порошки промышленного производства (табл. 1): крупнодисперсного Ti (с размерами частиц <169 мкм) марки ПТМ чистотой 99%, Ni марки ПНК УТ-1 чистотой 99.9%, Cu марки ПМС-1 чистотой 99.5% и сажи марки П-803, а также 4%-ный спиртовой раствор поливинилбутирала марки SD-4 для приготовления гранул. Порошок TiC (с размером частиц <50 мкм), использованный для разбавления смесей, получен методом СВС.

Распределение частиц компонентов по размерам определяли на лазерном анализаторе Микросайзер 201С производства ООО “ВА Инсталт” (Санкт-Петербург). Фазовый состав конечного продукта изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Россия) с использованием монокроматического $Cu(K_\alpha)$ -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом съемки 0.2° . Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2. Микроструктура порошков титана исследовалась методом SEM на микроскопе Ultra Plus компании Carl Zeiss (Germany).

Рисунок 2 показывает массовое распределение по размерам частиц исходных порошков компонентов смесей. При расчетах необходимых условий прогрева частиц компонентов порошковых смесей использованы значения их размеров в точке максимума функции распределения: $d(Ni) = 15$ мкм, $d(Cu) = 40$ мкм, $d(Ti) = 120$ мкм, $d(TiC) = 23$ мкм.

Гранулирование составов проводили следующим образом. Предварительно исходную порошковую смесь перемешивали в течение 4 ч в гравитационном смесителе. Затем к полученной смеси добавляли 4%-ный раствор поливинилбутирала в этиловом спирте до образования пастообразной массы, которую после смешения протирали через сито. Полученные частицы окатывали на вращающейся горизонтальной поверхности для придания им сферической формы, затем высушивали

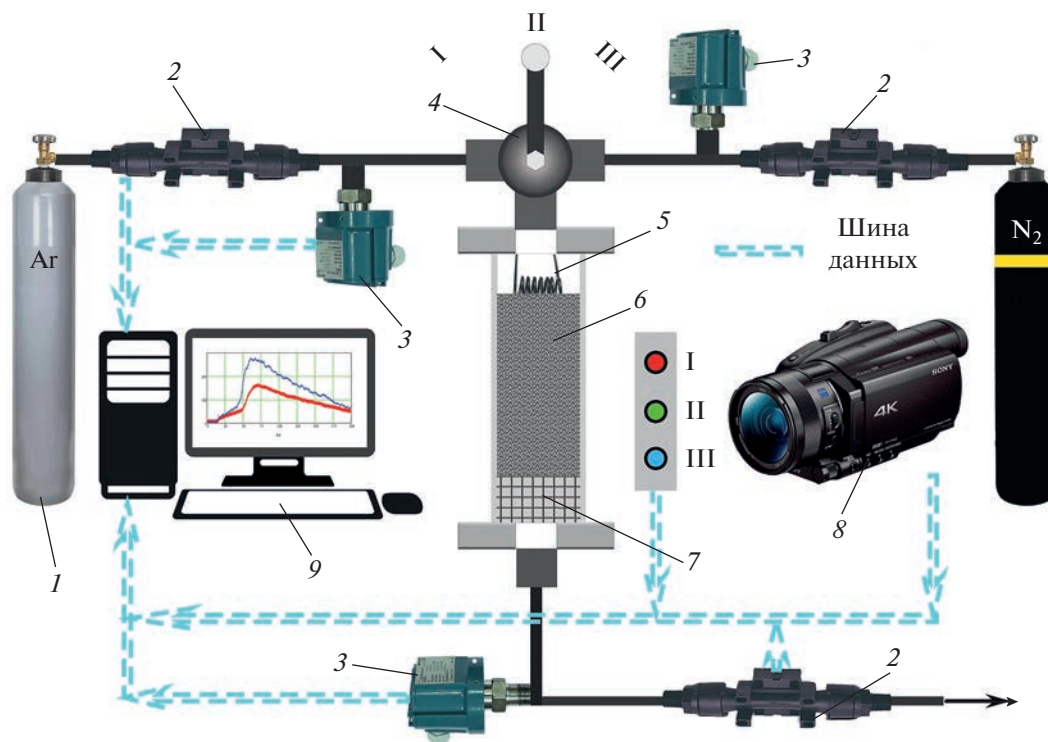


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с аргоном, 2 – датчики расхода аргона, 3 – датчики давления газа, 4 – переключатель газа, 5 – вольфрамовая спираль, 6 – шихта, 7 – подложка, 8 – цифровая видеокамера, 9 – персональный компьютер для записи данных с датчиков и видеокамеры.

на воздухе в течение 10 ч и рассеивали на вибросите. На рис. 3 приведены фотографии внешнего вида исходной порошковой смеси и гранулированных смесей с характерным размером гранул $D = 0.6$ и 1.7 мм для смеси $(\text{Ti} + \text{C}) + 20\% \text{Cu}$. Аналогичный внешний вид имеют и другие смеси, используемые в экспериментах.

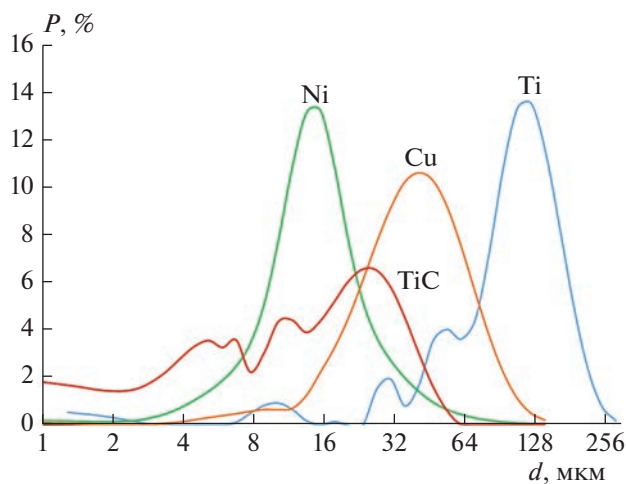


Рис. 2. Распределение частиц исходных порошков компонентов смесей.

В экспериментах использовались гранулы следующих фракций: 0.4–0.8, 1.4–2, 0.6–1.6 мм. При расчетах за размер гранул принималось среднее его значение в каждой фракции: $D = 0.6$, 1.7 и 1.1 мм соответственно.

В табл. 2 приведен состав исследованных смесей и экспериментальная температура горения (T_c) порошковых смесей. Для сравнения приведена также адиабатическая температура горения (T_{ad}), расчи-

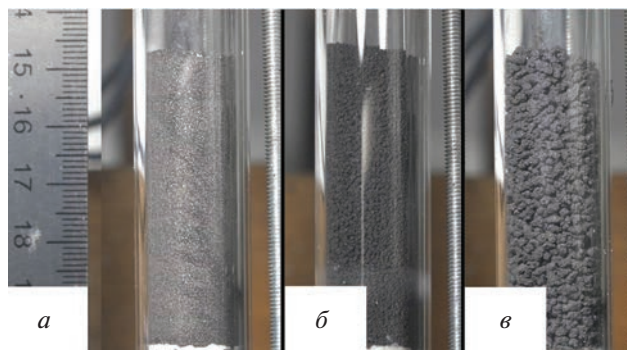


Рис. 3. Фотографии смеси $(\text{Ti} + \text{C}) + 20\% \text{Cu}$: а – исходная порошковая смесь, б и в – гранулированная смесь с характерным размером гранул $D = 0.6$ и 1.7 мм соответственно.

Таблица 2. Состав смесей, процентное содержание элементов, расчетная (T_{ad}) и экспериментальная (T_c) температуры горения

№	Состав	Ti	C	Ni	Cu	TiC	T_{ad} , K	T_c , K
1	Ti + C	80	20				3300	2950
2	(Ti + C) + 20%Ni	64	16	20			3050	2400
3	(Ti + C) + 20%Cu	64	16		20		3850	2550
4	(Ti + C) + 20%TiC	64	16			20	3000	2350
5	(Ti + C) + 20%Ti	84	16				2950	2750

танная с использованием программного комплекса TERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo>). Температуры даны с округлением до 50 градусов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Видеосъемка показала, что горение порошковых и гранулированных смесей Ti + C, (Ti + C) + 20% Me (Me – Ni, Cu, Ti), (Ti + C) + 20% TiC происходит в стационарном режиме. Фронт горения плоский, что позволяет достоверно определить скорость горения. На рис. 4 в качестве примера приведены кадры горения порошковых и гранулированных смесей (Ti + C) + 20% Cu. Измеренные значения скоростей горения являются средними по данным 3–4 экспериментов. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышает 10%.

Результаты измерения скоростей горения порошковых и гранулированных смесей из табл. 2 показаны на рис. 5. Термодинамический расчет дает в качестве продуктов горения смесей №№ 2, 3 карбид титана и металл, поэтому добавки Ni, Cu к смеси Ti + C можно считать инертным разбавителем, как и TiC в смеси № 4:

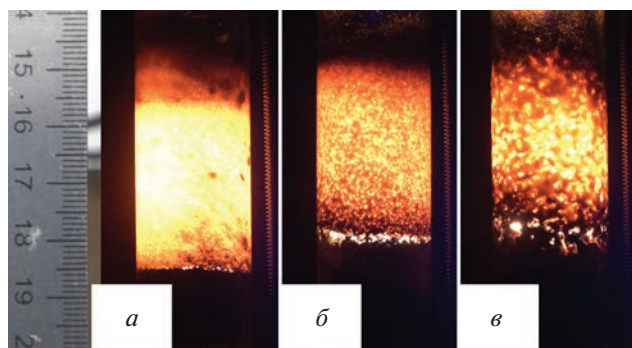
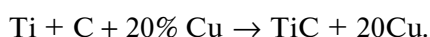
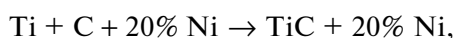
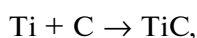


Рис. 4. Кадры горения смеси (Ti + C) + 20% Cu: а – порошковой, б и в – гранулированной с размером гранул $D = 0.6$ и 1.7 мм соответственно.

Из данных, приведенных на рис. 5, видно, что значения скорости горения неразбавленной порошковой смеси № 1а (8 мм/с) ниже, чем смесей №№ 2а, 3а, т.е. смесей, разбавленных на 20% никелем (18.5 мм/с) и медью (14 мм/с). При этом температура горения T_c смесей №№ 2, 3, измеренная в эксперименте, как и адиабатическая температура горения T_{ad} , ниже, чем в неразбавленной смеси № 1 (табл. 2). Следовательно, экспериментальные результаты для порошковых смесей № 2 и № 3 противоречат теоретическим зависимостям скорости от температуры горения в теории распространения пламени в гетерогенных средах [10], в соответствии с которой понижение T_c должно приводить к уменьшению скорости горения. Напомним, что аналогичная зависимость скорости горения от температуры для смеси Ti + C + xNi наблюдалась в работе [11]: при увеличении содержания никеля в смеси от 0 до 25% скорость горения возрастала при монотонном понижении температуры горения.

В предположении узкой зоны реакции как для гомогенного, так и для гетерогенного механизмов взаимодействия исходных реагентов были получены выражения для скорости горения порошковой смеси [10]:

$$U_p^2 = \sigma_{ng} a_c \frac{cRT_c^2}{EQ} k_{0hom} \exp\left(-\frac{E}{RT_c}\right), \quad (1)$$

$$U_p^2 = \sigma_n a_c \frac{cRT_c^2}{EQ} k_{0het} \exp\left(-\frac{E}{RT_c}\right) \frac{1}{d^{(n+1)}}. \quad (2)$$

Здесь U_p – скорость горения порошковой смеси; a_c – коэффициент температуропроводности смеси; σ_{ng} и σ_n – константы, которые зависят от порядка реакции n (например, для $n = 0$ $\sigma_{ng} = 2$, для $n = 1$ $\sigma_{ng} = 1.1$, для $n = 2$ $\sigma_{ng} = 0.73$), $\sigma_n = (n+1)(n+2)$; c – теплоемкость порошковой смеси; E , k_{0hom} и k_{0het} – энергия активации и предэкспоненциальные множители гомогенной и гетерогенной реакции, соответственно, отнесенные к единице объема пористой среды; R – универсальная газовая постоянная; Q – тепловой эффект гетерогенной реакции, отнесенный к единице массы смеси. Из уравнений (1) и (2) следует экспоненциальный рост скорости горения при увеличении T_c . С помощью уравнений (1), (2) кажущаяся (эффективная) энер-

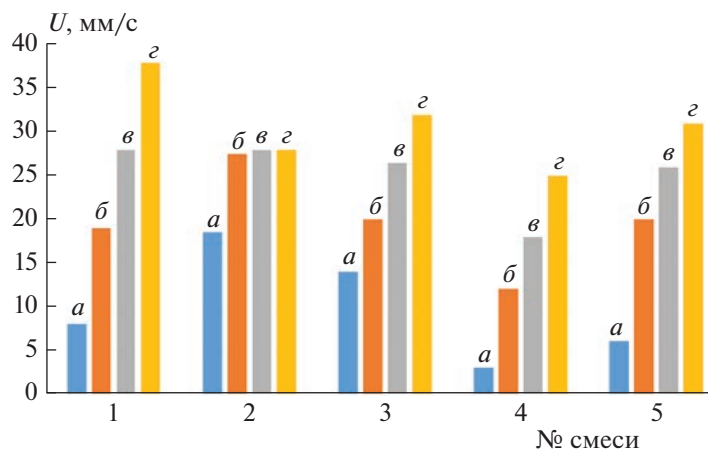


Рис. 5. Экспериментальные скорости горения порошковых смесей (а), гранулированных смесей с размером гранул $D = 0.6$ мм (б) и 1.7 мм (в) в сравнении с расчетной скоростью горения внутри гранул (г).

гия активации для реакции горения может быть определена из графика зависимости $\ln(U_p/T_c)$ от $1/T_c$, которая описывается уравнением Аррениуса.

Применение этих выражений для пар порошковых смесей №№ 1, 2 и №№ 1, 3 приводит к кажущемуся отрицательному значению энергии активации. При разбавлении порошковой смеси Ti + C титаном (смесь № 5) или карбидом титана (смесь № 4) такого парадокса не наблюдается.

Для объяснения полученных результатов и прежде всего указанного парадокса “отрицательной эффективной энергии активации” используем ККМГ [14, 15]. В соответствии с этой моделью распространение фронта волны горения в порошковой смеси определяется движением расплава легкоплавкого компонента под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов перед и за слоем расплава. Увеличение давления примесных газов перед фронтом реакции приводит к снижению скорости горения, а за фронтом — к ее увеличению. Поэтому важно определить, успевают ли частицы исходных компонентов прогреться и выделить примесные газы перед фронтом горения и, в соответствии с ККМГ, затормозить распространение фронта горения. Считается, что примесный газ, выделяющийся за слоем расплава (фронтом горения), не создает повышенного давления, так как газопроницаемость продуктов горения существенно выше, чем исходной смеси [6, 18].

Частицы порошковой смеси успевают прогреться перед фронтом горения при одновременном выполнении двух условий [19]. Во-первых, характерный размер частиц d должен быть меньше ширины зоны прогрева — $L = a_c/U_p$:

$$d < L. \quad (3)$$

Во-вторых, время тепловой релаксации частицы — $t_h = d^2/4a$ (a — коэффициент температуропроводности вещества частицы) должно быть меньше характерного времени ее нахождения в зоне прогрева — $t = L/U_p = a_c/U_p^2$:

$$t_h < t. \quad (4)$$

При вычислениях L , t , t_h использованы экспериментальные данные о скоростях горения порошковых смесей, а также следующие значения теплофизических характеристик компонентов: $a_c = 10^{-6}$ м²/с [20], $a(\text{Ti}) = 8 \cdot 10^{-6}$ м²/с [21], $a(\text{C}) = 2 \cdot 10^{-7}$ м²/с [22], $a(\text{TiC}) = 6.2 \cdot 10^{-6}$ м²/с [23], $a(\text{Ni}) = 1.5 \cdot 10^{-5}$ м²/с и $a(\text{Cu}) = 1.5 \cdot 10^{-5}$ м²/с [24]. В табл. 3 приводятся результаты расчетов L , t , t_h для компонентов порошковых смесей, знак “+” в столбце “Прогрев” означает выполнение для них обоих условий (3), (4); знак “—” показывает, что условие (3) не выполнено.

Из табл. 3 видно, что условия прогрева (3), (4) выполняются для частиц Ti в порошковых смесях №№ 1, 4, 5 и не выполняются в смесях № 2 и № 3. Для частиц Ni, Cu, TiC и частиц сажи, имеющих размер 1–2 мкм, оба условия прогрева выполняются. В смесях №№ 2, 3 с содержанием никеля и меди 20% выделение примесных газов из частиц Ti происходит за фронтом. Судя по увеличению скорости горения этих порошковых смесей по сравнению с неразбавленной смесью № 1, частицы Ni и Cu, которые успевают прогреться перед фронтом горения, практически не выделяют примесных газов.

Таким образом, в порошковых смесях №№ 1, 4, 5 выделение примесных газов из Ti, C происходит в зоне прогрева волны горения и в соответствии с ККМГ тормозит распространение фронта горения. Скорость горения смеси № 4 ниже, чем

Таблица 3. Значения скорости горения порошковой смеси U_p (мм/с) и результаты расчетов L (мкм), t и t_h (мс) для компонентов порошковых смесей эффективного размера d (мкм) в смесях №№ 1–5

№ смеси	U_p	Компонент	d	L	t_h	t	Прогрев
1	8	Ti	120	125	0.450	16	+
2	18.5			54		3	—
3	14			71		5	—
4	3			333		111	+
5	6			167		28	+
2	18.5	Ni	15	54	0.004	3	+
3	14	Cu	40	71	0.027	5	+
4	3	TiC	23	333	0.021	111	+

Таблица 4. Значения скорости горения порошковой смеси U_p (мм/с) и результаты расчета h (мм), v_c (мм/с) и t_{ig} (мс) по скоростям горения гранулированных смесей, U (мм/с)

№ смеси	U_p	U	h	U	h	v_c	t_{ig}	v_c/U_p
		$D = 0.6 \text{ мм}$		$D = 1.7 \text{ мм}$				
1	8	19	0.18	28	0.25	38	16	4.8
2	18.5	27.5	0.15	28	0.25	28	0	1.5
3	14	20	0.17	26.5	0.25	32	11	2.3
4	3	12	0.22	18	0.31	25	26	8.3
5	6	20	0.17	26	0.26	31	11	5.2

смеси № 5 с наибольшим содержанием титана, равным 84% (табл. 2). Ответить на вопрос, является ли это следствием более низкой температуры горения смеси № 4 или играет роль также и выделение примесных газов из TiC перед фронтом горения, поможет анализ горения гранулированных смесей.

Измеренные скорости горения всех гранулированных смесей (столбцы b и v на гистограмме рис. 5) оказались выше, чем соответствующих порошковых (столбцы a). Скорость горения гранулированной смеси определяется как скоростью сгорания отдельных гранул, так и скоростью передачи тепла от гранулы к грануле. Механизм горения отдельной гранулы (вещества гранулы) можно считать подобным механизму горения порошковой смеси, так как размер гранул намного больше размеров частиц исходных компонентов. В гранулированной смеси внутри гранулы условия отвода примесных газов из зоны горения лучше по сравнению с порошковой засыпкой, поскольку длина зоны фильтрации по грануле до пористого пространства между гранулами не превышает половину ее диаметра. В сочетании с высокой газопроницаемостью гранулированной шихты это нивелирует влияние примесных газов на процесс горения вещества гранул [16]. Поэтому при выполнении условий (3), (4) для порошковой смеси гранулирование увеличивает скорость горения образца.

В процессе горения исследованных смесей гранулы сохраняли свою форму (рис. 6), поэтому можно предположить, что передача тепла между ними происходит в основном в местах контакта гранул и определяется кондуктивным механизмом теплопередачи. Тогда, следуя методике, предложенной в работе [17], можно рассчитать такие характеристики, как скорость сгорания вещества гранулы, v_c , и время передачи горения от гранулы к грануле, t_{ig} . Необходимым условием для применения такого подхода является выполнение неравенства

$$h < D, \quad (5)$$

где D — размер гранулы, h — глубина прогрева гранулы к моменту воспламенения:

$$h = (at_{ig})^{1/2}; \quad (6)$$

здесь a — коэффициент температуропроводности гранулы, равный 10^{-6} м²/с [17], и

$$t_{ig} \leq t_b = D/U, \quad (7)$$

t_b — время сгорания гранулы, рассчитанное по данным экспериментов. Используя экспериментальные скорости горения и считая $t_{ig} = t_b = D/U$ (оценка сверху), по формулам (6), (7) получаем глубину прогрева гранул h (табл. 4).

Оценки показали, что $h < D$ для гранул всех размеров, поэтому их прогрев до момента воспламенения можно описать моделью полубесконеч-

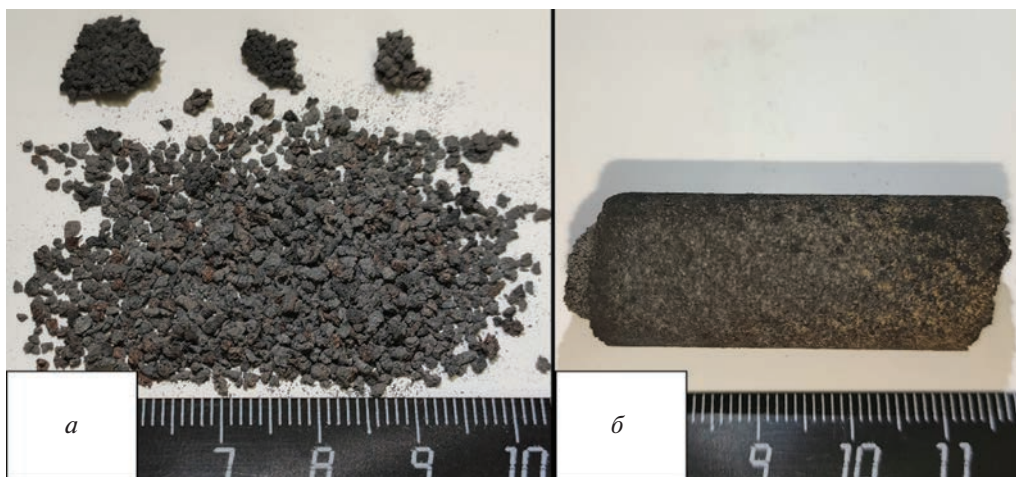


Рис. 6. Внешний вид продуктов синтеза гранулированной (а) и порошковой (б) и смеси (Ti + C) + 20% Cu.

ного тела. Следовательно, время передачи горения от одной гранулы к другой, t_{ig} , можно считать одинаковым для гранул разных размеров одного состава. А поскольку внутри гранулы фронт распространяется в основном по непрогретому веществу, скорость горения вещества гранулы, v_c , тоже можно считать одинаковой для разных гранул одинакового состава.

В образце из большого количества гранул время сгорания гранулы:

$$t_b = t_c + t_{ig}. \quad (8)$$

После подстановки (8) в формулу (7) и замены $t_c = D/v_c$ получаем выражение, связывающее экспериментальное значение U с v_c и t_{ig} :

$$U = v_c / (1 + v_c t_{ig} / D) = v_c / (1 + t_{ig} / t_c). \quad (9)$$

При последовательной подстановке в выражение (9) значений D и U для двух фракций гранул имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными, решая которую, получаем значения v_c и t_{ig} .

Результаты решения системы уравнений при подстановке данных для фракций гранул с $D = 0.6$ и 1.7 мм для составов №№ 1–5 приведены в табл. 4. Для контроля правильности сделанных предположений можно по полученным значениям v_c и t_{ig} рассчитать скорость горения гранулированной шихты с гранулами другого размера. Так, в случае смесей с гранулами фракции 0.8 – 1.4 мм ($D = 1.1$ мм) получаем для состава Ti + C расчетное значение $U^* = 25$ мм/с (экспериментальная скорость горения образца $U = 23.5$ мм/с), для состава (Ti + C) + 20% Cu – $U^* = 24$ мм/с (ср. с экспериментальным значением $U = 23$ мм/с). Видно, что в пределах погрешности измерения (10%) расчетные скорости горения гранулированных смесей совпадают с экспериментальными.

Для всех составов v_c превышает скорость горения порошковых смесей. Количественная мера тормозящего влияния примесных газов на скорость горения порошковых смесей v_c/U_p показана в последнем столбце табл. 4. Для порошковых смесей №№ 1, 4, 5 оценить отдельно влияние примесных газов, выделяющихся перед фронтом из Ti и C, невозможно; можно лишь указать, что количество выделившихся из сажи примесных газов в них одинаковое вследствие одинакового массового содержания углерода. Поэтому максимальный тормозящий эффект должен проявляться в смеси 5 с наибольшим содержанием Ti – 84% (табл. 2). Но расчет на основе экспериментальных данных показывает максимальное тормозящее влияние примесных газов для порошковой смеси № 4, разбавленной на 20% карбидом титана. Это указывает на значительное выделение примесных газов из карбида титана в порошковой смеси № 4 в зоне прогрева волны горения. Возможность поглощения продуктами горения примесных газов, выделившихся при синтезе карбида титана, была показана в работе [5].

При анализе данных, приведенных в табл. 4, обращает на себя внимание практически одинаковые значения скорости горения гранулированных смесей (Ti + C) + 20% Ni с разными размерами гранул. В соответствии с выражением (9) это означает, что время передачи горения от гранулы к грануле близко к нулю (согласно расчету оно меньше 1 мс). В смесях с большим количеством переходов горения между гранулами ($D = 0.6$ мм) такое небольшое значение t_{ig} является причиной более высокой скорости горения для состава № 2, чем состава № 1, несмотря на более низкие значения T_c и v_c . Наиболее вероятная причина такого низкого значения t_{ig} для смеси № 2 – различие механизмов передачи горения от гранулы к грануле.

Температура горения смеси (Ti + C) + 20% Ni выше температуры плавления никеля, который, по данным термодинамических расчетов и результатам рентгено-фазового анализа, является для данной смеси инертным компонентом. По-видимому, для данной гранулированной смеси реализуется не кондуктивный, а конвективный механизм передачи горения, когда расплав никеля перетекает из сгоревшей гранулы в несгоревшую и поджигает ее. В соответствии с изложенным в работе [25] движущая сила растекания определяется разностью энергии адгезии, зависящей от теплового эффекта химической реакции, и когезии. Поэтому экзотермическая реакция Ti + Ni обеспечивает положительное значение движущей силы растекания. Казалось бы, похожая ситуация реализуется и в случае гранулированной смеси № 3, в которой медь при температуре горения, как и никель, находится в жидком состоянии и является разбавителем для смеси Ti + C. Однако время перехода горения между гранулами для смеси № 3 имеет значение, близкое к величине t_{ig} для смеси № 5 с близкой температурой горения. Причиной такого различия для смесей № 2 и № 3, по-видимому, является разница в тепловом эффекте экзотермической реакции [26, 27]: величина энтальпии реакции титана с никелем почти в 4 раза превышает таковую для титана с медью. Поэтому механизм передачи горения от гранулы к грануле в смеси № 3 остается кондуктивным.

Таким образом, сопоставление скоростей горения порошковых и гранулированных смесей Ti + C с плавящимися и неплавящимися добавками позволило выявить макрокинетический механизм их влияния на скорость горения порошковых смесей и дать количественную оценку этому влиянию.

ВЫВОДЫ

1. С позиций конвективно-кондуктивной модели горения парадоксальное увеличение скорости горения при разбавлении смеси Ti + C на 20% никелем и медью объяснено влиянием примесного газовыделения.

2. Экспериментально-расчетным путем определены скорость сгорания вещества гранул и время передачи горения от гранулы к грануле для смесей (Ti + C) + 20% Me (Me = Ni, Cu, Ti) и (Ti + C) + 20% TiC.

3. На основании экспериментальных данных количественно определено тормозящее влияние примесного газовыделения на скорость горения исследованных порошковых смесей.

4. Сопоставление скоростей горения порошковых и гранулированных смесей Ti + C при разбавлении их карбидом титана позволило объяснить уменьшение скорости горения порошковой

смеси (Ti + C) + 20% TiC влиянием примесного газовыделения.

5. Подтверждена применимость сформулированных авторами условий прогрева частиц порошковых смесей в зоне прогрева волны горения для оценки влияния примесного газовыделения на макрокинетику горения титаносодержащих смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костин С.В., Кришеник П.М., Рогачев С.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 24; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010076>
2. Турсынбек С., Зарко В.Е., Готов О.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 16; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20050118>
3. Силаков С.Л., Юхвид В.И., Хоменко Н.Ю. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 94; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090113>
4. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 39; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090058>
5. Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Умаров Л.М., Кирьяков Н.В. // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 4. С. 55.
6. Щербаков В.А., Сычев А.Е., Штейнберг А.С. // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22. № 4. С. 55.
7. Мукасян А.С., Шугаев В.А., Кирьяков Р.М. // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 2. № 1. С. 9.
8. Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 5. С. 69.
9. Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. // Докл. АН. 2004. Т. 398. № 1. С. 72.
10. Алдушин А.П., Мартемьянова Т.М., Мержанов А.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8. № 2. С. 202.
11. Dunmead S.D., Readey D.W., Semler C.E. // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72. P. 2318.
12. Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S. // Adv. Chem. Eng. 1998. V. 24. P. 79.
13. Rogachev A.S. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1997. V. 6. № 2. P. 215.
14. Сеплярский Б.С. // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
15. Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I. Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids. Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland, 2017; https://doi.org/10.1007/978-3-319-56508-8_4
16. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2017. V. 26. № 2. P. 134.
17. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И. // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 1. С. 65; <https://doi.org/10.15372/FGV20210107>
18. Nikogosov V.N., Nersesyan G.A., Shcherbakov V.A., Kharatyan S.L., Shteinberg A.S. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1999. V. 8. № 3. P. 321.
19. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G., Rubtsov N.M., Abzalov N.I. // Combust. and Flame. 2022. V. 236. P. 111811; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111811>

20. *Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсисян Г.А.* // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 1. С. 79.
21. *Slezak T., Zmywaczuk J., Koniorczyk P.* // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2170. Issue 1. 020019; <https://doi.org/10.1063/1.5132738>
22. *Корольченко И.А., Казаков А.В., Кухтин А.С., Крылов В.Л.* // Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. 2004. Т. 13. № 4. С. 36.
23. *Хусид Б.М., Хина Б.Б., Баштова Е.А.* // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 6. № 6. С. 64.
24. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989.
25. *Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Хусид Б.И.* // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. № 1. С. 110.
26. *Bellen P., Kumar K.C.H., Wollants P.* // Intern. J. Mater. Res. 1996. V. 87. № 12. P. 972; <https://doi.org/10.1515/ijmr-1996-871207>
27. *Kumar K.C.H., Ansara I., Wollants P., Delaey L.* // Ibid. № 8. P. 666; <https://doi.org/10.1515/ijmr-1996-870811>

МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАЗАНОАЗЕПИНОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, БАЛЛИСТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

© 2023 г. Д. Б. Лемперт^{1*}, Е. Л. Игнатьева¹, А. И. Степанов², Д. В. Дашко²,
А. И. Казаков¹, А. В. Набатова¹, Г. В. Шилов¹, Д. В. Корчагин¹, С. М. Алдошин¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: lempert@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.05.2022;

после доработки 06.06.2022;

принята в печать 20.06.2022

Энергоемкие соединения $AzCH_3$ – 7-метил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3",4"-d]азепин и $Az(O)CH_3$ – 7-метил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепин подробно изучены как потенциальные диспергаторы газогенерирующих топлив. Рентгеноструктурным анализом определены основные параметры кристаллической решетки, получены экспериментальные данные по теплотам сгорания и энтальпиям образования $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$. Проведен термодинамический анализ эффективности этих соединений в составе газогенерирующих топлив. Показано, что $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ весьма эффективны в качестве потенциальных диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей.

Ключевые слова: метильные производные, азепины, фуразаны, рентгеноструктурный анализ, энтальпия образования, баллистическая эффективность.

DOI: 10.31857/S0207401X23090066, EDN: TTDDMT

ВВЕДЕНИЕ

Среди широко изучаемого класса высокоэнтальпийных полиазотистых соединений [1–9] есть группа производных азепина с аннелированными фуразановыми и фуроксановыми кольцами [10–14]. В последние несколько лет некоторые подобные структуры, например, 7-амин-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3",4"-d]азепин ($AzNH_2$), 7-метиламин-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепин ($Az(O)NH_2$), 7-аллил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3",4"-d]азепин ($AzAl$), 7-аллил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепин ($Az(O)Al$), 7-цианометил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-f:3",4"-d]азепин ($AzCH_2CN$) и 7-цианометил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3",4"-d]азепин ($Az(O)CH_2CN$) (рис. 1) начали изучать в качестве потенциальных диспергаторов для твердых газогенерирующих топлив [15–18].

Их преимущества заключаются в высоких величинах энтальпии образования ΔH_f° , плотности, повышенной термостойкости, относительно высокой теплоте сгорания (15–18 МДж/кг или 26–28 МДж/л), что позволяет поднять объемную

теплоту сгорания композиции бинарного состава “диспергатор + изопреновый каучук” и обеспечивает объемную низшую теплоту сгорания при 1500 К (эту величину мы называем $Q_{v(1500)}^{low}$) на ~40% выше относительно состава на основе диспергатора перхлората аммония (ПХА), а это приводит к повышению основного параметра – дальности полета летательного аппарата [19]. Потенциальные диспергаторы, представленные на рис. 1, по величине $Q_{v(1500)}^{low}$ различаются незначительно (не более, чем на 3% от средней величины, составляющей ~33.5 МДж/л), но в подобных задачах на сегодняшний день уровень развития исследований выигрыш даже 3% в энергетике является существенным достижением. Одним из важнейших параметров диспергатора, влияющим на величину $Q_{v(1500)}^{low}$, является плотность, поэтому получение новых соединений с повышенной плотностью при близких других показателях (элементный состав, энтальпия образования) повысит энергетические параметры твердых топлив для газогенераторных двигателей. Важной задачей является и повыше-

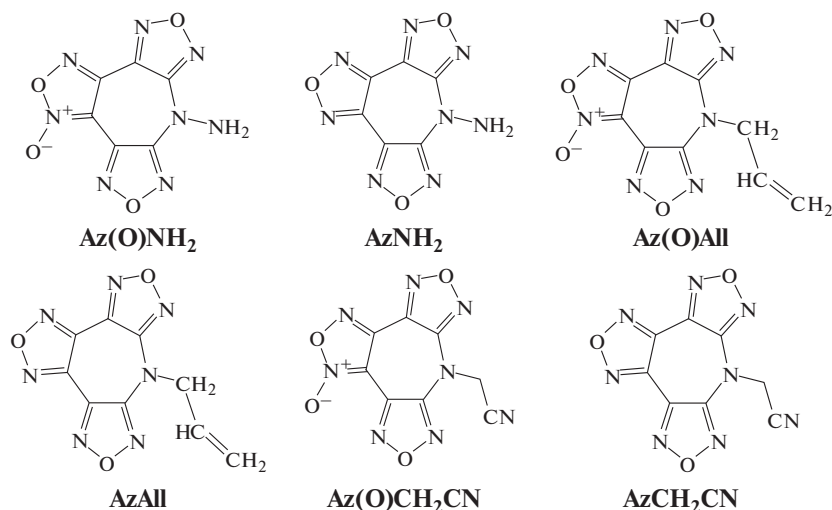
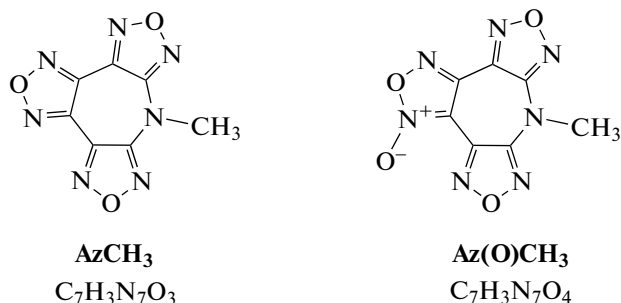


Рис. 1. Алкильные производные 7H-дифуразанофуроксаноазепина и 7H-трифуразаноазепина.

ние термостойкости диспергаторов для того, чтобы можно было расширить диапазон возможного применения топлив на их основе.

В данной работе рассмотрены два других компонента — 7-метил-7H-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепин (AzCH_3) и 7-метил-7H-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепин (Az(O)CH_3), которые были впервые описаны в работах [13, 20].



Настоящая работа посвящена изучению основных свойств этих двух соединений; экспериментально определены кристаллическая структура, теплоты сгорания, энтальпии образования и оценены возможности их применения в энергетических композициях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез AzCH_3 и Az(O)CH_3

Синтез соединений AzCH_3 и Az(O)CH_3 впервые был описан в работах [13, 20]. Для наших исследований синтез проведен по следующей методике: 0.1 моль 4,4''-динитро[3,3':4,3'']трис[1,2,5]-оксадиазол-2'-оксида(3,4-бис(4'-нитрофуразан-3'-ил)фуроксана) — исходное соединение для

Az(O)CH_3 , или 4,4''-динитро[3,3':4,3'']трис[1,2,5]-оксадиазол-2'-3,4-бис(4'-нитрофуразан-3'-ил)-фуразана) — исходное соединение для AzCH_3 , растворяют в 200 мл ацетонитрила. Полученный раствор охлаждают до 5–10°C и при этой температуре добавляют при перемешивании по каплям 25 г (0.3 моль) 38%-ного водного раствора метиламина. В ходе добавления метиламина наблюдается промежуточное окрашивание раствора в красный цвет. По окончании введения метиламина pH полученного раствора должен быть не менее 8, после чего смесь нагревают до 30–40°C и перемешивают в течение 2–3 ч. Полученный раствор разбавляют в 2–3 раза водой и отгоняют большую часть ацетонитрила под водоструйным насосом. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола.

Инфракрасные спектры кристаллических образцов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ALPHA фирмы “BRUKER” с приставкой НПВО в диапазоне волновых чисел 4000–600 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} . Количество сканов для каждого спектра составляло 16. Волновые числа полос ИК-спектров, cm^{-1} : AzCH_3 — 1585, 1547, 1503, 1463, 1452, 1420, 1402, 1376, 1363, 1320, 1303, 1292, 1224, 1191, 1080, 1059, 1041, 1025, 994, 983, 931, 897, 878, 866, 817, 762, 721, 616; Az(O)CH_3 — 1643, 1642, 1612, 1592, 1560, 1541, 1485, 1458, 1412, 1390, 1379, 1356, 1249, 1204, 1139, 1061, 1044, 1020, 992, 969, 918, 897, 885, 834, 788, 744, 728, 720, 683, 619.

Элементный анализ образцов С, Н, N проведен на универсальном анализаторе модели Vario EL cube (Elementar, Germany, 2016) с использованием классического метода Дюма—Прегля — сжигании

пробы в присутствии окислителя (кислорода) в токе инертного газа (гелия). Точность составляла 0.1% от абсолютной величины при одновременном определении C, H, N. Процентное содержание элемента рассчитывали по вычисленному абсолютному содержанию элемента и навески образца.

AzCH₃ (брутто-формула C₇H₃N₇O₃, М.м. = 233.14). Найдено (мас.%): C – 36.57, H – 1.18, N – 42.61. Вычислено (мас.%): C – 36.06, H – 1.30, N – 42.05.

Az(O)CH₃ (брутто-формула C₇H₃N₇O₄, М.м. = 249.14). Найдено (мас. %): C – 34.67, H – 1.17, N – 40.30. Вычислено (мас. %): C – 33.75, H – 1.21, N – 39.35.

Спектры высокого разрешения ¹H ЯМР регистрировали на фурье-ЯМР-спектрометре AVANCE III 500 МГц фирмы “Bruker” (USA) с рабочей частотой 500 МГц. Эксперименты проводили при температуре (22.2 ± 1)°C. Исследуемые растворы в дейтерированном диметилсульфоксиде (DMCO-d₆) помещали в стандартные ЯМР-ампулы внешним диаметром 5 мм. Калибровка шкалы химического сдвига проводилась относительно сигнала DMCO (2.50 м.д.). Получены следующие химические сдвиги, м.д.: **AzCH₃** – 3.71; **Az(O)CH₃** – 3.73.

Рентгеноструктурный анализ (PCA). Рентгеноструктурный анализ проводили на монокристалльном дифрактометре модели XCalibur, оснащенным CCD-детектором серии EOS (Agilent Technologies) при температуре 100 К. Структуры расшифрованы прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по схеме “наездник”. В структуре **Az(O)CH₃** одна из независимых молекул разупорядочена; при ее уточнении накладывались ограничения на длины связей и тепловые параметры. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [21].

Экспериментальное определение теплот сгорания и энтальпии образования Az(O)CH₃ и AzCH₃

Калориметрическое измерение энергии сгорания и энтальпии образования соединений **Az(O)CH₃** и **AzCH₃** выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В методом, описанным в работах [16, 18], а именно, определение теплового значения калориметра $W = (5436.6 \pm 0.6)$ Дж/град осуществляли сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-3

(энергия сгорания эталонного образца бензойной кислоты (ГСО 5504 90) в стандартных условиях равна (26434 ± 5) Дж/г). Исследуемые образцы сжигали с применением бензойной кислоты в качестве вспомогательного вещества. Перед проведением эксперимента в бомбу вводили 1 мл дистиллированной воды для растворения следов образующейся азотной кислоты и создания давления насыщенного пара. Начальное давление кислорода в бомбе составляло 2.94 МПа. По окончании опытов бомбу вскрывали, промывали дистиллированной водой и полученный раствор титровали 0.1 н раствором гидроксида калия. По результатам анализов вводили поправку на теплоту реакции образования азотной кислоты в продуктах реакции. Взвешивание образцов проводили на весах ВЛР-20 с погрешностью 0.025 мг. Сгорание соединений в условиях бомбы было полным, т.е. без остатков несгоревшего углерода или иных углеродистых соединений.

Как было описано в более ранних работах [16, 18] энергию сгорания соединений в условиях бомбы при постоянном объеме рассчитывали с использованием встроенной программы персонального компьютера, входящего в комплект калориметра, согласно уравнению

$$-\Delta U_B = (Q - q_{\text{HNO}_3} - q_t - q_{ba} - q_{ign}) / m_s,$$

где m_s – масса вещества, приведенная к вакууму; $Q = W\Delta T$ – общее количество тепла, выделившегося в результате опыта; ΔT – подъем температуры с учетом поправки на теплообмен; q_{HNO_3} – поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания; q_t – энергия сгорания хлопчатобумажной (х/б) нити; q_{ign} – энергия поджига; q_{ba} – поправка на теплоту сгорания бензойной кислоты, $-\Delta U_B$ – теплота сгорания вещества в условиях бомбы. Расчет перечисленных выше поправок проводился с использованием следующих вспомогательных данных по теплотам сгорания веществ в условиях бомбы, определенных в отдельных опытах: бензойной кислоты – 26442 ± 5 Дж/г, х/б нити – 16336 ± 6 Дж/г. Теплота образования раствора азотной кислоты в бомбе составила 58000.0 Дж/моль [22]. Энергия поджига во всех экспериментах была равна 16.0 Дж.

В табл. 1 представлены результаты по определению теплоты сгорания соединений **Az(O)CH₃** и **AzCH₃**. Средние значения теплоты сгорания **Az(O)CH₃** и **AzCH₃** в стандартных условиях $-\Delta U^\circ$, рассчитанные с учетом поправки Уошберна, равны (3815.6 ± 2.5) и (3830.8 ± 4.9) кДж/моль соответственно. Погрешность полученных результатов вычисляли по формуле

Таблица 1. Результаты опытов по определению теплоты сгорания $Az(O)CH_3$ и $AzCH_3$

№ опытов	m_s , г	Q	q_t	q_{HNO_3}	q_{ba}	$-\Delta U_B$, Дж/г	$-\Delta U_c^\circ$, кДж/моль
		Дж					
Az(O)CH ₃							
1	0.499102	25032.9	23.7	92.6	17246.3	15336.1	3815.5
2	0.498627	24966.9	26.2	93.1	17190.2	15325.0	3812.8
3	0.509709	25148.8	25.4	94.0	17190.7	15347.4	3818.3
4	0.502933	25012.9	28.6	98.1	17155.8	15338.9	3816.2
5	0.498066	24961.2	24.8	94.0	17189.1	15333.9	3815.0
AzCH ₃							
1	0.498592	25562.1	24.6	93.7	17214.0	16473.9	3835.5
2	0.498512	25541.1	30.3	93.1	17189.2	16473.9	3835.5
3	0.495746	25590.5	25.3	96.7	17294.3	16456.3	3831.4
4	0.5129	25795.4	30.3	95.4	17211.6	16459.5	3832.1
5	0.494291	25462.8	28.2	98.0	17201.4	16425.8	3824.3
6	0.496096	25462.9	28.6	97.0	17168.1	16434.7	3826.3

$$\sigma = k \sqrt{\frac{\sum x^2}{N(N-1)}}$$

для 95%-ного доверительного интервала, где x — отклонение каждого результата от среднеарифметического, N — число опытов, k — соответствующий коэффициент Стьюдента.

Метод оценки эффективности соединений $Az(O)CH_3$ и $AzCH_3$ в качестве диспергаторов газогенерирующих топлив

Оценка эффективности компонентов как диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей проводили способом, описанным в работе [19] по величине расчетной низшей объемной теплоты сгорания, ($Q_{v(1500)}^{low}$), композиции бинарного состава “диспергатор + изопреновый каучук СКИ-3” при таком соотношении входящих компонентов, чтобы было обеспечено достижение расчетной температуры адиабатического преобразования T_{ad} , равной 1500 К при 50 атм.

Испытания на чувствительность к удару и трению проводили способами, описанными в работах [16, 18]. Чувствительность к удару измеряли на приборе Копер К-44-П: масса груза — 10 кг,

высота — 25 см, роликовый прибор № 1, температура — 20°C; чувствительность к трению — на приборе Копер К-44-П: масса груза — 1.5 кг, температура — 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов методами рентгеноструктурного анализа, 1H ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и элементный анализ гарантируют идентичность и высокий уровень чистоты веществ. Температуры плавления образцов равны 156–157°C ($AzCH_3$) и 195–196°C ($Az(O)CH_3$), плотность по данным РСА составляет 1.716 и 1.724 г/см³ соответственно.

Оценка чувствительности к механическим воздействиям

Показано (табл. 2), что чувствительность к удару для $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ равны 16 и 20% соответственно, а чувствительность к трению составила (3000 ± 200) кг/см² у обоих соединений, что сопоставимо с аналогичными значениями для $Az(O)CH_2CN$ и $Az(O)NH_2$. Сравнение чувствительности $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ с их аминными, ал-

Таблица 2. Сравнение чувствительности к механическим воздействиям образцов соединений $AzCH_3$, $Az(O)CH_3$ с другими производными трифуразаноазепина и дифуразанофуроксаноазепина

Соединение	Чувствительность к удару, %	Чувствительность к трению, кг/см ²
$Az(O)CH_3$	20 ± 4	3000 ± 200
$AzCH_3$	16 ± 4	3000 ± 200
$Az(O)AlI$	4 ± 4	3400 ± 200
$AzAlI$	0	2900 ± 200
$Az(O)NH_2$	96 ± 4	3100 ± 200
$AzNH_2$	32 ± 4	3400 ± 200
$Az(O)CH_2CN$	32 ± 4	3400 ± 200
$AzCH_2CN$	24 ± 4	3600 ± 200

Таблица 3. Основные кристаллографические данные для $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$

Параметры	Значения параметров	
	$AzCH_3$	$Az(O)CH_3$
Формула	$C_7H_3N_7O_3$	$C_7H_3N_7O_4$
Молекулярный вес	233.16	249.16
Температура, К	100(1)	100(1)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинная	Тетрагональная
Пространственная группа	$P2_1$	$P4_2/c$
a , Å	7.7620(7)	24.3670(9)
b , Å	6.2250(4)	24.3670(9)
c , Å	9.1357(6)	6.2724(3)
α , град	90	90
β , град	98.593(6)	90
γ , град	90	90
V , Å ³	436.47(6)	3724.2(3)
Z	2	16
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.774	1.778
μ , мм ⁻¹	0.145	0.150
$F(000)$	236	2016
Размер кристалла, мм	$0.3 \times 0.2 \times 0.07$	$0.35 \times 0.20 \times 0.10$
Фактор Goof	1.061	0.941
Финальный R -фактор для $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0352$, $wR_2 = 0.0801$	$R_1 = 0.0528$, $wR_2 = 0.1205$

лильными и цианометильными аналогами (табл. 2) показывает, что метильные производные $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ более чувствительны к удару, чем алильные, несколько менее чувствительны, чем цианометильные, и существенно менее чувствительны, чем аминные. Чувствительность к удару $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ близка к чувствительности диаминодинитроэтилена (FOX-7), который считается низкочувствительным взрывчатым веществом.

Строение кристаллических структур $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$

Экспериментально полученные параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные представлены в табл. 3.

Кристаллическая структура $AzCH_3$. Соединение $AzCH_3$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе $P2_1$. Независимая

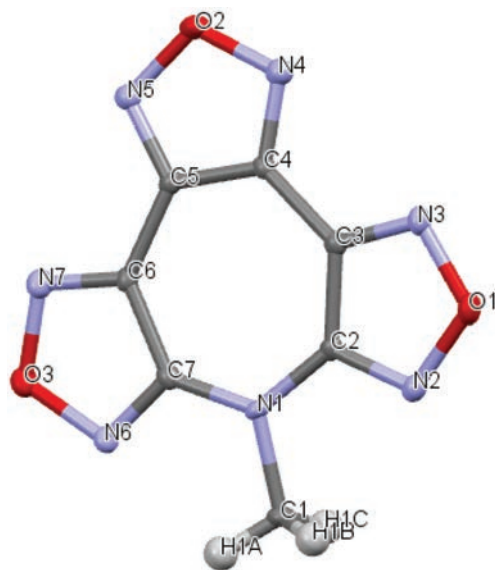


Рис. 2. Молекулярная структура AzCH_3 . Атомы представлены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности.

часть включает одну молекулу. На рис. 2 представлена молекулярная структура соединения.

На рис. 3 показана упаковка кристаллической структуры AzCH_3 , на одну элементарную ячейку приходится две молекулы. Кристаллическая структура стабилизируется за счет невалентных межмолекулярных взаимодействий. Методом атом-атомных потенциалов выполнена оценка энергий межмолекулярных парных взаимодействий и кристаллической упаковки в структуре AzCH_3 . Общая энергия кристаллической упаковки составляет -148.5 кДж/моль.

Кристаллическая структура Az(O)CH_3 . Соединение Az(O)Me кристаллизуется в тетрагональной сингонии, структура уточнена в нецентросимметричной пространственной группе $P4_21c$. Независимая часть включает две молекулы, одна из них разупорядочена по двум позициям с вероятностью заселения 50%. На рис. 4а и 4б показаны независимые пары молекул. В результате проведенных исследований было установлено, что независимые молекулы принадлежат двум рацемическим изомерам с различным расположением Az(O) цикла. Разупорядоченные молекулы принадлежат одному изомеру.

На одну элементарную ячейку приходится 16 молекул. На рис. 5 представлена упаковка кристаллической структуры Az(O)CH_3 . Структура стабилизируется за счет невалентных межмолекулярных взаимодействий.

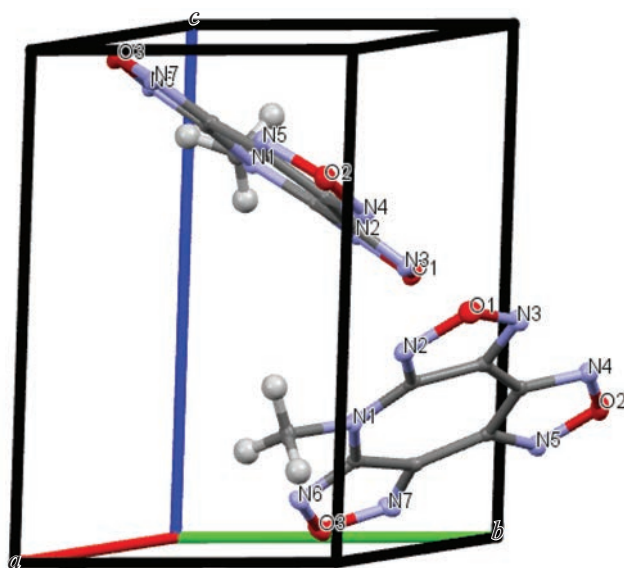


Рис. 3. Упаковка кристаллической структуры AzCH_3 . Атомы представлены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности.

Предположим, что реализуются два типа кристаллической структуры. Первый тип — структуру образуют молекулы, представленные на рис. 4а (изомеры 1), а второй тип молекулы — на рис. 4б (изомеры 2). Они различаются между собой распределением межмолекулярных контактов.

Для двух изомеров методом атом-атомных потенциалов выполнена оценка энергий межмолекулярных парных взаимодействий и кристаллической упаковки в целом. Общие энергии кристаллических упаковок для изомеров 1 и 2 составляют

Таблица 4. Значения параметров элементарных ячеек

Параметры	Значения параметров	
	AzCH_3	Az(O)CH_3
T , К	295(1)	295(1)
a , Å	7.8096(15)	24.343(2)
b , Å	6.353(2)	24.343(2)
c , Å	9.2065(19)	6.4811(9)
α , град	90.0	90.0
β , град	98.997(19)	90.0
γ , град	90.0	90.0
V , Å ³	451.18(19)	3840.7(7)
$d_{\text{выч}}$, г · см ⁻³	1.716	1.724

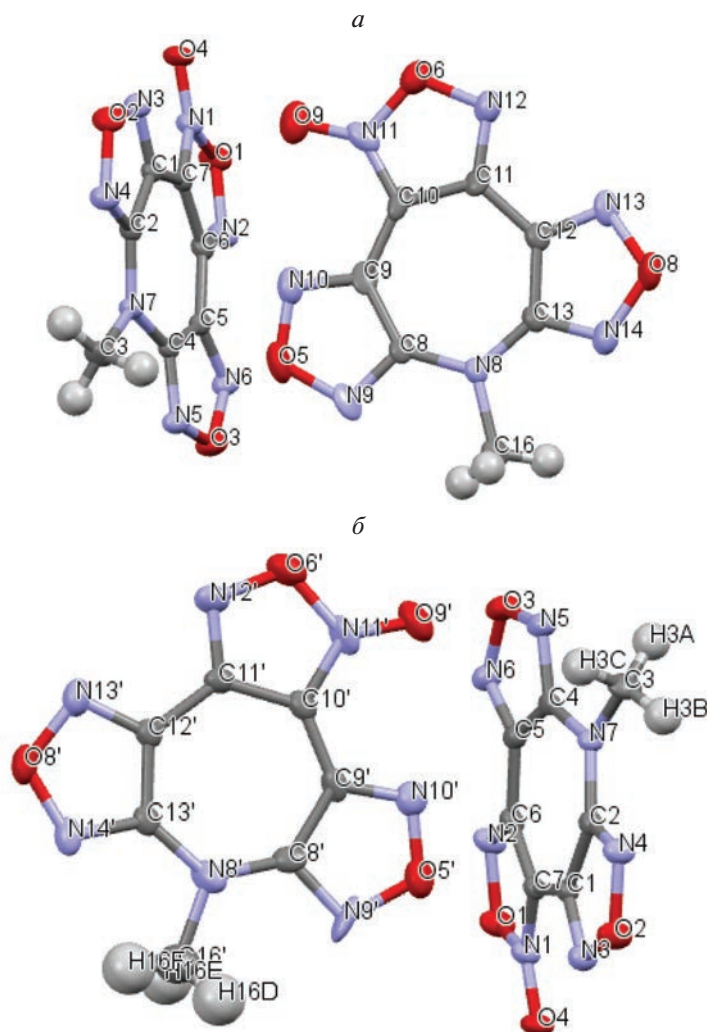


Рис. 4. Два варианта (*а*, *б*) кристаллически независимых молекул соединения $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$. Молекулы, имеющие одинаковую нумерацию (со штрихом и без штриха), показывают положения разупорядоченной молекулы. Атомы представлены в виде эллипсоидов 50%-ной вероятности.

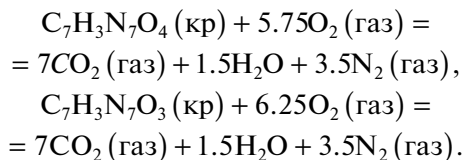
–285.1 и –268.8 кДж/моль соответственно. Как показал расчет, что если бы кристалл состоял только из изомера 1, то кристаллическая структура была бы энергетически более выгодной на ~16.4 кДж/моль.

Были определены параметры элементарной ячейки для кристаллов AzCH_3 и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ при температуре 295 К и рассчитаны их плотности. Данные представлены в табл. 4.

Проведенные методом PCA исследования показали, что расчетная плотность AzCH_3 при 100 К на 0.004 г/см³ меньше, чем у $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$, т.е. добавление атома кислорода не приводит к заметному увеличению плотности. С ростом температуры от 100 до 295 К разница в значениях плотности становится равной 0.008 г/см³.

Экспериментальные значения энтальпий сгорания и образования

Уравнения реакции сгорания соединений $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ и AzCH_3 имеют следующий вид:



По среднему значению величины ΔU° с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе, ΔnRT , где Δn – разность количества молей газа в правой и левой частях химического уравнения, выражающего процесс сгорания одного моля вещества, вычислены стандартные энтальпии сгорания, ΔH_c° , и образования, ΔH_f° , соединений:

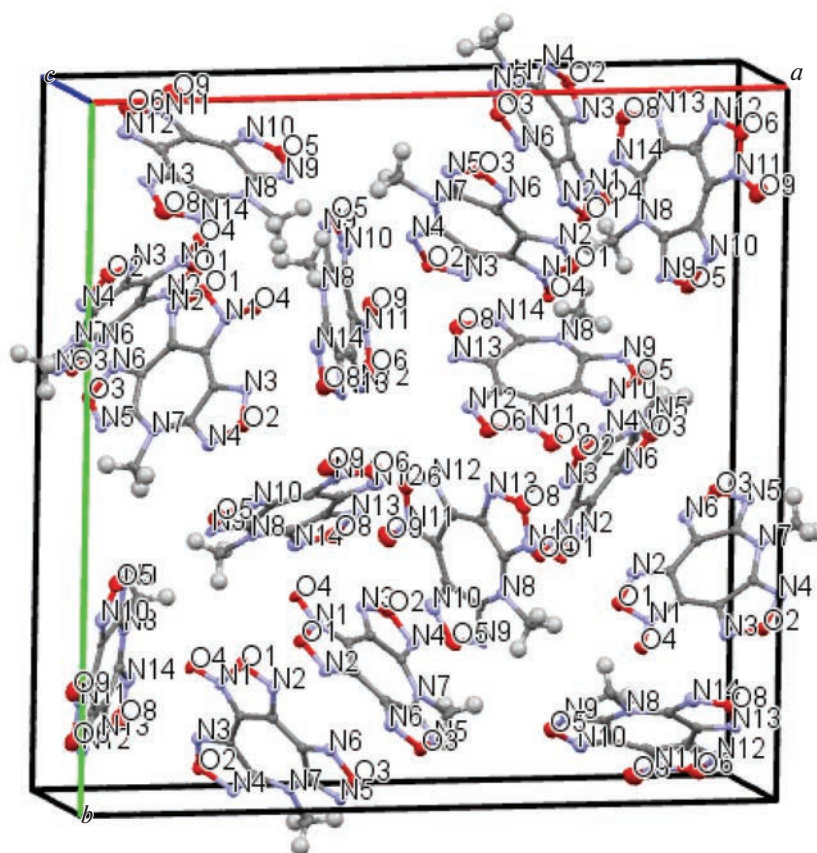


Рис. 5. Упаковка кристаллической структуры $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$. Атомы углерода и водорода не обозначены.

для $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ $\Delta H_c^\circ = -(3803.8 \pm 2.5)$ кДж/моль,

$\Delta H_f^\circ = (620.5 \pm 2.5)$ кДж/моль $((2491 \pm 10)$ кДж/кг);

для AzCH_3 $\Delta H_c^\circ = -(3820.3 \pm 4.9)$ кДж/моль,

$\Delta H_f^\circ = (637.0 \pm 4.9)$ кДж/моль $((2732 \pm 21)$ кДж/кг).

При расчетах стандартных энтальпий образования исследуемых соединений использовали следующие значения стандартных энтальпий известных соединений: $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393.514$ кДж/моль; $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285.830$ кДж/моль [23].

При сопоставлении энтальпий образования соединений AzCH_3 и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$, AzAll и $\text{Az}(\text{O})\text{All}$ и AzCH_2CN и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ попарно установлено, что включение в состав молекулы фуоксанового кольца вместо фуразанового в рассматриваемых соединениях приводит к уменьшению ΔH_f° . Для пары AzCH_3 и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_3$ уменьшение энтальпии составляет 16.5 кДж/моль; в случае AzAll и $\text{Az}(\text{O})\text{All}$ оно составляет 1.7 кДж/моль, а для пары

AzCH_2CN и $\text{Az}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ равно 1.5 кДж/моль, т.е. в пределах ошибки измерения энтальпии рассматриваемых соединений практически равны. При анализе ΔH_f° ранее изученных фуразановых и фуоксановых производных азепинов установлено, что разница в ΔH_f° существенно варьируется в зависимости от строения соединений. Так, для Az и $\text{Az}(\text{O})$ она составляет 14.7 кДж/моль [24], а для димеров азепинов $\text{Az}-\text{Az}$ и $\text{Az}(\text{O})-\text{Az}(\text{O})$ разница ΔH_f° в расчете на одну N-оксидную группу составляет уже 31.8 кДж/моль [25].

Такая разница в значениях ΔH_f° фуразановых и фуоксановых производных, зависящая от строения сравниваемых соединений, может объ-

ясняться различающимися значениями дополнительных энергетических вкладов в ΔH_f° этих соединений, которые определяются видом и числом укороченных диполь-дипольных контактов между функциональными группами при упаковке молекул в кристалле.

Относительная эффективность $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ как диспергаторов твердых топлив для газогенераторных двигателей

Расчетами было показано, что рассматривать соединения $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ в качестве компонентов смесевых твердых топлив вместе с ПХА, как делали в работах [16–18] на основе других высокоэнтальпийных компонентов с относительно низкой величиной α (0.3–0.6), неперспективно, т.к. у $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ эти величины слишком низкие (~ 0.2 – 0.25) для использования в СТРТ. Однако $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ так же, как и $AzNH_2$, $Az(O)NH_2$, $AzAl$, $Az(O)Al$, $AzCH_2CN$, $Az(O)CH_2CN$ (эффективность шести последних исследована в работах [15, 16, 18]) могут быть успешно использованы в качестве диспергаторов газогенерирующих топлив.

Предварительная оценка эффективности соединений $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ как диспергаторов проведена методом, описанным в работах [16, 18], на основании найденных в настоящей работе значений энтальпии образования и плотности $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$. Рассчитано, что в смеси с каучуком СКИ-3 величины $Q_{v(1500)}^{low}$ (достигаются при содержании диспергатора $\sim 63.3\%$ в смеси с каучуком) составляют 33.5 и 32.6 МДж/л соответственно, тогда как для $Az(O)NH_2$ величина $Q_{v(1500)}^{low} = 33.1$ МДж/л, т.е. соединение $Az(O)CH_3$ по дальности полета должно уступить 1.5% диспергатору $Az(O)NH_2$, а $AzCH_3$ должно выигрывать у последнего 1.2%.

Поскольку по уровню достигаемой дальности полета соединения $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ практически эквивалентны диспергатору $Az(O)NH_2$ и другим, представленным на рис. 1 [15, 16, 18], то основными критериями в выборе диспергаторов для их реального применения станет сравнение скоростей горения топливных композиций и скоростей термораспада при повышенных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены основные физико-химические свойства 7-метил-7*H*-трифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]азепина ($AzCH_3$) и 7-метил-7*H*-дифуразано[3,4-*b*:3',4'-*f*]фуроксано[3'',4''-*d*]азепина

($Az(O)CH_3$): чувствительность к удару и трению, параметры кристаллической решетки, экспериментальная теплота сгорания и стандартная энтальпия образования. Показано, что применение соединений $AzCH_3$ и $Az(O)CH_3$ в качестве диспергаторов твердых топлив в газогенераторных двигателях может обеспечить практически ту же (в пределах $\pm 0.3\%$) дальность полета летательного аппарата, что и при применении диспергатора $Az(O)NH_2$.

Работа выполнена по темам госзадания № АААА-А19-119101690058-9, № АААА-А19-119120690042-9 и № АААА-А19-119092390076-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klapötke T.M. Chemistry of High-Energy Materials. 3rd ed. Berlin: De Gruyter, 2015.
2. Chavez D.E. // Topics in Heterocyclic Chemistry / Ed. Larionov O.V. Berlin: Springer, 2017. V. 53. P. 1; https://doi.org/10.1007/7081_2017_5
3. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovskiy V.A. // Mendeleev Commun. 1995. V. 5. № 6. P. 227; <https://doi.org/10.1070/MC1995v005n06ABEH000539>
4. Sheremetev A.B., Kulagina V.O., Aleksandrova N.S. et al. // Propellants Explos. Pyrotech. 1998. V. 23. P. 142.
5. Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т., Сакович Г.В. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 8. С. 830; <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n08ABEH001179>
6. Chavez D.E., Parrish D.A., Mitchell L., Imler G.H. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2017. V. 56. № 13. P. 3575; <https://doi.org/10.1002/anie.201612496>
7. Churakov A.M., Ioffe S.L., Tartakovskiy V.A. // Mendeleev Commun. 1996. V. 6. P. 20; <https://doi.org/10.1070/MC1996v006n01ABEH000560>
8. Klenov M.S., Guskov A.A., Anikin O.V. et al. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 38. P. 11472; <https://doi.org/10.1002/anie.201605611>
9. Xia C., Zheng C., Zhang T. et al. // Chin. J. Energetic Mater. 2015. V. 23. № 11. P. 1089; <https://doi.org/10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.010>
10. Wei H., Gao H., Shreeve J.M. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 51. P. 16943; <https://doi.org/10.1002/chem.201405122>
11. Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A. // Cent. Eur. J. Energetic Mater. 2012. V. 9. № 4. P. 329.
12. Степанов А.И., Астрат'ев А.А., Дашко Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 5. С. 1019.
13. Astrat'ev A.A., Dashko D.V., Stepanov A.I. // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10. № 4. P. 1087; <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0020-7>
14. Zhanga J., Zhou J., Bi F., Wang B. // Chin. Chem. Lett. 2020. V. 31. № 9. P. 2375; <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.01.026>

15. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № S13. С. 1657; <https://doi.org/10.1134/S0044461819130036>
16. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 2. С. 3.
17. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 3.
18. Лемперт Д.Б., Игнатъева Е.Л., Степанов А.И. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 11.
19. Leonov N.E., Semenov S.E., Klenov M.S. et al. // Men-deleev Commun. 2021. V. 31. № 6. P. 789; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.006>
20. Степанов А.И., Дашко Д.В., Астратъев А.А. // Химия гетероцикл. соединений. 2013. № 7. С. 1145.
21. Sheldrick G.M. // Acta Crystall. C. 2015. V. 71. Part 1. P. 3; <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
22. Кирпичев Е.П., Зюзин И.Н., Авдонин В.В., Рубцов Ю.И., Лемперт Д.Б. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 9. С. 1543.
23. Глушко В.П. Термические константы веществ. Справ. в 10 вып. М.: АН СССР, ВИНТИ, 1965.
24. Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2018.
25. Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Набатова А.В. и др. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 6. С. 3; <https://doi.org/10.15372/FGV20200601>

УДК 577.541.124

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РЕАКТОРЕ ВЫТЕСНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩЕМ ЭМУЛЬСИЮ, ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ГРАВИТАЦИОННЫХ СИЛ

© 2023 г. К. Г. Шкадинский¹, Е. Н. Шатунова¹, Н. Г. Самойленко¹, Б. Л. Корсунский^{1, 2*}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: kors36@mail.ru

Поступила в редакцию 03.06.2022;
после доработки 27.06.2022;
принята в печать 20.07.2022

Сформулированы математические модели динамического поведения многоскоростной гетерогенной реагирующей среды в проточном реакторе вытеснения. Исследована корректность математической модели. Получено частное аналитическое решение системы, которое может использоваться в качестве теста для проверки точности численного решения модельной системы. Показана возможность расширения данной методики моделирования на более сложные режимы экзотермического химического взаимодействия в многоскоростных смешанных средах. Проведено численное исследование колебательного режима реактора вытеснения.

Ключевые слова: реактор вытеснения, математическое моделирование, гетерогенная химически активная среда, тепловой режим, гравитационное воздействие.

DOI: 10.31857/S0207401X2309011X, **EDN:** GVAVHD

ВВЕДЕНИЕ

Сложная динамика экзотермического химического превращения подвижных гетерогенных сред в реакторах вытеснения и ее визуальная недоступность обуславливают необходимость предварительного математического моделирования процесса. Такой подход способствует пониманию реальных явлений в реакторе, позволяет избегать нежелательных экстремальных ситуаций, а также оптимизировать конструкцию реактора. Математическое моделирование требует комплексного научного подхода. В данном случае привлекаются химическая кинетика в гетерогенной среде, физические аспекты динамики химически активной среды и математика для построения и анализа корректной математической модели. Этот подход используется в классических монографиях по химической физике [1–4]. Сложность возникающих проблем требует анализа конкретных систем, как это видно из журнальных публикаций [5–10], в том числе и наших [11, 12].

В предлагаемом ниже исследовании предлагается единый подход к моделированию группы ре-

акторов, различающихся конструктивными особенностями. Это позволяет расширить круг исследуемых гетерогенных химически активных систем и оценить роль гравитационного воздействия на динамику химического взаимодействия. Особенность исследования состоит в том, что в нем изучается экзотермическое химическое превращение многокомпонентной смеси с учетом воздействия гравитации на диффузионно-конвективный массообмен между компонентами. В качестве силового воздействия могут использоваться центробежные силы (при помещении реактора в центрифугу [13]). Отметим, что данный подход может использоваться как в обычной химической технологии, так и применительно к экстремальным высокотемпературным эмульсиям (расплавам), возникающим в процессе высокотемпературного синтеза целевых сплавов [13]. Цель статьи – разработка обобщенного метода математического моделирования и алгоритмов решения экзотермического превращения гетерогенных многокомпонентных систем в проточном реакторе вытеснения.

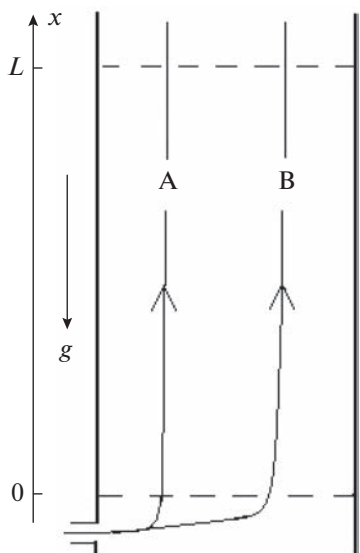


Рис. 1. Простейшая схема трубчатого реактора.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается гетерогенная эмульсионная система, включающая дисперсную среду А и дисперсионную фазу В (капли). Вещество В экстрагируется дисперсионной средой и вступает в химическое взаимодействие со средой А. В результате получаем дисперсионную среду А с тремя компонентами: A_A , A_B и продуктом A_P их взаимодействия. Изучаемая система подобна пористой среде, но с подвижным скелетом. Подвижность скелета регулируется силовым полем (гравитация, центробежные силы в центрифуге), относительное движение несжимаемых компонент эмульсии определяется вязкостью или различием их плотностей. В условиях относительно невысоких температур, когда экзотермическим химическим взаимодействием можно пренебречь, возможно исследование сепарационных процессов. Для высоких температур в условиях интенсивного химического взаимодействия формируется экстремально сложное взаимодействие в меняющемся смесевом составе, которое описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений, отражающих фундаментальные законы сохранения физики и химической макрокинетики. Анализ комплекса возникающих проблем и посвящена данная работа.

Математическая модель. В качестве примера (рис. 1) рассматривается упрощенная двухкомпонентная, химически активная смесевая среда. На рис. 1 приведена схема возможных массовых потоков в трубчатом реакторе вытеснения. Для модели необходима разработка эффективных приближенных методов решения систем уравне-

ний, в том числе привлечение “обобщенных” (разрывных) решений.

Законы сохранения массы:

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_B v_B)}{\partial x} = -F = -\delta \Sigma (\epsilon \rho_B - \rho_A c_B), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_A v_A)}{\partial x} = F. \quad (2)$$

Здесь F — скорость обмена массой между веществами В и А через поверхность раздела Σ ; δ — коэффициент массоотдачи; ϵ — коэффициент, характеризующий отношение концентраций вблизи границы раздела жидкость—жидкость; $\rho_B = v_B \rho_B^0$, v_B — объемная доля реагента В (среда В несжимаемая), ρ_B^0 — плотность В. Аналогично для А: $\rho_A = v_A \rho_A^0$, $v_A + v_B = 1$. Скорости потоков веществ А и В в реакторе — соответственно v_A и v_B ; $c_A + c_B + c_P = 1$ — весовые концентрации реагентов в растворе; $\rho_A = \rho_{AA} + \rho_{AB} + \rho_{AP}$, где $\rho_{AA} = \rho_A c_A$, $\rho_{AB} = \rho_A c_B$, $\rho_{AP} = \rho_A c_P$.

Уравнения диффузионно-конвективного массообмена:

$$\frac{\partial \rho_{AA}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{AA} v_A)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \right) - k c_A c_B \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho_{AB}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{AB} v_A)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho_A \frac{\partial c_B}{\partial x} \right) - k_1 c_A c_B \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) + F, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho_{AP}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{AP} v_A)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho_A \frac{\partial c_P}{\partial x} \right) + (k + k_1) c_A c_B \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (5)$$

где D — коэффициент диффузии. Суммируя выражения (3)–(5), получим уравнение (2) — закон сохранения массы для компонента В. Следовательно, одно из уравнений (2)–(5) может быть удалено. В дальнейшем проводится анализ системы уравнений (2)–(4).

Законы сохранения импульса:

$$\rho_B \left(\frac{\partial v_B}{\partial t} + v_B \frac{\partial v_B}{\partial x} \right) = -v_B \frac{\partial p}{\partial x} - \rho_B g + a_{AB} (v_A - v_B), \quad (6)$$

$$\rho_A \left(\frac{\partial v_A}{\partial t} + v_A \frac{\partial v_A}{\partial x} \right) = -v_A \frac{\partial p}{\partial x} - \rho_A g - (F + a_{AB}) (v_A - v_B). \quad (7)$$

Здесь учтены силы гравитационного воздействия (параметр g), вязкие силы (параметр a_{AB}), обусловленные относительным движением компо-

нент эмульсии, а также перенос импульса за счет массообмена. В уравнениях (6), (7) p – давление, $a_{AB} = v_A v_B \eta_A (2\eta_A + 3\eta_B) \cdot 32k_B / [d_B^2 (\eta_A + \eta_B)]$ [3]. Вязкость зависит от температуры по закону $\eta = \eta_0 \exp(-E_0/RT)$, d_B – характерный диаметр капель реагента В, k_B – коэффициент. Предполагаем, что капли имеют малый размер. Поэтому благодаря поверхностному натяжению их можно считать сферическими. Информацию о вязких силах можно получить из специального анализа упрощенной модели смесевой среды или из независимого эксперимента.

Законы сохранения энергии:

$$c_{PB} \left(\frac{\partial T_B}{\partial t} + v_B \frac{\partial T_B}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_B \frac{\partial T_B}{\partial x} \right) - \chi_{AB}(T_B - T_A) - \chi_B(T_B - T_0), \quad (8)$$

$$c_{PA} \left(\frac{\partial T_A}{\partial t} + v_A \frac{\partial T_A}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_A \frac{\partial T_A}{\partial x} \right) + \chi_{AB}(T_B - T_A) - \chi_A(T_A - T_0) - cF(T_A - T_B) + Q\rho_A k c_A c_B \exp\left(-\frac{E}{RT_A}\right). \quad (9)$$

Здесь T_A , T_B , T_0 – соответственно температуры веществ А, В и корпуса реактора; c – теплоемкость; λ – коэффициенты теплопроводности соответствующих реагентов; χ – коэффициенты теплообмена; Q – тепловой эффект химического взаимодействия. Замыкается математическая модель уравнениями состояния для сред, участвующих в процессе. Компоненты эмульсии предполагаются несжимаемыми и легко деформируемыми, ρ_A^0 и ρ_B^0 – постоянные величины.

Анализ математической модели. Рассматриваемая система нелинейных дифференциальных уравнений является “жесткой”, т.е. содержащей большие и малые величины параметров. Это обусловлено сильным различием характерных временных и пространственных размеров деталей общего процесса, например характерного времени экстракции реагента В в дисперсионную среду А и характерного времени экзотермического взаимодействия веществ А и В. С этим временем связано характерное время нагрева среды, а в зависимости от скорости движения компонент эмульсии меняется время пребывания химически активной среды в реакторе. Характерное время установления силового равновесия в среде зависит от отношения скорости движения среды к скорости звука в среде (скорости распространения малых возмущений). Отметим также, что нелинейность системы дифференциальных уравнений может привести к неоднозначности функций, характеризующих решение. Математическая модель процесса нужда-

ется в анализе ее корректности, введении “обобщенного решения” (см. [14]), определении необходимых начальных и граничных условий, подборе эффективных приближенных численных методов ее исследования. В этой связи следует отметить ряд важных моментов.

1. Скорость движения среды в реакторе много меньше скорости распространения звуковых возмущений. Левые части уравнений (6) и (7) содержат субстанциональные производные скорости по времени (dv_B/dt и dv_A/dt соответственно). В безразмерном уравнении появляется малый параметр. Вследствие его малости предполагается, что среда успевает переходить в квазиравновесное состояние. Используя уравнения (6) и (7) (умноженные соответственно на v_A и v_B), получим

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -g(\rho_A + \rho_B) - F(v_A - v_B), \quad (10)$$

$$0 = v_A v_B (\rho_A^0 - \rho_B^0) g + v_B (v_A a_{AB}^0 + F)(v_A - v_B). \quad (11)$$

Уравнение (10) соответствует аналогу закона Дарси, а уравнение (11) – аналогу закона Архимеда. Переход к этим уравнениям открывает доступ к более простому численному алгоритму решения, который будет описан ниже.

2. Малое характерное время теплообмена между веществами А и В (большое безразмерное значение параметра теплообмена χ_{AB}) позволяет применять однотемпературное приближение законов сохранения энергии.

3. Предполагается “однородность” эмульсии и считается, что распределение диаметров капель компонента В в эмульсии влияет на количественные характеристики динамики среды. Качественная картина течения может описываться усредненными параметрами. Возможны особенности движения, которые можно учитывать в рамках данной модели путем ее усложнения. В качестве примера можно взять процесс, когда компонент В имеет большую плотность, чем компонент А, и его характерный диаметр изменяется в процессе экзотермического взаимодействия в реакторе. В этом случае компонент В, попав в реактор, сначала тонет, а потом, став малой, увлекается растущими вязкими силами вместе с компонентом А (см. рис. 2). В результате динамика течения эмульсии изменяется на качественном уровне. Вводя дополнительные параметры и допуская существование двух характерных диаметров капель компонентов V_1 и V_2 и, соответственно, увеличивая число скоростей движения v_{B1} и v_{B2} , можно получить аналогичную модель и исследовать особенности процесса.

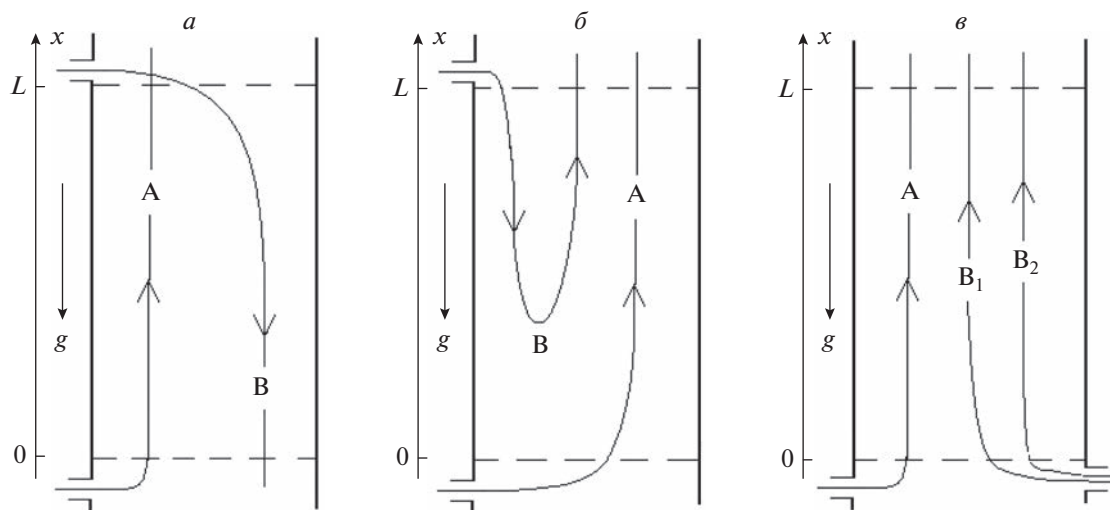


Рис. 2. Схематичное изображение возможного движения компонент эмульсии в реакторе.

4. Физически понятно, что компоненты А и В не могут одновременно находиться в одном и том же месте пространства. Процессы вытеснения одного компонента другим (а также вопросы коагуляции и дробления капель) в данной модели не рассматриваются. Здесь не обсуждается и сама возможность описания реального многомерного процесса одномерным приближением.

Безразмерные переменные и безразмерная система дифференциальных уравнений. Для безразмерной пространственной координаты $\xi = x/x_*$ и безразмерного времени $\tau = t/t_*$ в качестве нормирующих эталонов примем $x_* = L$ (L – длина реактора вытеснения), и в характерное время пребывания среды в реакторе, L/v_* (v_* – характерная скорость движения эмульсии). Безразмерные скорости движения компонент эмульсии равны $\bar{v}_A = v_A/v_*$ и $\bar{v}_B = v_B/v_*$. Отношение плотностей компонент эмульсии $\Pi_p = \rho_B^0/\rho_A^0$, отношение предэкспоненциальных множителей $\Pi_k = k_1/k$, отношение времени пребывания среды в реакторе к характерному времени экстракции реагента В в дисперсионную среду $\Pi_L = \delta \Sigma L/v_*$. Безразмерная вязкость и гравитация характеризуются соответственно параметрами $\Delta_a = La_{AB}^0/\rho_A^0 v_*^2$ и $\Delta_g = Lg/v_*^2$. Безразмерную температуру целесообразно вводить согласно рекомендации Д.А. Франк-Каменецкого [1]: $\theta = (T - T_*)E/RT_*$, где T_* – характерная температура химического взаимодействия.

Процесс формирования фронтальных режимов и их динамика чувствительны к параметрам $\beta = RT_*/E$ (характеризует зависимость скорости реакции от температуры), $\gamma = \beta c T_*/Q\rho_A^0$ (тепловой эффект химического взаимодействия) и $Le = Dc\rho_A^0/\lambda$ (число Льюиса, величина которого влияет на устойчивость распространения фронта).

Анализ различных режимов работы реактора, структуры и динамики полей температуры и концентрации реагентов удобно проводить, опираясь на параметры Дамкёлера, Пекле и Семёнова:

$$Da = \frac{Lk \exp(-E/RT_*)}{\rho_A^0 v_*}, \quad Pe = \frac{Lc\rho_A^0 v_*}{\lambda},$$

$$Se = \frac{EQ\rho_A^0}{RT_*^2 \chi} k \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right).$$

В итоге запишем уравнения математической модели в безразмерном виде.

Законы сохранения массы:

$$\frac{\partial v_A}{\partial \tau} + \frac{\partial(v_A \bar{v}_A)}{\partial \xi} = \Pi_L (\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B), \quad (12)$$

$$\frac{\partial v_B}{\partial \tau} + \frac{\partial(v_B \bar{v}_B)}{\partial \xi} = -\Pi_L (\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B / \Pi_p). \quad (13)$$

Уравнения диффузионного обмена:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(v_A c_A)}{\partial \tau} + \frac{\partial(v_A c_A \bar{v}_A)}{\partial \xi} = & \frac{Le}{Pe} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(v_A \frac{\partial c_A}{\partial \xi} \right) - \\ & - Da c_A c_B \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta}\right), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\frac{\partial(v_A c_B)}{\partial \tau} + \frac{\partial(v_A c_B \bar{v}_B)}{\partial \xi} = \frac{Le}{Re} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(v_A \frac{\partial c_B}{\partial \xi} \right) - \Pi_k Da c_A c_B \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta}\right) + \Pi_L (\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B). \quad (15)$$

Закон сохранения энергии:

$$(v_A + v_B \Pi_p) \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + (v_A \bar{v}_A + \Pi_p v_B \bar{v}_B) \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \frac{1}{Re} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{Da}{\gamma} v_A c_A c_B \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta}\right) - \frac{Da}{\gamma Se} (\theta - \theta_0). \quad (16)$$

Уравнения гидродинамики относительного движения компонентов А и В:

$$\Delta_g v_A (1 - \Pi_p) + \Delta_g v_A (\bar{v}_A - v_B) + \Pi_L (\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B) (\bar{v}_A - \bar{v}_B) = 0. \quad (17)$$

Из уравнения (17) можно определить одну из скоростей — пусть это будет $\bar{v}_A$. Исследуемая среда предполагается несжимаемой. Для определения второй скорости двухскоростной модели эмульсии, $\bar{v}_B$, будем использовать сумму уравнений (12) и (13). Это суммарное дифференциальное уравнение зависит только от ξ (своеобразный аналог оператора $\text{div } v = 0$ для гидродинамики несжимаемых сред), при этом производная $(v_A + v_B)$ по времени равна нулю (напомним, что $v_A + v_B = 1$).

Для общей системы уравнений математической модели можно рассмотреть два случая. Если анализируется роль давления в реакторе (например, при определении центробежных сил), целесообразно дополнительно использовать уравнение (10) для квазигидростатического давления. Если же роль давления не исследуется, это уравнение из рассмотрения можно исключить.

Для замыкания модели (12)–(17) необходимо ввести начальные и краевые условия. Начальные данные необходимы для уравнений с производной по времени (для v_B , c_A , c_B , θ). Краевые же условия нужны для вычисления $\bar{v}_A$, $\bar{v}_B$ (в рассматриваемом нами случае — для $\bar{v}_A(0, \tau)$, $\bar{v}_B(0, \tau)$). Для c_A , c_B и θ краевые условия задаются на входе ($\xi = 0$) и выходе ($\xi = 1$) из реактора. Доказательство корректности такой постановки задачи из-за ее существенной нелинейности отсутствует. Более того, известно [14], что более простые модели оказываются некорректными при определенных соотношениях параметров. Поэтому необходимо введение “обобщенных” решений и привлечение специфических методов приближенного численного решения.

АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ

Рассматриваемая математическая модель относится к классу “жестких” нелинейных систем дифференциальных уравнений. При построении ее разностного аналога использовались неравномерные по времени и пространству, адаптирующиеся к решению разностные сетки. При разностной аппроксимации законов сохранения руководствовались принципами их балансности (разностные аналоги законов сохранения), неявиности (корректность асимптотик при любом временном шаге), линейности (разрешимости результирующих разностных уравнений), устойчивости. Этого удается достичь далеко не для всякой нелинейной модели, но в то же время сокращает время счета, облегчает процесс регулирования точности разностного решения и трактовки его причинно-следственного физического смысла. Точность контролируется на “тестовых” примерах с известным решением.

Сначала определяем скорость движения компонент А и В, исходя из уравнения (17) и суммы уравнений (12) и (13) как функции v_A и v_B . Отметим, что в отсутствие химического взаимодействия таким способом определяется “чистый” сепарационный процесс для веществ А и В в реакторе вытеснения. Из уравнения (17) следует

$$\bar{v}_A = \bar{v}_B - \frac{\Delta_g v_A (1 - \Pi_p)}{\Delta_g v_A + \Pi_L (\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B)}. \quad (18)$$

Суммируя уравнения (12) и (13), подставляя в результат $\bar{v}_A$ и интегрируя, получим

$$\bar{v}_B = \bar{v}_B(0, \tau) + \frac{\Delta_g v_A^2 (1 - \Pi_p)}{\Delta_g v_A + \Pi_L (\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B)} + \int_0^\xi \Pi_L (\epsilon v_B \Pi_p - v_A c_B) \left(1 - \frac{1}{\Pi_p}\right) d\xi. \quad (19)$$

Подставляя выражение (19) в (13) и используя равенство $v_A + v_B = 1$, получаем интегро-дифференциальное уравнение для определения v_B с явным нелинейным выражением для $\bar{v}_B$ как функции v_B . В работе [14] приведены результаты исследования корректности задачи Коши для квазилинейных уравнений первого порядка

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial \phi(u, t, x)}{\partial x} = 0$$

с начальным условием $u|_{t=0} = u_0(x)$ и рассмотрены способы построения обобщенного решения. Дело в том, что даже для гладких однозначных начальных данных могут формироваться неоднозначные решения, вследствие чего нужно вводить обобщенные решения и специальные приближенные мето-

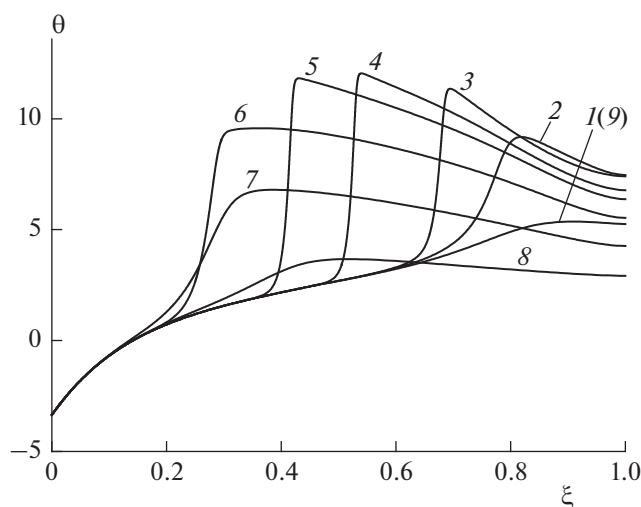


Рис. 3. Распределение температуры по высоте реактора при $\Delta = 0.6$. Время t : 1 – 0.658, 2 – 0.704, 3 – 0.718, 4 – 0.734, 5 – 0.746, 6 – 0.774, 7 – 0.823, 8 – 0.908, 9 – 1.278.

ды их определения. Однозначности можно добиться путем введения “исчезающей вязкости” ε_0 :

$$\frac{\partial u_\varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial \varphi(u_\varepsilon, t, x)}{\partial x} = \varepsilon_0 \frac{\partial^2 u_\varepsilon}{\partial \xi^2},$$

с теми же начальными данными. Эффективный численный метод их определения предложен в работе [15]. При отсутствии химического взаимодействия уравнение (13) имеет аналитическое решение в форме бегущей волны, $v_B(\xi, \tau) = v_B(\xi + v_F \tau)$, которое может служить “тестом” для его анализа и оценки точности приближенного решения:

$$\frac{\partial v_B}{\partial \tau} + \frac{\partial (v_B(1 - v_B)(1 - \Pi_p)/\Delta_a)}{\partial \xi} = \varepsilon_0 \frac{\partial^2 v_B}{\partial \xi^2}. \quad (20)$$

Пусть $\zeta = \xi + v_F \tau$, где v_F – скорость фронта бегущей волны. Тогда уравнение (20) сведется к обыкновенному дифференциальному уравнению:

$$v_F \frac{dv_B}{d\zeta} + \Delta_1 \frac{d(v_B(1 - v_B))}{d\zeta} = \varepsilon_0 \frac{d^2 v_B}{d\zeta^2}; \quad n_B(0) = 0. \quad (21)$$

Здесь $\Delta_1 = (1 - \Pi_p)/\Delta_a$. Решение уравнения получается в форме

$$\zeta = K_1 + \frac{\varepsilon_0}{v_F + \Delta_1} \ln \frac{v_B}{v_F + \Delta_1 - \Delta_1 v_B}.$$

Рассмотрим случай положительных скоростей перемещения компонент эмульсии в реакторе. Для разностной аппроксимации уравнения (13) с “искусственной вязкостью” целесообразно выбирать v_B на верхнем слое разностной аппроксимации. Нелинейные слагаемые нужно линеаризовать, линейную составляющую брать с верхнего слоя, а нелинейную – с нижнего. Эта процедура обеспечивает

устойчивость и положительность определения v_B . Наличие “искусственной вязкости” обуславливает необходимость выбора краевого условия на выходе из реактора: $\partial v_B / \partial \xi = 0$. В разностных уравнениях для концентрации и температуры используется проверенная опытом неявная аппроксимация параболических уравнений с конвекцией. Соответственно, берется одинаковая аппроксимация физически одинаковых источников (c_B выбирается с верхнего слоя как лимитирующий компонент, c_A и θ берутся с нижнего слоя). Последовательность решения уравнений следующая: (15), (14), (16). Определенные на верхнем слое переменные при дальнейшем их использовании берутся с верхнего слоя.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ЭМУЛЬСИИ

В качестве примера описанного выше приближенного численного анализа рассмотрим зависимость динамики процесса от параметра $\Delta = \Delta_g(1 - \Pi_p)/\Delta_a$. Этот параметр характеризует отношение сил гравитации к вязким силам, т.е. управляет относительной скоростью движения компонентов А и В. Он существенно зависит от диаметра капель в эмульсии. Физически понятно, что если капли достаточно мелкие, то вязкое взаимодействие в среде переводит двухскоростное движение в односкоростное, т.е. скорости капель и несущей среды выравниваются. Математическая модель таких процессов рассмотрена в работе [12].

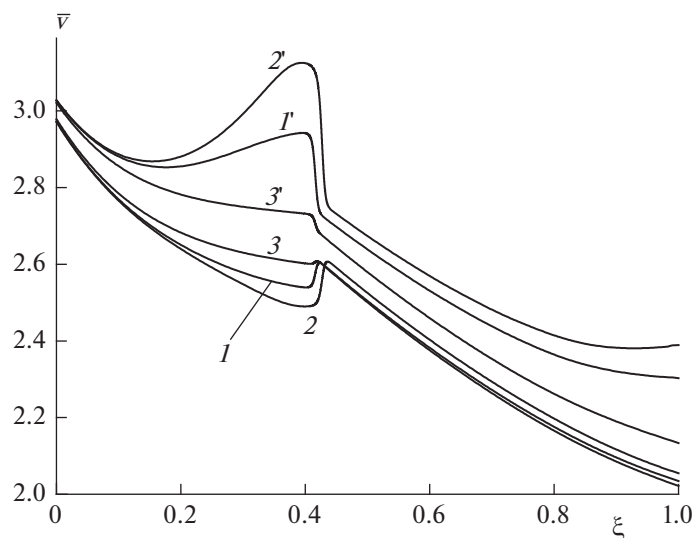


Рис. 4. Изменение скорости движения реагентов А (кривые 1, 2, 3) и В (кривые 1', 2', 3') по высоте реактора при следующих значениях Δ : 1, 1' – 0.6; 2, 2' – 1.0; 3, 3' – 0.15.

В качестве примера возможностей предложенного алгоритма моделирования на рис. 3 представлены результаты расчетов для установившегося колебательного двухскоростного режима. Из этого рисунка видна динамика температурного поля по высоте реактора в различные моменты времени для одного периода колебаний. Принимались следующие значения безразмерных параметров и краевые условия: $Se = 1$, $Da = 0.2$, $Pe = 10$, $Le = 0.1$, $\beta = 0.01$, $\gamma = 0.01$, $\varepsilon = 1$, $\Pi_p = 0.5$, $\Pi_L = 10$, $\Pi_k = 1$, $\theta_0 = 2$, $\theta(0, \tau) = -5$, $\theta(\xi, 0) = 0$, $c_A(0, \tau) = 1$, $c_B(0, \tau) = 0$, $v_A(0, \tau) = 0.5$. На рис. 4 показаны соотношения скоростей реагентов в точке, соответствующей максимальной температуре, для различных значений введенного ранее параметра Δ , регулирующего воздействие гравитационных и вязких сил. В результате численных исследований данной модели можно получать и другую интересующую исследователей информацию о динамике работы реактора.

ОБОБЩЕНИЕ АЛГОРИТМА ДЛЯ АНАЛИЗА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Рассмотрим несколько более сложный случай, когда исследуемая система трехкомпонентна, а в виде дисперсной фазы находятся два реагента – B_1 и B_2 (рис. 2в).

Математическая модель

Законы сохранения массы:

$$\frac{\partial \rho_{B_1}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{B_1} v_{B_1})}{\partial x} = -F_1 = -\delta \Sigma (\varepsilon \rho_{B_1} - \rho_A c_{B_1}), \quad (20)$$

$$\frac{\partial \rho_{B_2}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{B_2} v_{B_2})}{\partial x} = -F_2 = -\delta \Sigma (\varepsilon \rho_{B_2} - \rho_A c_{B_2}), \quad (21)$$

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_A v_A)}{\partial x} = F_1 + F_2. \quad (22)$$

Здесь F_i – скорость обмена массой между веществами B_i и А через поверхность соприкосновения Σ ; $\rho_{B_i} = v_{B_i} \rho_{B_i}^0$, $\rho_A = v_A \rho_A^0$, v_{B_i} – удельный объем реагента B_i , $\rho_{B_i}^0$ – плотность реагента В, $v_A + v_{B_1} + v_{B_2} = 1$, v_A и v_{B_i} – скорости движения реагентов А и В, $c_A + c_B + c_P = 1$ – концентрации реагентов в растворе.

Уравнения диффузионно-конвективного массообмена:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{AA}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{AA} v_A)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \right) - \\ - k c_A c_B \exp \left(-\frac{E}{RT_A} \right), \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{AB}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{AB} v_A)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho_A \frac{\partial c_B}{\partial x} \right) - \\ - k_1 c_A c_B \exp \left(-\frac{E}{RT_A} \right) + F_1 + F_2, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{AP}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{AP} v_A)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \rho_A \frac{\partial c_P}{\partial x} \right) + \\ + (k + k_1) c_A c_B \exp \left(-\frac{E}{RT_A} \right). \end{aligned} \quad (25)$$

Суммируя уравнения (23)–(25), получим уравнение (22). Следовательно, одно из уравнений

(22)–(25) может быть удалено. Пусть это будет уравнение (25).

Законы сохранения импульса:

$$\rho_{B_1} \left(\frac{\partial v_{B_1}}{\partial t} + v_{B_1} \frac{\partial v_{B_1}}{\partial x} \right) = -v_{B_1} \frac{\partial p}{\partial x} - \rho_{B_1} g + a_{AB_1}(v_A - v_{B_1}), \quad (26)$$

$$\rho_{B_2} \left(\frac{\partial v_{B_2}}{\partial t} + v_{B_2} \frac{\partial v_{B_2}}{\partial x} \right) = -v_{B_2} \frac{\partial p}{\partial x} - \rho_{B_2} g + a_{AB_2}(v_A - v_{B_2}), \quad (27)$$

$$\rho_A \left(\frac{\partial v_A}{\partial t} + v_A \frac{\partial v_A}{\partial x} \right) = -v_A \frac{\partial p}{\partial x} - \rho_A g - a_{AB_1}(v_A - v_{B_1}) - a_{AB_2}(v_A - v_{B_2}) - F_1(v_A - v_{B_1}) - F_2(v_A - v_{B_2}). \quad (28)$$

Соотношение $d_B^3/d_{B0}^3 = v_B/v_B^0$ (d — диаметр капля, индекс “0” соответствует начальному состоянию) позволяет следить за изменением диаметров капель компонентов В (в рамках гипотезы сохранения числа капель в единице объема и изменения их массы за счет объема несжимаемой среды).

Законы сохранения энергии:

$$c\rho_{B_1} \left(\frac{\partial T_{B_1}}{\partial t} + v_{B_1} \frac{\partial T_{B_1}}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{B_1} \frac{\partial T_{B_1}}{\partial x} \right) - \chi_{AB_1}(T_{B_1} - T_A) - \chi_{B_1}(T_{B_1} - T_0), \quad (29)$$

$$c\rho_{B_2} \left(\frac{\partial T_{B_2}}{\partial t} + v_{B_2} \frac{\partial T_{B_2}}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{B_2} \frac{\partial T_{B_2}}{\partial x} \right) - \chi_{AB_2}(T_{B_2} - T_A) - \chi_{B_2}(T_{B_2} - T_0), \quad (30)$$

$$c\rho_A \left(\frac{\partial T_A}{\partial t} + v_A \frac{\partial T_A}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_A \frac{\partial T_A}{\partial x} \right) + Q\rho_A k c_A c_B \times \exp \left(-\frac{E}{RT_A} \right) + \chi_{AB_1}(T_{B_1} - T_A) + \chi_{AB_2}(T_{B_2} - T_A) - \chi_A(T_A - T_0) - cF_1(T_A - T_{B_1}) - cF_2(T_A - T_{B_2}). \quad (31)$$

Все капли реагента В можно считать изолированными друг от друга и теплообмен между ними отсутствующим. Теплообмен осуществляется через дисперсионную среду А.

В случае, соответствующем рис. 2в, имеем трехкомпонентную эмульсию при любом сечении ($0 \leq x \leq L$). Краевые условия задаются при входе в реактор для всех компонентов А, В₁ и В₂. На выходе из реактора обычно используются условия с нулевой производной по x . В случае течения эмульсии, соответствующей рис. 2б, нужны дополнительные расчеты. Здесь часть реактора

вблизи входа заполняется реагентом А, а начиная с некоторой неизвестной точки x_* , имеем трехкомпонентную эмульсию (А, В₁ и В₂). Точка x_* определяется из условия равенства всех трех скоростей компонентов эмульсии. Для компонента А необходимо задавать краевое условие на входе реактора. Аналогичные условия появляются для реакторов с несколькими входами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены и исследованы опирающиеся на фундаментальные законы сохранения математические модели экзотермического химического взаимодействия в подвижной гетерогенной среде в реакторе вытеснения при воздействии гравитационных сил. Для конкретных процессов предложены алгоритмы численного решения нелинейных систем дифференциальных уравнений. Изучена низкоскоростная вязкая динамика подвижной гетерогенной среды в условиях гравитации. Для описания сепарационных процессов в подвижной гетерогенной среде привлекаются обобщенные (разрывные) функции вместо неоднородных функций, возникающих при решении нелинейных уравнений. Получено аналитическое решение, которое может быть использовано в качестве теста для контроля точности приближенных методов анализа. Предложенный метод математического моделирования использован для анализа экзотермического химического взаимодействия двухкомпонентной эмульсии в реакторе вытеснения. Разработанные специальные численные методы анализа процессов могут использоваться для широкого круга реакторов вытеснения.

Работа выполнена в рамках госзадания (темы № АААА-А19-119022690098-3, № АААА-А19-119071190040-5 и № АААА-А21-121011990037-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
2. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
3. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука, 1987.
4. Пасконов В.М., Полежаев В.И., Чудов Л.А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена. М.: Наука, 1984.
5. Fredrick M.D., Unuvar C., Shaw B.D., Munir Z.M. // Combust. and Flame. 2013. V. 160. № 4. P. 843.

6. Берлин Ал.Ал., Патлажан С.А., Кравченко И.В., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 19.
7. Лебедь И.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 77.
8. Ferguson R.E., Shafirovich E. // Combust. and Flame. 2018. V. 197. P. 22.
9. Тавадян Л.А., Мартоян Г.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 36.
10. Шайтура Н.С., Ларичев М.Н. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 18.
11. Самойленко Н.Г., Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Кустова Л.В., Корсунский Б.Л., Берлин А.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 29.
12. Шатунова Е.Н., Шкадинский К.Г., Самойленко Н.Г., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 28.
13. Matkowsky B.J., Volpert V.A., Aldushin A.P., Shkadinsky K.G., Shkadinskaya G.V. // Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials / Eds. Borisov A.A., De Luca L.T., Merzhanov A.G. V. 5. Taylor & Francis, 2002. P. 132.
14. Олейник О.А. // Успехи мат. наук. 1959. Т. XIV. Вып. 2 (86). С. 159.
15. Шкадинский К.Г. // Численные методы решения задач математической физики. М.: Наука, 1966. С. 200.

УДК 544.452:544.427

РАСТЯЖЕНИЕ И СЖАТИЕ КВАЗИИЗОБАРИЧЕСКОГО ФИЛЬТРАЦИОННОГО ФРОНТА ГОРЕНИЯ ПОРИСТЫХ СРЕД

© 2023 г. П. М. Кришеник^{1*}, С. В. Костин¹, С. А. Рогачев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: petr@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 07.07.2022;
после доработки 13.09.2022;
принята в печать 20.09.2022

Предложена математическая модель для анализа эффекта сжатия и растяжения фронта при горении высокопористых металлических образцов в фильтрационном режиме. Экспериментально исследованы процессы структурированности квазиизобарической волны горения слоя порошка титана при изменении его поперечного размера в направлении движения фронта.

Ключевые слова: фильтрационное горение, квазиизобарический поток, ячеистые структуры, устойчивость горения, сжатие и растяжение фронта.

DOI: 10.31857/S0207401X23090042, EDN: EDGSVA

ВВЕДЕНИЕ

Экзотермическое химическое взаимодействие пористых конденсированных сред с активным газовым реагентом с образованием конденсированных продуктов используется для высокотемпературного синтеза неорганических материалов. Процесс горения таких систем представляет собой сложный механизм взаимосвязанных процессов теплообмена, переноса газового реагента и гетерогенной макрокинетики химического превращения. При горении пористых сред в фильтрационном режиме потеря устойчивости стационарной волной может привести к другим волновым режимам — неоднородным, спиновым и ячеистым. Для анализа процессов структурированности фильтрационного плоского фронта горения, формирования и распространения неоднородных и ячеистых волн в работах [1–3] были предложены многомерные математические модели. Показано, что такие волновые режимы формируются при потере устойчивости плоского фронта, а их распространение и структура существенно зависят не только от кинетических параметров, но и от геометрических и масштабных характеристик пористого состава.

Инициирование и распространение очаговых режимов при потере устойчивости волны в процессе горения октогена было исследовано в работе [4]. В работе [5] изучалась связь локальных тепловых взрывов в прогретом слое при переходе к

очагово-пульсирующему режиму горения гомогенных энергетических материалов. Получен безразмерный критерий перехода к пульсирующему режиму горения. Влияние размерного фактора на стабилизацию фильтрационного фронта было рассмотрено в работе [6] в ходе экспериментального анализа горения гранулированной смеси.

Гипотеза о гидродинамической природе формирования неоднородных (пальцеобразных) структур при спутной фильтрации газового компонента теоретически и экспериментально развивалась в работах [7, 8]. При постоянной скорости продува газа исследовалось формирование волновой конфигурации, подобной границе раздела между вытесняемой и вытесняющей жидкостями в проблеме Саффмана–Тэйлора. Влияние геометрических характеристик на режимы горения безгазовых составов исследовано в работе [9]. Изучено влияние растяжения и сжатия фронта на критические условия существования и распространения горения.

В работе [10] предложена математическая модель для анализа распространения волны горения вдоль границы контакта гетерогенных слоев с учетом плавления и кристаллизации слоев. Исследовано влияние толщины слоев на характер пульсаций температуры в зоне реакции и пределы горения, получены условия формирования и распространения неоднородных волновых структур.

В работах [2, 3, 11, 12] представлен экспериментальный анализ горения слоя порошка титана

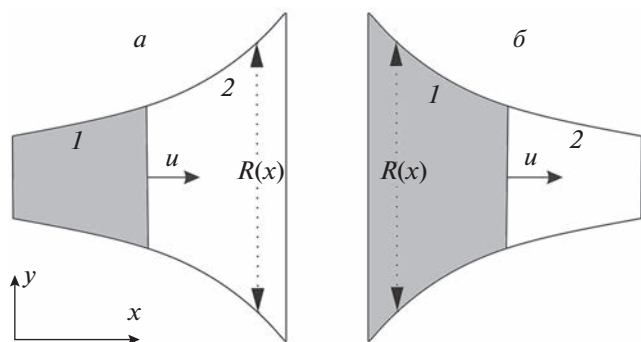


Рис. 1. Схема горения слоев: u — скорость фронта, 1 — продукты горения, 2 — непрореагировавшая смесь, стрелки — направление распространения горения; а — зона реакции растягивается, б — сжимается.

при регулируемой естественной фильтрации газа в зону реакции. Показано, что в условиях неустойчивости горения и дефицита массы активного газа могут устанавливаться различные неоднородные режимы распространения горения, в том числе ячеистые. Дана трактовка полученных результатов в рамках модели теплофильтрационной устойчивости фронта горения. Исследование формирования и распространения волны фильтрационного горения пористого конденсированного реагента проводилось в условиях фильтрации воздуха вдоль щели между пористой гетерогенной средой и плоской стенкой. Высокая проницаемость гетерогенной среды обеспечивала фильтрационное горение в условиях слабовозмущенного поля давления, т.е. в квазиизобарических условиях. Для теоретического анализа горения пористых слоев в квазиизобарических условиях фильтрации газа в работах [13, 14] были предложены одномерные математические модели.

На устойчивость и характеристики фронта горения гетерогенных сред большое влияние оказывает возможное сжатие или растяжение зоны реакции. Сжатие (расширение) фронта при квазиизобарическом горении пористой среды происходит в системах, когда горение распространяется по пористому образцу с переменным поперечным сечением в направлении движения горения. Изменение размерных характеристик поверхности горения влияет на величину избыточной энтальпии во фронте, а значит — на структуру и устойчивость горения.

В представленной работе исследовано влияние сжатия и растяжения зоны реакции на распространение квазиизобарического фильтрационного фронта горения пористого образца. Изучены пределы существования горения в волновом режиме, которые обусловлены растяжением зоны ре-

акции. Экспериментально исследованы инициирование и распространение ячеистых режимов слоя порошка титана при изменении поперечного размера слоя в направлении движения горения.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На рис. 1 схематически представлен пористый образец с переменным поперечным сечением размером $R(x)$. При инициировании горения формируется волна, которая движется с постоянной скоростью u вдоль оси образца. Предполагается, что длина образца значительно превышает масштабы волны горения, а $R(x)$ изменяется незначительно на масштабе ширины зоны прогрева фильтрационного фронта. Температурный градиент в направлении распространения горения превышает градиент температур по толщине слоя. Для анализа горения пористого образца с переменным поперечным сечением воспользовались подходами, которые были предложены для горения безгазовых систем [9].

Фронт горения в системах с большой проницаемостью и теплопроводностью при относительно малых поперечных сечениях образцов обладает рядом особенностей. При горении таких систем задача о фильтрационном горении сводится к экзотермическому превращению гетерогенной среды с пористостью m , когда давление газа p в порах в процессе экзотермического превращения совпадает с внешним давлением p_0 (квазиизобарическое приближение).

Система уравнений, описывающая горение пористой среды с переменным поперечным размером, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} [m\rho + \rho_s(1-m)(c_s + v\epsilon\eta)] \frac{\partial T}{\partial t} = \\ = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \\ + \rho_s(1-m)(Q + v\epsilon T_0) \frac{\partial \eta}{\partial t}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$W = (1 - \eta) Z \exp(-E/R_g T), \quad (2)$$

$$p = \frac{R_g \rho T}{\mu} = p_0. \quad (3)$$

Здесь T — температура среды; T_0 — начальная температура; E , Z и Q — соответственно энергии активации, предэкспоненциальный множитель и тепловой эффект реакции; R_g — универсальная газовая постоянная; t и x — время и пространственная координата; $\lambda = \lambda(\eta)$ — эффективное значение коэффициента теплопроводности пористой

среды; c_s и ρ_s — теплоемкость и плотность конденсированной фазы; c и ρ — теплоемкость и плотность газа; η — глубина превращения конденсированной компоненты; μ_0 — молекулярная масса газа; R_g — универсальная газовая постоянная; v — параметр, характеризующий изменение конденсированной компоненты в процессе экзотермического превращения.

Система уравнений (1)–(3) описывает процесс горения в условиях фильтрации газа извне. Массообмен с внешней средой регулируется интенсивным потреблением газового реагента в зоне химической реакции с образованием конденсированного продукта реакции. Втекающий в область зоны реакции газ в пористой среде нагревается до температуры продуктов. Так как массы конденсированной компоненты и поступающего газового реагента сопоставимы по величине, то система уравнений учитывает теплообмен между конденсированной компонентой и газом в общем тепловом балансе.

Система уравнений (1)–(3) допускает стационарное волновое решение при $R(x) = R_0 \exp(-\delta x)$. Величина δ характеризует степень сжатия ($\delta > 0$) или растяжения ($\delta < 0$) пламени. В предположении того, что в рассматриваемой системе возможно распространение фронта со скоростью u , система уравнений (1)–(3) принимает вид

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial x}\right) [m c_p T + \rho_s (1 - m) (c_s + v c \eta) T] + \delta \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho_s (1 - m) (Q + v c T_0) \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + u \frac{\partial \eta}{\partial x} = (1 - \eta) k \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (5)$$

$$p = \frac{R \rho T}{\mu} = p_0. \quad (6)$$

Начальные условия:

$$T = T_0, \quad \eta = \eta_0, \quad p = R_g \rho T / \mu = p_0 \quad \text{при} \quad t = 0.$$

Граничные условия определяются процессами тепломассопереноса между пористым слоем и окружающим слой газовым реагентом. Предположение о сильной зависимости скорости химической реакции от температуры, т.е. о том, что зона превращения исходного пористого вещества “узкая” по сравнению с шириной зоны подогрева, дает возможность определить температуру горения T_b :

$$T_b = T_0 + \frac{u}{u + \delta} (T_{b0} - T_0), \quad (7)$$

где $T_{b0} = T_0 + Q/c_s (1 + v c/c_s)$, a_s — температуропроводность конденсированной компоненты.

При горении пористого слоя в условиях квазиизобарического переноса газа температура в зоне реакции зависит от степени растяжения или сжатия слоя, δ , и параметра v , который характеризует изменение массы конденсированной компоненты в зоне реакции. Предположение о высокой активности экзотермической реакции ($RT_b/E \ll 1$) позволяет применить асимптотический метод Зельдовича–Франка–Каменецкого [15, 16] и получить выражение для скорости распространения горения. В уравнениях (4), (5) можно пренебречь химическим тепловыделением перед и за фронтом реакции. Пространственная область разбивается на три зоны — непрореагировавшего вещества, продуктов горения и реакции. В первых двух зонах можно пренебречь тепловыделением, в зоне реакции справедлива связь глубины превращения и градиента температуры: $1 - \eta \approx \lambda/(\rho_s Q u) dT/dx$. Для пористых сред $\rho c/\rho_s c_s \ll 1$, и для характерных значений $m \sim 0.5$ можно пренебречь теплоемкостью газовой фазы. Для волновых процессов поток тепла

$$q(T) = \lambda \frac{dT}{dx} = c_s \rho_s u (T - T_0).$$

Применяя метод асимптотических разложений, получим уравнение, определяющее внутреннее решение:

$$q/u + \rho_s (1 - m) (Q + v c T_0) (\eta - 1).$$

При получении этого решения пренебрегалось относительно малыми конвективными и теплообменными членами в зоне реакции. Из равенства температур и тепловых потоков на границе зон следует выражение для скорости волны:

$$u^2 \approx (a_s/\lambda) Z \left(\frac{RT_b^2}{EQ} \right) \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right).$$

При растяжении зоны реакции фронта ($\delta > 0$) температура горения с ростом δ падает, при сжатии ($\delta < 0$) с увеличением $|\delta|$ температура растет. Падение температуры при растяжении зоны реакции может приводить к срыву горения. Механизм срыва квазиизобарического фронта имеет ту же природу, что и срыв горения в условиях теплопотерь пористых сред [17]. Критическое значение температуры T_b^* , при которой происходит срыв горения, есть $T_b^* = T_{b0} - 2RT_{b0}^2/E$; скорость фронта на пределе в e раз меньше, чем скорость волны при $\delta = 0$.

Критическое значение параметра δ_* равно $\delta_* = 2/eZe$, где $Ze = E(T_{b0} - T_0)/RT_{b0}^2$ — число

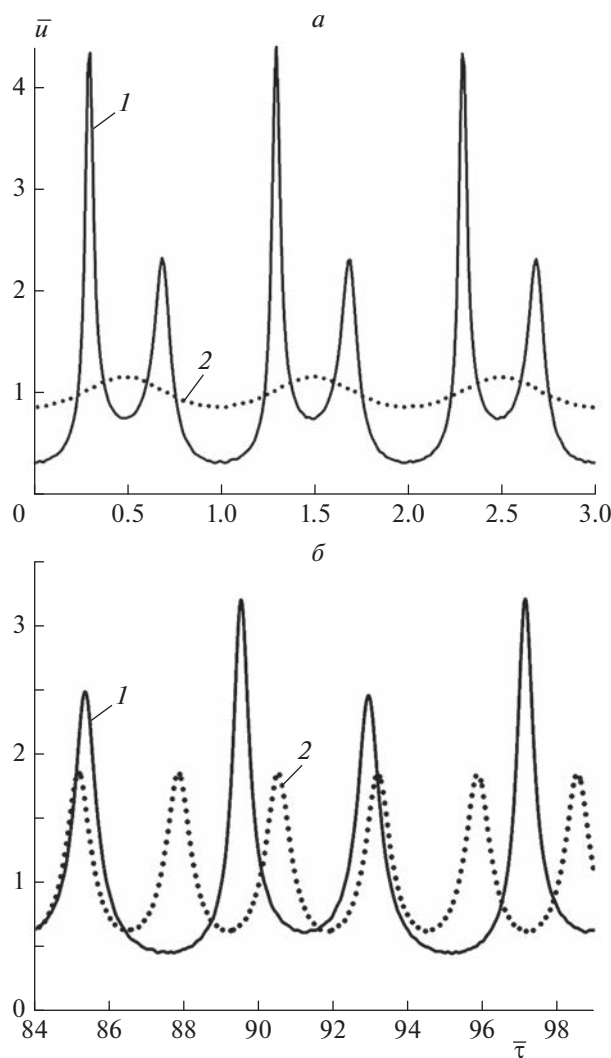


Рис. 2. Структура колебаний скорости фронта при удалении от границы устойчивости для системы с параметрами $\gamma = 0.106$, $\beta = 0.119$, $\theta_0 = -7.0$ (а) при фиксированном значении $\delta = -0.007$: кривая 1 – $v = 0.35$, кривая 2 – $v = 0.65$; с параметрами $\gamma = 0.113$, $\beta = 0.123$, $\theta_0 = -6.83$ (б) при фиксированном значении $v = 0.3$: кривая 1 – $\delta = -0.01$, кривая 2 – $\delta = -0.017$.

Зельдовича. Для изучаемых систем число $Ze \gg 1$, т.е. срыв горения происходит при малых значениях δ . Высокая чувствительность горения к степени растяжения зоны реакции обнаружена при численном анализе безгазового горения в клине [18].

При горении гетерогенных систем важной характеристикой его устойчивости является избыточная энтальпия ΔH . Избыточная энтальпия при распространении фронта образуется уже в процессе инициирования горения. При выходе на стационарный режим избыточное тепло перемещается вместе с фронтом. Полная избыточная энталь-

пия, отнесенная к единице поверхности волны, равна

$$\Delta H(v) = \int_{-\infty}^{\infty} [\rho_s(1-m)(c_s + v\epsilon\eta)] \times \\ \times [(T - T_0) - Q/(c_s + v\epsilon\eta)] dx.$$

В рассматриваемой системе избыточная энтальпия ΔH зависит не только от v , но и от δ . Численный анализ показал, что с увеличением v растет избыточная энтальпия $\Delta H(v)$, а рост энтальпии во фронте является фактором, способствующим потере устойчивости волны [19]. При сжатии зоны реакции ΔH падает, фронт становится более устойчивым как к одномерным, так и к пространственным возмущениям.

Для анализа влияния параметров v и δ на устойчивость горения проведен нестационарный анализ задачи (1)–(3) в безразмерном виде. С этой целью проведено масштабирование независимых переменных и функции тепловыделения, как в работе [10]: $\theta = E(T - T_*)/RT_*^2$ – температура, $t_* = RT_*^2 k^{-1} \exp(E_1/RT)/Q_1 E_1$ – время, $x_* = [(\lambda/c_s \rho_s) t_*]^{0.5}$ – длина, $T_* = T_0 + Q/c_s(1 + v\epsilon/c_s)$ – характерная температура процесса, $\gamma = RT_*^2 c_s/EQ$, $\beta = RT_*/E$; предполагалось, что $c = c_s$. На рис. 2а представлено изменение нормированной скорости $\bar{u}$ во времени; $\bar{u}$ – отношение мгновенной нестационарной скорости к средней скорости фронта u_{cr} . Последняя определялась по движению изолинии температуры $\theta_0 + 0.02/\gamma$ в процессе горения. При $v = 0.34$ фронт распространяется с постоянной скоростью, с увеличением v ($v = 0.35$) формировался автоколебательный режим, а при $v = 0.65$ колебания скорости $\bar{u}$ приобретали релаксационный характер.

Нестационарное горение при различных степенях расширения слоев представлено на рис. 2б. Существует критическое значение $|\delta|$, при превышении которого происходит срыв горения. При автоколебательном режиме горения срыв происходит во время депрессии, т.е. в низкотемпературном временном интервале экзотермического превращения вещества. Для данных параметров системы критическое значение $\delta_* = -0.019$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЯЧЕЙСТЫХ ВОЛНОВЫХ СТРУКТУР ПРИ ГОРЕНИИ СЛОЯ ПОРОШКА ТИТАНА С УЧЕТОМ РАСТЯЖЕНИЯ ИЛИ СЖАТИЯ ФРОНТА

Для анализа влияния масштабных факторов на формирование и распространение ячейчатых волн при горении слоя порошка титана используется слой порошка с меняющимся поперечным сечением в направлении движения фронта. Для этого использовалась стальная кювета размером 120×64 мм с высотой бортика 12 мм. Порошок титана насыпался тонким слоем на дно металлической кюветы клиновидной формы.

На рис. 3 представлена фотография экспериментальной сборки: угол в вершине клина — 30° , ширина основания клина — 52 мм, порошок титана насыпной плотности 1.47 г/см^3 . Толщина слоя порошка титана марки ПТМ-1 — 5 мм, размер частиц — менее 100 мкм. Боковые края клиновидного слоя ограничивались керамическими стержнями диаметром 5 мм, и тем самым уменьшался теплоотвод во внешнюю среду. Воздушный зазор между поверхностью слоя порошка и кварцевым стеклом составлял несколько миллиметров и, как правило, был околокритическим: при дальнейшем уменьшении зазора горение слоя прекращалось сразу после инициирования. В представленных ниже экспериментах толщина зазора равна 7 мм. Сверху кювета закрывалась кварцевым стеклом размером 100×100 мм с опорой на боковые бортики. Около торцов кювета оставалась открытой, тем самым образовывался сквозной воздушный канал над слоем порошка титана. Динамика и механизмы взаимодействия слоя порошка титана с воздушной смесью при ее фильтрации вдоль зазора изложены в работах [11, 12]. Взаимодействие порошка титана с воздухом характеризуется стадийным характером, наличием обратимых реакций, связанных с адсорбцией и десорбцией газов (водорода). В таких системах горение сопровождалось аккумуляцией в окрестностях зоны горения водорода, паров воды и инертного газа аргона. Эти газы препятствовали подводу в зону горения химически активных газовых реагентов — кислорода и азота, что приводило к потере устойчивости горения.

Растяжение квазиизобарического фильтрационного фронта при горении слоя титана. Для анализа влияния растяжения зоны реакции на режимы и устойчивость горения порошок титана марки ПТМ-1 насыпной плотности поджигался в вершине клина (область 1 на рис. 2). Инициирование горения приводило к формированию фронта. При удалении от острия клина происходила трансформация плоской волны и зона реакции приоб-

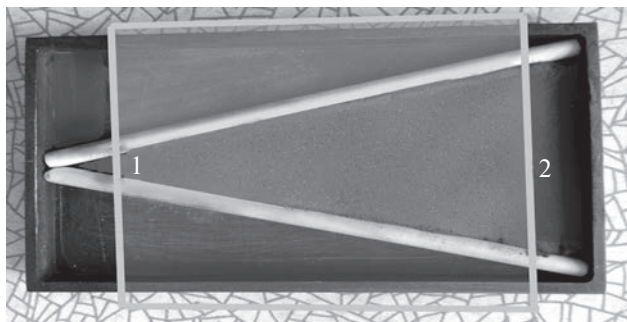


Рис. 3. Кювета для экспериментального исследования фильтрационного горения слоя порошкообразного реагента: место инициирования горения для анализа растяжения (1) и сжатия (2) зоны реакции.

ретала дугообразную форму. Опережающее горение по краям клиновидного слоя связано с лучшими условиями газообмена между парогазовой средой в зоне горения и воздушной смесью окружающей среды. В зафронтальной зоне аккумуляровались инертные и примесные газы. Зона реакции, где расходовались газообразные реагенты, стала стоком для окружающей газовой смеси, в том числе и для инертного и примесного газов из зафронтальной области.

Недостаток активных газовых компонент (азота и кислорода) в зоне реакции с ростом поперечного размера слоя приводил к тому, что фронт горения терял устойчивость и распадался на три ячейки, которые двигались в сторону открытого зазора, а не обратно — по несгоревшему прогретому слою позади ячеек (рис. 4). Такой характер горения указывал на разбавление газовой фазы позади ячеек накопившимися инертными и примесными газами. Ячейки распространялись в автоколебательном режиме. Растущий недостаток активного газа и падение температуры в реакционных зонах приводили к удалению волны горения от границы устойчивости. После сгорания слоя и остывания кюветы появлялась возможность изучить нелинейное движение ячеек по остывшим продуктам и установить длину волны при пульсирующем характере распространения ячеек. След каждой ячейки характеризовался наличием поперечных периодических полос, расстояние между которыми отражало длину волны. При удалении от места зажигания длина волны колебаний ячеек уменьшалась, а частота росла. С приближением ячеек к зазору интенсивность переноса воздушной смеси в зону реакции увеличивалась, но колебательный характер горения ячеек сохранялся до полного сгорания слоя в кювете. Длина волны колебаний при подходе к зазору росла, частота колебаний уменьшалась.

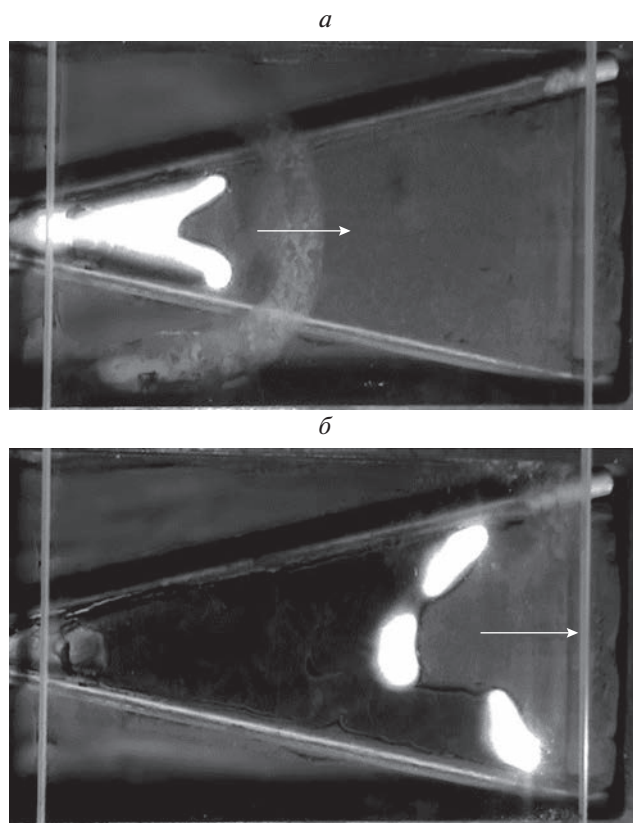


Рис. 4. Распространение горения в клине слоя порошка титана: относительная влажность воздуха — 72%, температура воздуха — 23.5°C. Стрелкой указано направление движения фронта. Время $t = 0$ — начало инициирования горения: $a - t = 21$ с, $b - t = 172$ с.

Анализ продуктов горения показал, что они имели слоистое строение. Верхний слой состоял из твердого ненасыщенного раствора кислорода в α -титане с вкраплениями нитрида и оксинитрида титана, ниже находился слой пористого нитрида. Несмотря на дефицит газа и теплотери в подложку, исходный порошок догорал на всю толщину слоя. Средняя скорость движения ячеек на порядок меньше, чем при распространении плоского фронта горения, который формировался при увеличении газового зазора с 7 до 9 мм. Увеличение воздушного зазора приводило к более медленному заполнению газовой фазы инертным газом с соответствующим увеличением массопереноса химически активного газа извне в зону реакции и формированию высокоскоростного поверхностного фронта. Горение при этом характеризовалось значительным недогоранием титана. Уменьшение газового зазора до 6 мм приводило к тому, что в процессе формирования фронта происходил срыв горения.

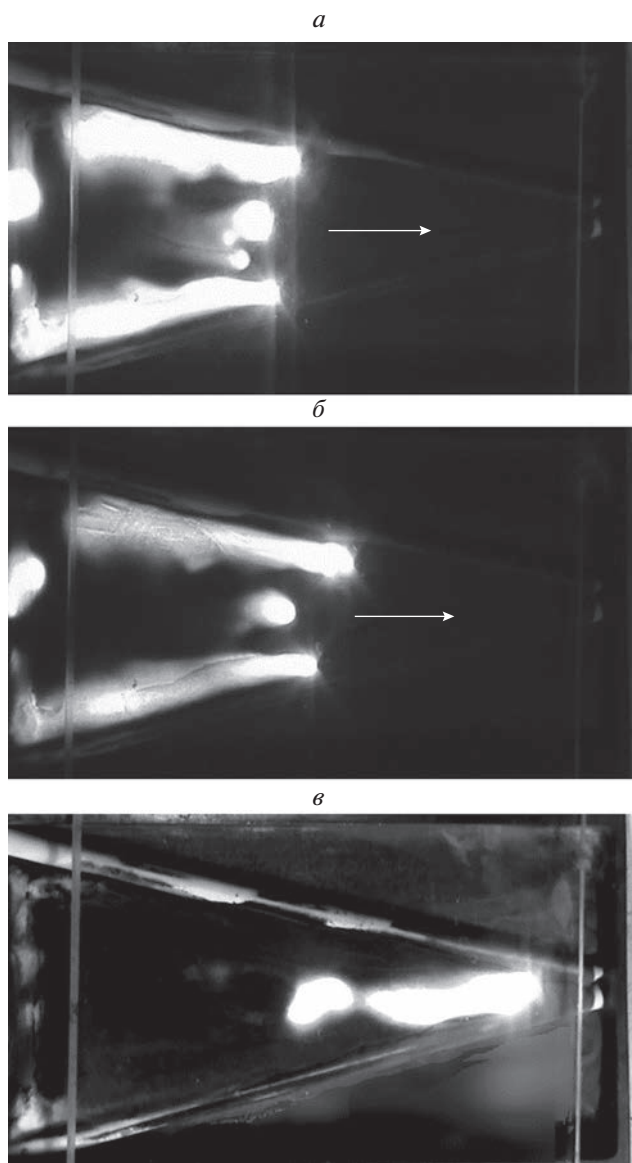


Рис. 5. Распространение горения в клине слоя порошка титана: относительная влажность воздуха — 69%, температура воздуха — 22.5°C. Стрелкой указано направление движения фронта. Время $t = 0$ — начало инициирования горения: $a - t = 14$ с, $b - t = 21$ с, $в - t = 49$ с.

Трансформация волны горения при сжатии зоны реакции. После инициирования горения со стороны основания клина потеря устойчивости горения приводила к формированию ячейчатых волн (рис. 5а). Две ячейки занимали положение по краям клина, где есть преимущество по газообмену с внешней средой, и одна — в центре кюветы. За зонами реакций ячеек наблюдался высокотемпературный “хвост” — яркий след догорания порошка по мере поступления газообразного реагента в толщу реагирующего слоя. Догорание несгоревшей части слоя указывало на высокую

концентрацию примесных газов как в зоне реакции, так и в зоне продуктов. Сформировавшаяся ячейка в центральной части кюветы заметно пульсировала. Большая кривизна поверхности этой ячейки создавала благоприятные условия для переноса газового реагента в зону реакции и росту интенсивности реагирования титана с воздушной смесью. В ячейке формировались высокотемпературные очаги, что в дальнейшем привело её делению на несколько ячеек. Размеры отделившихся ячеек были незначительные, что вскоре привело к их гибели от теплопотерь и растущего дефицита активного газа (рис. 5б). С приближением горения к острию клина непрореагировавшая область, разделяющая ячейки, уменьшалась. Химическая реакция охватила всю ширину слоя, пристеночные ячейки и центральная ячейка объединились. В кювете сформировалась плоская волна с широкой зоной догорания. Протяженность этой зоны зависела от скорости тепло- и газообмена с окружающей средой (рис. 5в). Визуальный анализ поверхности прореагировавшего слоя позволил установить, что все ячейки до слияния распространялись в колебательном режиме.

Перестройка ячеистых волн в однородный режим происходила только после достижения слоем критической толщины R_{cr} . Для данных параметров задачи $R_{cr} \approx 1.6$ см. При сверхкритической толщине слоя потеря устойчивости горения приводила к формированию ячеистых волновых структур, которые распространялись в колебательном режиме. Изменение характера горения при распространении фронта в кювете с меняющейся шириной происходило не скачком, а постепенно по мере увеличения диаметра слоя.

Таким образом, при распространении квазиизобарического плоского фронта горения пористых сред дефицит газа в зоне реакции приводит к потере устойчивости плоского фронта. При превышении критической толщины слоя возможно формирование ячеистых волновых структур. Сжатие фронта обеспечивает стабилизацию горения, растяжение зоны реакции приводит к падению температуры горения в ней и потере устойчивости плоского фронта. Потеря устойчивости и формирование ячеистых волновых структур в пористых средах происходит в параметрической области развитых двумерных возмущений. Размер слоя является одним из параметров, который влияет на формирование неоднородных режимов горения при потере его устойчивости горения. Этот факт можно использовать для дополнительного контроля процессов синтеза при фильтрационном горении пористых сред и получения однородного продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неустойчивость квазистационарного квазиизобарического фильтрационного фронта приводит к формированию и распространению неоднородных режимов горения, эволюция которых определяется не только кинетическими параметрами, фильтрационным переносом газового реагента в активную зону химической реакции, механизмами теплообмена, но и геометрическими характеристиками слоя. Сжатие фронта обеспечивает рост температуры в зоне реакции и стабилизацию неустойчивого горения. Растяжение фронта может привести к потере устойчивости плоского фронта и инициированию ячеистых волновых структур, которые распространяются в автоколебательном режиме. Существует критический диаметр слоя, при превышении которого возможно формирование ячеистых структур. Потеря устойчивости плоского фронта и развитие неустойчивости происходят в мягком режиме. Ячеистые волны формируются по мере удаления горения в неустойчивую область при увеличении поперечного размера слоя в направлении движения фронта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Озерковская Н.И., Фирсов А.Н., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 5. С. 28.
2. Костин С.В., Кришеник П.М., Озерковская Н.И., Фирсов А.Н., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48. № 1. С. 3.
3. Кришеник П.М., Костин С.В., Озерковская Н.И., Шкадинский К.Г. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020092>
4. Маршаков В.Н., Крупкин В.Г., Рашковский С.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110114>
5. Крупкин В.Г., Мохин Г.Н. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 62; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19010096>
6. Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. // Хим физика. 2020. Т.40. № 3. С. 25.
7. Алдушин А.П., Браверман Б.Ш. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 10. С. 47.
8. Алдушин А.П., Ивлева Т.П. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 1. С. 125.
9. Aldushin A.P., Matkowsky B.J. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synsth. 1995. V. 4. № 1. P. 5.
10. Рогачев С.А., Шкадинский К.Г., Кришеник П.М. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 73; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030098>
11. Костин С.В., Кришеник П.М., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 5. С. 58; <https://doi.org/10.1134/S0010508214010055>

12. *Kostin S.V., Krishenik P.M.* // Intern. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. 2017. V. 26. № 2. P. 106; <https://doi.org/10.3103/S106138621702008X>
13. *Кришеник П.М., Рогачев С.А., Шкадинский К.Г.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 3. С. 52; <https://doi.org/10.7868/S0207401X1403008X>
14. *Кришеник П.М., Шкадинский К.Г.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 7. С. 22.
15. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике М.: Наука, 1987.
16. *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
17. *Алдушин А.П.* // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах / Под ред. Матроса Ю.Ш. Новосибирск: Наука, 1988. С. 52.
18. *Кришеник П.М., Костин С.В., Рогачев А.С.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 24; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010076>
19. *Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г.* // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7. № 1. С. 19.

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ НА ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА В РЕЖИМЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ

© 2023 г. Н. М. Погосян¹, М. Дж. Погосян¹, С. Д. Арсентьев¹, Л. Н. Стрекова², В. С. Арутюнов^{2*}

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, Республика Армения

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: v_arutyunov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022;
после доработки 01.08.2022;
принята в печать 22.08.2022

Экспериментально показано, что в исследованном диапазоне соотношений реагентов смеси пропан/кислород ($C_3H_8 : O_2 = 1 : 1–1 : 5$) повышение содержания кислорода приводит к снижению интенсивности стабилизированного холодного пламени пропана. Установлено, что с увеличением содержания кислорода в смеси селективность образования формальдегида и ацетальдегида растет, а селективность образования метанола снижается, что можно объяснить конкуренцией реакций их образования.

Ключевые слова: окисление углеводородов, холодные пламена, пропан.

DOI: 10.31857/S0207401X2309008X, **EDN:** DMMLPY

ВВЕДЕНИЕ

Проблема рационального использования природных ресурсов, в том числе углеводородного сырья, по-прежнему очень актуальна. Интерес к механизму сложных процессов окисления углеводородов определяется двумя основными факторами: необходимостью дальнейшего развития и детализации теории вырожденных разветвленно-цепных реакций и поисками путей более эффективного использования углеводородного сырья как в энергетике, так и для получения ценных кислородсодержащих соединений [1–9]. Многочисленные экспериментальные данные, полученные при изучении реакций окисления углеводородов и обобщенные в свое время в работе [10], свидетельствуют о том, что этому классу реакций присущ ряд характерных особенностей, таких как возникновение холодных пламен (ХП) и существование области отрицательного температурного коэффициента (ОТК) максимальной скорости реакции. Однако, несмотря на большое количество исследований, детальный механизм этих явлений, тесно связанных с процессами переработки углеводородов, все еще остается невыясненным [10, 11].

Первые систематические исследования феноменологии холодных пламен при окислении парафинов, олефинов и альдегидов как воздухом, так и кислородом были проведены в работах [9,

12–14]. Эксперименты проводились как в проточных, так и в статических условиях при атмосферном и пониженных давлениях. Было показано, что с уменьшением отношения углеводород/кислород холодное пламя становится все более слабым и, при содержании углеводорода ниже определенного предела, вовсе исчезает. Недавно, а именно в 2021 году, в условиях пониженной гравитации при окислении n-бутана были обнаружены сферические холодные диффузионные пламена [15]. Следует отметить, что исследования окисления углеводородов, в частности пропана, в области давлений и температур, соответствующих возникновению ОТК и ХП, проводили не только экспериментально, но и методами численного моделирования [16–19].

Данные по феноменологии холоднопламенного окисления показывают, что продолжительность холоднопламенной вспышки в статических условиях составляет всего несколько секунд, что делает сложным экспериментальное изучение данного явления. Поскольку продолжительность холоднопламенной вспышки сравнима со временем, необходимым для отбора и стабилизации проб на химический анализ, то в основном определялся состав реагирующей смеси до и после вспышки холодного пламени. В связи с этим возникла не-

обходимость получения стабилизированного холодного пламени в проточных условиях.

В работах [20–24] стабилизированные холодные пламена (СХП) углеводородов были получены в двухсекционном проточном реакторе при исследовании СХП пропана, пропилена и бутана. Следует отметить, что во всех указанных работах авторы исследовали СХП только для эквимольных составов исходной смеси. Стабилизации фронта холодного пламени в проточных условиях удалось добиться также в работах [25, 26] за счет использования конического реактора с переменной скоростью потока. Однако введение зонда для отбора проб в область узкого фронта холодного пламени в значительной степени нарушало его структуру. В работе была поставлена цель — изучить влияние состава исходной смеси на окисление пропана в режиме стабилизированного в двухсекционном реакторе холодного пламени при температуре 350°C и давлении 340 Торр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Холодное пламя пропана стабилизировали при температуре 350°C и давлении 340 Торр. Экспериментально было показано, что в этих условиях стабилизированное холодное пламя является наиболее устойчивым. Пламя стабилизировали в двухсекционном проточном реакторе по модернизированной методике, разработанной в [20, 21]. Реактор представлял собой два кварцевых цилиндра диаметром 45 мм, соединенных между собой перегородкой. Длина первой и второй секций реактора составляла 160 и 170 мм соответственно. С целью разделения процессов, протекающих в секциях реактора, и предотвращения диффузии продуктов реакции из второй секции в первую, они были отделены друг от друга перегородкой, представляющей собой пакет кварцевых трубок внутренним диаметром 3 мм и длиной 40 мм. Реактор снабжен торцевыми вводами для термопар, помещенных в кварцевые чехлы, предварительно пассивированные борной кислотой. Через эти же отводы без нарушения герметичности реактора отбирали пробы для хроматографического анализа продуктов реакции. Температуры в первой и второй секциях реактора после установления стационарного режима поддерживались постоянными и равными 280 и 350°C соответственно. Все измерения проводили после установления стационарного режима процесса. Визуальное наблюдение осуществляли через смотровое окно. В отсутствие нагрева первой секции реактора стабилизированное ХП пропана получать не удавалось.

Эксперименты выполняли следующим образом: в реактор подавали пропан-кислородную смесь состава $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ и после возникновения и стабилизации холодного пламени проводили анализ исходных реагентов и продуктов реакции. Для получения СХП в смеси другого состава, не останавливая подаваемого потока, постепенно увеличивали содержание кислорода в смеси до достижения требуемого соотношения исходных реагентов. После достижения стационарного состояния температуру во второй секции реактора доводили до 350°C, изменяя подогрев печи.

Все эксперименты проводили при давлении $P = 340$ Торр, время пребывания смеси во второй секции реактора составляло 18.2 с. Эксперименты проводили с пятью составами смеси исходных реагентов: 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 и 1 : 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что в исследованном диапазоне составов наиболее реакционно-способной является эквимольная смесь состава $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$. Опытным путем было показано, что по мере повышения доли кислорода в смеси интенсивность стабилизированного холодного пламени уменьшается, что было заметно по уменьшению саморазогрева во второй секции реактора. Снижение интенсивности наблюдалось также и визуально: свечение при окислении эквимольной смеси было ярко-голубым, а при повышении доли кислорода свечение становилось бледно-голубым и менее ярким. Было установлено, что цвет пламени может меняться не только при изменении состава исходной смеси, но и при изменении температуры. Так, если СХП, полученное в смеси состава $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ при $T = 350^\circ C$ и $P = 340$ Торр, разогреть до 530°C, то ярко-голубое свечение холодного пламени становится желтым. При этом наблюдается смолообразование и выделение сажи. В этих условиях постепенное повышение содержания кислорода в составе смеси до соотношений 1 : 2 и 1 : 3 приводит к прекращению выделения сажи и переходу цвета пламени от желтого к синему. Значения температур и саморазогревов, полученные в этих условиях во второй секции реактора, приведены в табл. 1. Саморазогревы смеси (ΔT) определяли как измеряемую с помощью дифференциальной термопары разницу температур между центром реактора и его стенкой.

Как видно из табл. 1, увеличение концентрации кислорода при окислении пропана в высокотемпературной области (выше 530°C), в отличие от холоднопламенного режима, приводит не к понижению температуры и уменьшению саморазо-

Таблица 1. Влияние состава исходной смеси на температуру (T) и саморазогревы (ΔT) во второй секции двухсекционного проточного реактора при окислении пропана в холоднопламенном и высокотемпературном режимах;
 $P = 340$ Торр, $\tau = 18.2$ с

$C_3H_8 : O_2$	$T, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$
1 : 1	350	35
1 : 2		19
1 : 3		8
1 : 5		0
1 : 1	530	60
1 : 2	575	105
1 : 3	625	155

гревов, а к их росту. Изменение цвета пламени при температурах, превышающих $550^\circ C$, наблюдалось также и при окислении этилена [27].

При достижении соотношения $C_3H_8 : O_2 = 1 : 4$ получаемое ХП становится крайне нестабильным. Так, если при составе $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ СХП могло существовать в диапазоне температур $331\text{--}410^\circ C$, то при соотношении реагентов $1 : 4$ этот диапазон сокращался до $335\text{--}354^\circ C$. При этом процесс во второй секции реактора протекал в колебательном режиме, либо пламя затухало. В результате для указанного состава не удалось получить СХП и

измерить концентрации продуктов, но и при составе смеси $C_3H_8 : O_2 = 1 : 5$ СХП получить не удалось.

Для определения влияния состава исходной смеси на холоднопламенное окисление были проведены также опыты в статических условиях. Как и в поточных условиях, установлено, что повышение содержания кислорода в исследованном диапазоне соотношений реагентов угнетающе действует на холодное пламя. Были определены периоды индукции, τ , возникновения холодного пламени. Оказалось, что в статических условиях в исходной смеси с соотношением $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ холодное пламя возникает через 1 мин. Период индукции холодного пламени для смеси состава $C_3H_8 : O_2 = 1 : 2$ составил 2.5 мин. А период индукции холодного пламени в смеси $C_3H_8 : O_2 = 1 : 3$ превышал 6 мин.

Расход пропана, селективность образования ряда продуктов реакции в проточном реакторе, а также периоды индукции возникновения холоднопламенных вспышек в статическом реакторе для смесей различного состава представлены в табл. 2. Поскольку при соотношении $C_3H_8 : O_2 = 1 : 4$ процесс во второй секции реактора протекает не стабильно, то надежных значений концентрации и селективности образования продуктов для этого состава определить не удалось.

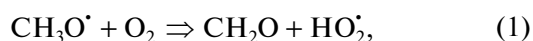
Образование таких кислородсодержащих соединений, как спирты и альдегиды, объясняется реакциями алкоксильных радикалов $RO^\bullet$, образующихся в ходе процесса окисления углеводородов. В частности, образование формальдегида связано с реакциями метоксильных радикалов:

Таблица 2. Влияние состава исходной смеси на селективность образования продуктов реакции в проточном реакторе и период индукции (τ) возникновения холоднопламенных вспышек в статическом реакторе;
 $P = 340$ Торр, $T = 350^\circ C$, $\tau = 18.2$ с

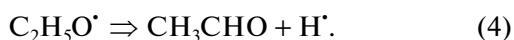
$C_3H_8 : O_2$	$\Delta[C_3H_8],$ Торр	Селективность образования продуктов реакции, мольн. %				$\tau,$ мин
		CH_3OH	CH_3CHO	CH_2O	C_3H_6	
1 : 1	65.8	27.8	12.2	21.7	22.2	1
1 : 2	30.6	26.8	14.4	22.5	24.8	2.5
1 : 3	14	25.7	15.7	23.5	20.7	>6
1 : 5	0	0	0	0	0	нет ХП

Таблица 3. Наблюдаемые в ходе холоднопламенного окисления пропана концентрации образовавшихся продуктов окисления; $P = 340$ Торр, $T = 350^\circ\text{C}$, $\tau = 18.2$ с

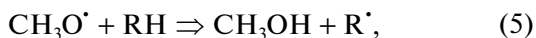
$\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2$	Концентрация продуктов на выходе из реактора, Торр							
	C_3H_6	CO_2	C_2H_4	CH_3OH	CH_3CHO	H_2	CO	CH_2O
1 : 1	14.6	10.4	4.3	18.3	8	13	58	14.3
1 : 2	7.6	5.9	1.8	8.2	4.5	4.4	28.3	6.7
1 : 3	2.9	1.4	0.44	3.6	2.2	1.5	10	3.3
1 : 5	0	0	0	0	0	0	0	0



Аналогичным образом образование ацетальдегида объясняется реакциями этоксильных радикалов:



Метанол образуется в реакциях отрыва атома водорода от исходного углеводорода или от промежуточных соединений, обладающих сравнительно слабо связанным атомом водорода,



где в качестве RH могут выступать пропан и альдегиды.

Поскольку мономолекулярные реакции (2) и (4) имеют относительно высокую энергию активации (20–26 ккал/моль) [28–30], то в интервале температур, отвечающем условиям данной работы, альдегиды образуются в основном по реакциям (1) и (3). Очевидно, что при обогащении смеси кислородом скорость реакций (1) и (3) будет расти по сравнению с реакцией (5), что демонстрируют данные табл. 2 и 3, из которых видно, что с повышением концентрации кислорода в исходной смеси селективность образования формальдегида и ацетальдегида увеличивается, а селективность образования метилового спирта снижается.

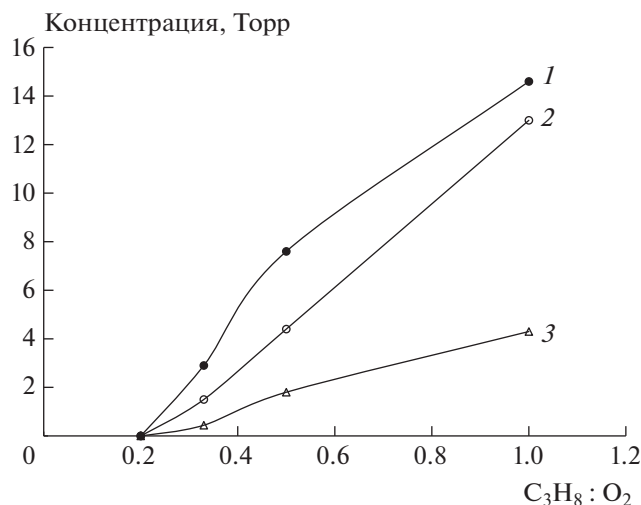


Рис. 1. Зависимость концентрации пропилена, этилена и водорода на выходе из реактора от состава исходной смеси: 1 – C_3H_6 , 2 – H_2 , 3 – C_2H_4 ; $P = 340$ Торр, $T = 350^\circ\text{C}$, $\tau = 18.2$ с.

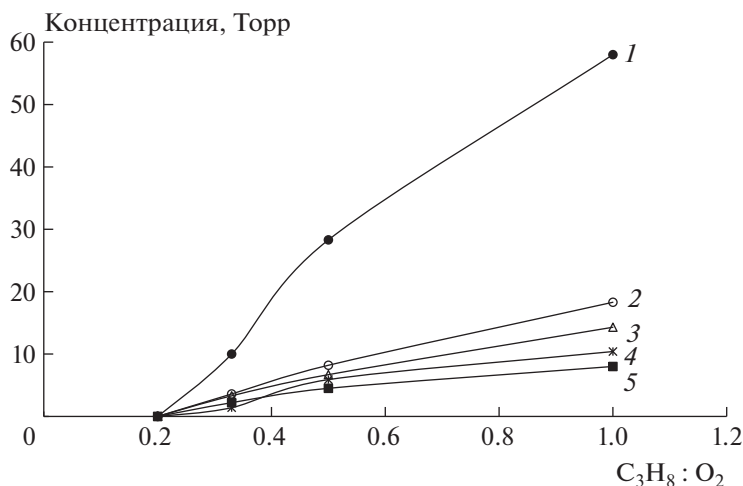


Рис. 2. Зависимость концентрации кислородсодержащих продуктов на выходе из реактора от состава исходной смеси: 1 – CO, 2 – CH_3OH , 3 – CH_2O , 4 – CO_2 , 5 – CH_3CHO ; $P = 340$ Топр, $T = 350^\circ C$, $\tau = 18.2$ с.

В табл. 3 представлены измеренные на выходе реактора концентрации образовавшихся продуктов окисления. На рис. 1 и 2 представлена зависимость концентрации образовавшихся продуктов окисления пропана от состава исходной смеси. Как видно из этих рисунков, концентрации всех анализируемых продуктов реакции уменьшаются по мере увеличения содержания кислорода в исходной смеси. Эти результаты подтверждают снижение интенсивности процесса в исследованном диапазоне составов реагирующей смеси по мере увеличения содержания кислорода в смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что параметры стабилизированного холодного пламени пропана существенно зависят от соотношения реагентов в исходной пропан–кислородной смеси. В исследованном диапазоне составов смеси повышение содержания кислорода приводит к снижению интенсивности СХП. Об изменении интенсивности свидетельствуют изменение разогрева и свечения СХП. В то же время в высокотемпературной области (выше $530^\circ C$), в отличие от холоднопламенного режима, увеличение концентрации кислорода при окислении пропана повышает интенсивность процесса. Установлено, что цвет и яркость свечения зависят как от состава исходной смеси, так и от температуры во второй секции реактора. Показано, что при повышении содержания кислорода селективность образования формальдегида и ацетальдегида растет, а селективность образования метанола снижается, что можно объяснить конкуренцией соответствующих реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Погосян Н.М., Погосян М. Дж., Шаповалова О.В. и др.* // Коллективная моногр. ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ / Под общей ред. Алдошина С.М., Алымова М.И. М.: Российская академия наук, 2018. С. 114; <https://doi.org/10.31857/S9785907036383000005>
2. *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Стрекова Л.Н. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 35; <https://doi.org/10.1134/S1990793115020104>
3. *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 4. С. 29; <https://doi.org/10.1134/S199079311502027X>
4. *Grigoryan R.R., Arsentev S.D.* // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. № 2. P. 187; <https://doi.org/10.1134/S096554412002005X>
5. *Pogosyan N.M., Pogoyan M.Dj., Arsentiev S.D. et al.* // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. № 3. P. 316; <https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>
6. *Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 46; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050034>
7. *Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 3.
8. *Паланкоева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 7; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060097>
9. *Shtern V.Ya.* *The Gas-Phase Oxidation of Hydrocarbons.* Oxford—London—New York: Pergamon Press, 1964.
10. *Мантаян А.А., Григорян Г.Л., Саакян А.С., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР. 1972. Т. 204. № 6. С. 1392.
11. *Лукасян П.С.* Дис. д-ра хим. наук. Ереван: ИХФ НАН РА, 2000.
12. *Prettre. M.* // *Bul. Soc. Chim. Fr.* 1932. V. 41. № 9. P. 1132.
13. *Knox J.H., Norrish R.G.W.* // *Trans. Faraday. Soc.* 1954. V. 50. № 9. P. 928.

14. *Hughes R., Simmons R.F.* // *Combust. and Flame*. 1970. V. 14. № 1. P. 103.
15. <https://beta.nsf.gov/news/unusual-cool-flames-discovered-aboard-international-space-station> (последний доступ 05.07.2022).
16. *Lin K.C., Chiu C.-T.* // *Fuel*. 2017. V. 203. P. 102; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.064>
17. *Liu J., Yu R., Ma B.* // *ACS Omega*. 2020. V. 5. Issue 27. P. 16448; <https://pubs.acs.org/journal/acsodf>
18. *Titova N.S., Kuleshov P.S., Starik A.M.* // *Combust. Explos. Shock Waves (Novosibirsk)*. 2011. V. 47. № 3. P. 249; <https://doi.org/10.1134/S0010508211030014>
19. *Давтян А.Г., Манукян З.О., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 4. С. 20.
20. *Манташян А.А., Лукасян П.С.* // *ДАН СССР*. 1977. Т. 234. № 2. С. 379.
21. *Лукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А.* // *Физика горения и взрыва*. 1976. Т. 12. № 5. С. 789.
22. *Pogosyan M.J., Aliev R.K., Mantashyan A.A.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1985. V. 27. № 2. P. 437.
23. *Simonyan T.R., Mantashyan A.A.* // *Ibid.* 1981. V. 17. № 3–4. P. 319.
24. *Симонян Т.Р., Манташян А.А.* // *Армян. хим. журн.* 1979. Т. 32. № 10. С. 757.
25. *Carlier M., Sochet L.-R.* // *Combust. and Flame*. 1978. V. 33. № 1–4. P. 1; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(78\)90039-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(78)90039-1)
26. *Auwels J.F., Carlier M., Devolder P., Sochet L.-R.* // *Comb. Flame*. 1990. V. 82. № 2. P. 163; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(90\)90095-9](https://doi.org/10.1016/0010-2180(90)90095-9)
27. *Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // *Армян. хим. журн.* 1979. Т. 32. № 7. С. 582.
28. *Hippler H., Striebel F., Viskolcz B.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. № 12. P. 2450; <https://doi.org/10.1039/B101376I>
29. *Xu Z.F., Xu K., Lin M.C.* // *ChemPhysChem*. 2009. V. 10. № 6. P. 972; <https://doi.org/10.1002/cphc.200800719>
30. *Zhang Y., Zhang S.W., Li Q.S.* // *Chem. Phys.* 2004. V. 296. № 1. P. 79; <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPHYS.2003.09.030>

УДК 544.536

УПРАВЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ТЕТРАНИТРАТА ПЕНТАЭРИТРИТА К ВИДИМОМУ ЛАЗЕРНОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ ПУТЕМ ДОБАВКИ СТРУКТУРИРОВАННОГО НА НАНОУРОВНЕ ПОРОШКА ZnO:Ag

© 2023 г. А. С. Зверев^{1*}, А. А. Звеков², В. М. Пугачев², Ю. Н. Дудникова¹, Д. М. Руссаков², Д. Р. Нурмухаметов¹, А. Ю. Митрофанов²

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии
Сибирского отделения Российской академии наук, Кемерово, Россия

²Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

*E-mail: anthon.zverev@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.07.2022;

после доработки 11.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

В статье исследованы пороговые плотности энергии лазерного инициирования взрыва (чувствительность к лазерному воздействию) тетранитрата пентаэритрита (ТЭН), содержащего структурированный на наноуровне порошок оксида цинка, легированный серебром (ZnO:Ag), при воздействии излучения второй гармоники импульсного Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм и постоянного излучения лазерного диода с длиной волны 450 нм. Данный материал потенциально способен обеспечить фотоиницирование ТЭНа по фотохимическому механизму. Также проведено сравнение порогов импульсного лазерного инициирования исследуемых составов с аналогичными составами на основе ТЭНа, содержащими наночастицы золота и обладающими схожими оптическими характеристиками, но химически инертными. Исследованы спектры поглощения материалов в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК-области спектра. Порог лазерного инициирования взрыва композита ТЭН–ZnO:Ag импульсным излучением более чем в 3 раза ниже порога инициирования композита ТЭН – наночастицы золота при близких значениях оптической плотности. Введение 1 мас.% ZnO:Ag впервые позволило надежно (без отказов) инициировать ТЭН излучением видимого лазерного диода малой мощности. Полученные результаты и их сопоставление с литературными данными позволяют сделать обоснованное предположение о вкладе фотохимических стадий в процесс лазерного инициирования композита ТЭН–ZnO:Ag видимым лазерным излучением.

Ключевые слова: лазерное излучение, тетранитрат пентаэритрита, оксид цинка, лазерное инициирование, спектроскопия, наночастицы.

DOI: 10.31857/S0207401X23090145, **EDN:** DKNHMZ

ВВЕДЕНИЕ

Энергетические материалы (ЭМ) – общее название для группы веществ и композитов, способных к самоподдерживающейся химической реакции с выделением большого количества энергии и газообразных продуктов. К ним относятся взрывчатые вещества, пиротехнические составы, твердые топлива. Они используются для широкого круга задач, таких как оборонные технологии, строительство, добыча ископаемого сырья, космическая промышленность, системы катапультирования, аварийная газогенерация и других [1–6]. Вопросы безопасности занимают первоочередное место в применении энергетических материалов. Эти вопросы решаются путем постоянного совершен-

ствования контролируемости и защищенности систем инициирования заряда энергетического материала, а также применения наиболее стабильных к внешним инициирующим стимулам энергетических материалов [1, 7, 8]. Лазерное инициирование (зажигание) открывает широкие перспективы для реализации этих решений. Оптоволоконные линии позволяют обеспечить помехозащищенное инициирование зарядов энергетических материалов с высокоточной синхронизацией. Основная часть работ, посвященных лазерному инициированию энергетических материалов, ставит перед собой цели непосредственного инициирования низкочувствительных ЭМ и полного исключения из состава фотодетонаторов инициирующих взрыв-

чатых веществ, являющихся источником основных рисков [9–12].

Основная сложность лазерного инициирования — прозрачность большинства энергетических материалов для лазерного излучения. Наиболее доступными и удобными для зажигания являются источники лазерного излучения в видимой и ближней ИК-области спектра. В то же время область собственного поглощения большинства ЭМ соответствует ближнему ультрафиолету. Единственным механизмом инициирования излучением с энергией кванта меньше собственного поглощения ЭМ является оптический пробой, происходящий преимущественно в дефектных областях (поверхность кристаллитов, поры, трещины) [9, 13], для которого требуются экстремально высокие плотности мощности лазерного излучения.

Таким образом, основной научной проблемой лазерного инициирования с момента ее появления в 60-е годы, был поиск оптимальных путей и инструментов передачи энергии лазерного излучения энергетическому материалу. Наиболее очевидным медиатором в данном процессе могут служить непрозрачные частицы, способные нагреваться под действием лазерного излучения и зажигать прилегающий слой ЭМ. При этом стимулом, приводящим к зажиганию прилегающего материала, может являться как непосредственный теплоперенос, так и формирование ударной волны при абляции частицы. В качестве таких добавок обычно используют аморфный углерод [14–16], нанотрубки [17], нано- и микро-дисперсные частицы металлов [18, 19]. Значительное число авторов указывают на высокую перспективность применения именно нанодисперсных порошков металлов, из-за возможности их нагрева до критической температуры зажигания меньшей энергией лазерного излучения и потенциальной возможности оптимизации оптических свойств путем варьирования размера и формы частиц [20–22]. Наиболее эффективной добавкой является нанодисперсный порошок алюминия, который обладает большой химической активностью и при интенсивном нагреве способен экзотермически окисляться энергетическим материалом или продуктами его разложения [23, 24]. Такое окислительно-восстановительное взаимодействие ЭМ с добавкой может приводить к образованию очагов горения внутри образца.

Также существуют добавки, увеличивающие чувствительность энергетических материалов к лазерному излучению (плотность энергии лазерного излучения, необходимая для инициирования взрыва материала), действие которых основано на фотохимических или фотокаталитических процессах

[25, 26]. Такие композиты могут обладать значительно меньшим показателем поглощения на длине волны инициирующего излучения, но за счет фотохимического процесса разложения энергетического материала, находящегося в контакте с сенсibilизатором, приобретать чувствительность к лазерному излучению.

В качестве модельного энергетического материала использован тетранитрат пентаэритрита (ТЭН). Опубликовано большое количество экспериментальных работ, посвященных успешному увеличению чувствительности данного материала к лазерному излучению, что позволяет оценить эффективность предлагаемого здесь подхода. В данной работе в качестве основной фотосенсибилизирующей добавки рассматривается структурированный на наноуровне порошок оксида цинка, легированный серебром. Данный материал обладает сравнительно высоким показателем поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, а также потенциальной фотокаталитической активностью. Оксид цинка — один из наиболее часто применяемых в качестве катализатора и фотокатализатора материал [27–29]. Оксид цинка, легированный серебром, проявляет более высокую фотокаталитическую активность [30]. Потенциальная способность нанодисперсного порошка ZnO:Ag выступать как центром нагрева материала, так и фотокатализатором разложения обуславливает актуальность его исследования в качестве фотосенсибилизирующей добавки энергетических материалов к лазерному излучению. Сравнение с наночастицами золота, имеющими интенсивное плазмонное поглощение в той же спектральной области (около 530 нм), но не способными вступать с ТЭНом в химическое взаимодействие, позволит построить экспериментально обоснованные гипотезы о вкладе фотохимического механизма в процесс инициирования взрыва композита ТЭН– ZnO:Ag .

Таким образом, целью работы является определение порогов лазерного инициирования композитов ТЭН– ZnO:Ag и ТЭН — наночастицы золота импульсным лазерным излучением с длиной волны 532 нм и постоянным лазерным излучением с длиной волны 450 нм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез и характеристика материалов

Композитный нанодисперсный порошок ZnO:Ag был изготовлен методом экзотермического синтеза из водного раствора нитратов цинка и серебра, вступающих в реакцию с сахарозой. Для этого нитраты растворяли в небольшом количестве ди-

стиллированной воды (70 мл), нагревали до кипения и упаривали приблизительно до 20 мл. К раствору добавляли 4.5 г сахарозы. Соотношение исходных реагентов рассчитывалось так, чтобы масса образовавшегося оксида цинка составляла 4 г, а мольное содержание серебра в композите было равно 5%. Полученный раствор помещали в муфельную печь, предварительно нагретую до температуры 330°C. После испарения большей части воды происходило воспламенение насыщенного раствора с образованием твердой пены из продуктов. При этом продукт полностью занимал объем стеклянного стакана (250 мл) при синтезе 4 г оксида цинка. После этого порошок перемещали в керамическую чашку и кальцинировали в муфельном шкафу в течение 3 ч при температуре 450°C для полного отжига углерода. Получившийся продукт измельчали в агатовой ступке.

Коллоидный раствор наночастиц золота был получен методом Френца (цитратный метод) [31], основанным на восстановлении золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия. Нагревали 100 мл 0.001 М раствора HAuCl_4 . После того как раствор начинал кипеть, добавляли 2.5 мл 1%-ного (0.039 М) водного раствора цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Кипячение продолжалось при непрерывном интенсивном перемешивании раствора до появления рубиново-красной окраски (~5 мин). Когда раствор приобретал окончательный рубиново-красный цвет, прекращали перемешивание и нагревание. Стакан снимали с плиты, раствор охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при этой температуре еще 10–15 мин для окончательного созревания. Массовая концентрация золота в гидрозоле была равна 0.15 мг/мл. Средний размер частиц золота составлял 50 нм.

Для получения изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), был использован микроскоп Jeol JEM-2100 (Japan). Дифрактограммы композита ZnO:Ag были зарегистрированы с использованием дифрактометра ДРОН-8 (АО “ИЦ “Буревестник”, Россия). Длина волны рентгеновского излучения – 1.5406 Å.

Исследование наночастиц порошка ZnO:Ag проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020 “Micromeritics” (Micromeritics Instrument Corporation, USA). Величину удельной поверхности образцов получали из анализа изотерм адсорбции–десорбции N_2 при –196°C (77 K). Удельную поверхность пор рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Тейлора (BET). Объем мезопор определяли с помощью метода Баррета–Джойнера–Халенды (BJH).

Смесевой состав ТЭНа с включениями наночастиц золота приготавливали следующим образом. Порошок ТЭНа массой 400 мг (размер ча-

стиц в максимуме распределения 1–2 мкм) заливали гексаном и помещали в ультразвуковую ванну, затем, не останавливая воздействие ультразвука, в него порциями по 1 мл добавляли водный коллоидный раствор наночастиц золота необходимого объема (из расчета 0.15 мг/мл). Смесь находилась под действием ультразвука 30 мин. Для приготовления композита ТЭН– ZnO:Ag к одному грамму ТЭНа добавляли 10 мг порошка ZnO:Ag . Смесь заливали гексаном и гомогенизировали в течение 30 мин под действием ультразвука.

Затем смеси высушивались и впрессовывались в специальной пресс-форме в отверстие диаметром 3 мм в пластине-держателе. Толщина пластины и образца композита ТЭН–Au была равна 1 мм, а вес образца составлял ≈14 мг. Для образцов ТЭН– ZnO:Ag толщина образца была уменьшена вдвое, так как успешное инициирование образца толщиной 1 мм повреждало экспериментальную сборку. Толщина образца и шайбы-держателя была равна 0.5 мм, а масса таблетки составляла ≈7 мг. Опыт предыдущих исследований инициирования образцов ТЭНа без включений показывает, что уменьшение толщины образца не влияет на порог инициирования.

Исследование оптических свойств материалов

Для регистрации спектров диффузного отражения из порошка ZnO:Ag формовали таблетку в углублении формы держателя. Спектры регистрировали с помощью сканирующего спектрофотометра UV-3600 компании Shimadzu (Japan), оснащенного светоинтегрирующей сферой ISR-3100. В качестве стандарта, относительно которого регистрировались спектры, использовали сульфат бария. Полученные спектры диффузного отражения пересчитывали с использованием формулы Кубелки–Мунка.

Для регистрации спектров поглощения пресованных таблеток композита ТЭН–Au был использован тот же спектрофотометр. Образцы, приготовленные аналогично используемым для измерения порога инициирования, но толщиной 0.5 мм, закрепляли на специальном держателе с диафрагмой диаметром 3 мм. Так как композит ТЭН– ZnO:Ag обладает высоким коэффициентом экстинкции за счет интенсивного рассеяния, для изучения его оптического поглощения была подготовлена специальная таблетка диаметром 5 мм, имеющая меньшую толщину: 0.3 мм. Для данного образца измеряли полное пропускание с использованием светоинтегрирующей сферы ISR-3100. Все спектры регистрировались с шагом в 0.2 нм. Для спектров пропускания ширина оптической щели составляла 1 нм, для спектров диффузного отражения – 3 нм.

Оценка эффективного показателя экстинкции, k_{ef} исследуемых объектов импульсным оптико-

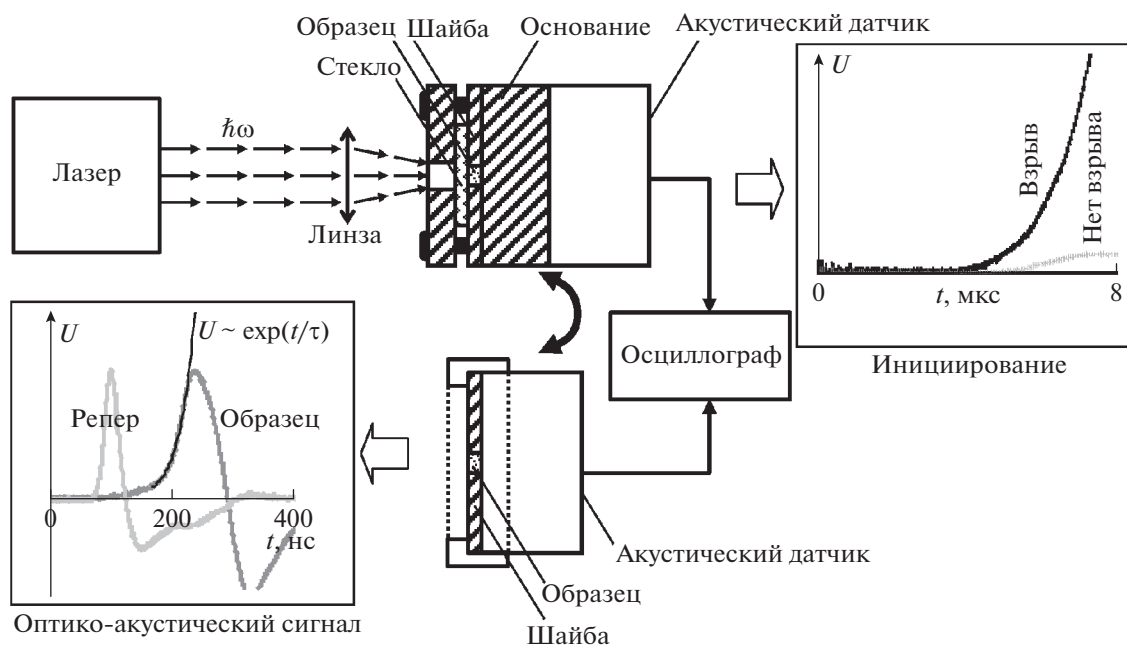


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для оптико-акустических измерений и лазерного инициирования.

акустическим методом проводилась на установке, собранной по схеме с прямой регистрацией оптико-акустического сигнала [32] (рис. 1). Для их возбуждения использовалось излучение второй гармоники импульсного Nd:YAG-лазера LQ929 компании СОЛАР ЛС (Беларусь), работающего в режиме модуляции добротности с длительностью импульса 14 нс. Плотность энергии в импульсе, составляющая 30–50 мДж/см², была выбрана, с одной стороны, для минимального повреждения образцов во время импульса, и являлась, с другой стороны, достаточной для получения осциллограмм акустического отклика. Шайба-держатель с образцом закреплялась на алюминиевой задержке, покрытой для лучшего контакта глицерином. Измерение проводили с помощью акустического датчика на основе пьезокерамики ЦТС-19 с регистрацией сигнала цифровым осциллографом LeCroy WJ332A компании Teledyne LeCroy (USA). Синхронизация элементов установки осуществлялась внутренним генератором блока управления лазера.

Возрастающий участок полученной оптико-акустической кривой (рис. 1) аппроксимировали экспоненциальной зависимостью $U \sim \exp(t/\tau)$, где $\tau = (k_{ef}c)^{-1}$ — время релаксации и c — скорость звука в ТЭНе. В случае, если время τ , полученное из данной аппроксимации, значительно больше длительности лазерного импульса, можно оценить эффективный показатель экстинкции образца (k_{ef}).

Предельное значение эффективного показателя экстинкции, которое можно найти этим методом, при длительности лазерного импульса 14 нс и скорости звука в ТЭНе 2500 м/с [32] составляет 280 см⁻¹.

Исследование чувствительности энергетических композитов к лазерному излучению

Полученные образцы были инициированы излучением Nd:YAG-лазера LDLP10-1500 компании LaserDream (China) для образцов ТЭН–ZnO:Ag, а также Nd:YAG-лазера LQ929 (СОЛАР ЛС, Беларусь) для образцов ТЭН-золото с одинаковой длительностью импульса, составляющей ≈ 14 нс. Была использована вторая гармоника лазеров (532 нм). Также были проведены испытания с использованием диодного лазера AP-OEM-YD-P-0450-20-5A1K (China), работающего в непрерывном режиме с длиной волны 450 нм. Плотность энергии контролировали пироэлектрическим измерителем энергии OPHIR PE50BF-DIF-C компании Ophir Photonics (Israel) и измерителем энергии Gentec QE25LP-H-MB-QED-INT-D0 компании GENTEC ELECTRO-OPTICS, INC. (Canada) с погрешностью измерения энергии 3%. Для точного сопоставления с плотностью энергии на образце измерялась энергия импульса излучения, проходящего через пустую пластину-держатель образца, установленную на то же место, что и при инициировании. Пучок постоянного диодного лазера с длиной волны 450 нм имел выраженное

неоднородное распределение мощности по сечению, близкое к гауссовому. Для оценки плотности энергии использовалась центральная часть пучка диаметром 1.2 мм. Принципиальная схема экспериментальной установки также приведена на рис. 1.

Используемые в работе условия эксперимента обеспечивают безопасное и воспроизводимое получение результатов, однако не позволяют установить, является ли наблюдаемый взрывной процесс детонацией. В связи с этим в качестве критериев успешного инициирования авторами используются одновременно наблюдаемые характерный интенсивный акустический отклик (рис. 1), отсутствие частиц образца в экспериментальной сборке и характерный след, оставляемый газообразными продуктами на основании экспериментальной сборки. Были построены зависимости вероятности взрыва образца от плотности энергии инициирующего импульса. Для каждой плотности энергии проводилось инициирование минимум 10 образцов. В случае постоянного лазерного воздействия строилась аналогичная зависимость для определенного времени облучения (плотности энергии) с использованием результатов инициирования 25 образцов.

Пороги лазерного инициирования определены как плотность энергии, необходимая для успешного инициирования 50% образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированный материал ZnO:Ag представлял собой порошок фиолетового цвета. На рис. 2а и б представлено ПЭМ-изображение наночастиц порошка и распределение их по размерам. Материал представлен агломератами из частиц с размерами в несколько десятков нанометров. Удельная поверхность, определенная с помощью метода BET, составила $17 \text{ м}^2/\text{г}$. Пористая структура материала представлена преимущественно мезопорами с удельным объемом $6.2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$. На рис. 2в представлена дифрактограмма порошка ZnO:Ag. На ней кроме рефлексов оксида цинка [33] можно выделить пики, соответствующие металлическому серебру [34]. Средние размеры кристаллитов оксида цинка и серебра, определенные по методу Шеррера, равны 60–70 нм, что в основном соответствует размерам частиц, наблюдаемых на ПЭМ-изображениях.

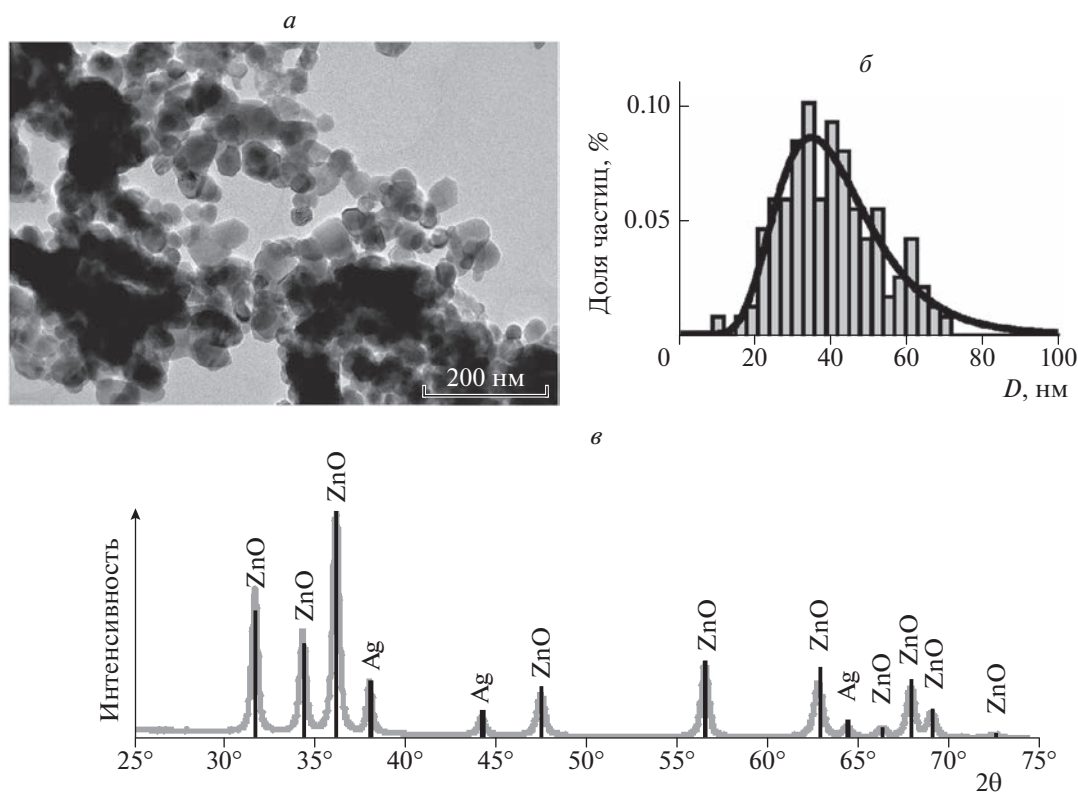


Рис. 2. а – ПЭМ-изображение наночастиц порошка ZnO:Ag, б – распределение частиц ZnO:Ag по размерам, в – дифрактограмма порошка ZnO:Ag; вертикальные линии показывают рефлексы оксида цинка [33] и металлического серебра [34].

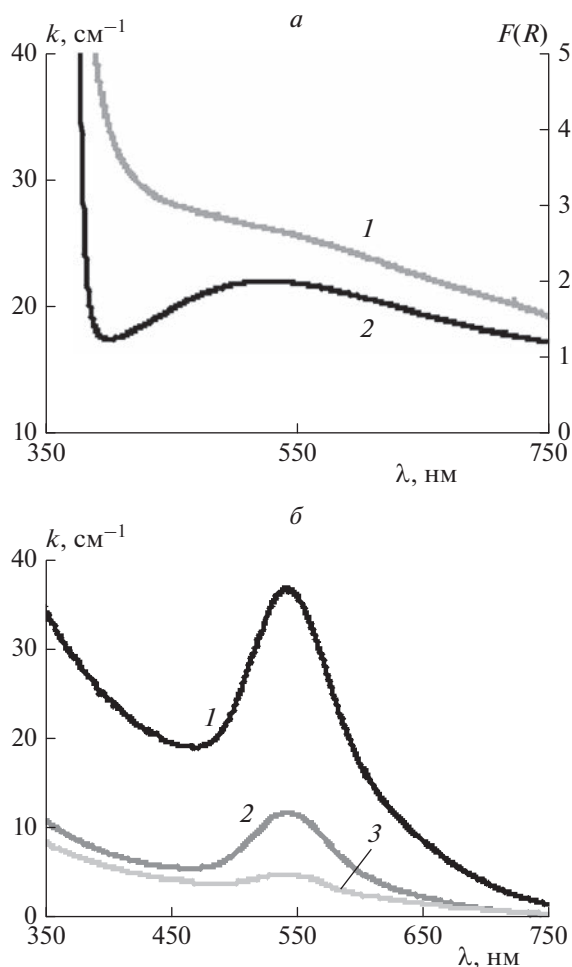


Рис. 3. *a* – Спектр диффузного отражения наночастиц порошка ZnO:Ag (1), преобразованный по функции $F(R)$ Кубелки–Мунка, и спектр поглощения таблетки ТЭН + 1% ZnO:Ag; *б* – спектры поглощения таблеток ТЭН–золото с различной массовой концентрацией наночастиц золота: 1 – ТЭН + 1% Au, 2 – ТЭН + 0.3% Au, 3 – ТЭН + 0.1% Au.

На рис. 3а приведены спектр диффузного отражения нанодисперсного порошка ZnO:Ag и спектр поглощения таблетки ТЭН–ZnO:Ag. Материал имеет широкую полосу поглощения в видимой области спектра с максимумом в районе 530 нм, хвост которой уходит в инфракрасную область. На рис. 3б представлены спектры поглощения таблеток ТЭН–Au с различной массовой концентрацией наночастиц золота. Максимум плазмонной полосы поглощения в коллоидном растворе соответствует 531 нм. В таблетках ТЭН–золото максимум немного смещен в длинноволновую область, приблизительно на 15 нм, но в образцах сохраняется интенсивное поглощение света на длине волны 532 нм. В табл. 1 приведены значения показателей поглощения, а также эф-

фективных показателей экстинкции образцов, содержащих наночастицы золота и ZnO:Ag. Для всех образцов эффективный показатель экстинкции, измеренный оптико-акустическим методом, значительно выше, чем измеренный спектрофотометрически показатель поглощения. Для композитов с добавлением наночастиц золота наблюдается линейное возрастание показателей поглощения с увеличением концентрации. Композит ZnO:Ag наиболее близок по своим оптическим характеристикам к композиту с концентрацией наночастиц золота 1 мас. %.

На рис. 4 приведены кривые вероятности взрыва поликристаллических образцов чистого ТЭНа [25], ТЭНа с добавкой наночастиц золота и нанодисперсного порошка ZnO:Ag. Соответствующие пороги инициирования приведены в табл. 1. Формальный порог инициирования чистого ТЭНа можно оценить равным как 3.5 Дж/см², однако даже при 5 Дж/см² не наблюдается 100%-ной вероятности взрыва. Добавка наночастиц золота заметно понижает порог лазерного инициирования ТЭНа второй гармоникой Nd:YAG-лазера. Пороги композитов с концентрациями наночастиц золота 0.1, 0.3 и 1 мас. % оказались очень близки. Наименьший порог инициирования, составивший 2.1 Дж/см², зарегистрирован для композита с концентрацией Au, равной 1%. Композит с добавкой 1 мас. % ZnO:Ag продемонстрировал заметно более низкий порог инициирования: 0.49 Дж/см². Время задержки взрыва во всех экспериментах по инициированию импульсным лазерным излучением составляло несколько микросекунд.

Несмотря на заметное увеличение показателя поглощения образцов композитов ТЭН–Au, с увеличением концентрации наночастиц Au порог инициирования изменяется довольно слабо, и даже при наибольшей концентрации добавки он уменьшается менее чем в 2 раза. Состав ТЭН–ZnO:Ag имеет близкие оптические характеристики с композитом ТЭН + 1% Au, однако понижает порог инициирования более чем в 7 раз. Так, ZnO:Ag обладает не меньшим сенсibiliзирующим эффектом, чем порошок алюминия с частицами наноразмера, который понижает порог инициирования ТЭНа до 0.3–0.7 Дж/см² в зависимости от условий газодинамической разгрузки [19, 35].

Золото – абсолютно химически инертная добавка, которая при воздействии лазерного излучения может эффективно разогревать окружающий материал или образовывать ударные волны при абляции частиц. Разогретый до жидкого или газообразного состояния алюминий способен непосредственно реагировать с окружающими ма-

Таблица 1. Сопоставление оптических характеристик и порогов лазерного зажигания материалов

Материал	Показатель поглощения* k , см^{-1}	Эффективный показатель экстинкции** k_{ef} , см^{-1}	Пороговая плотность энергии инициирования, $\text{Дж}/\text{см}^2$	
			$\lambda = 532 \text{ нм}$	$\lambda = 450 \text{ нм}$
ТЭН	≈ 0	≈ 0	3.5	Не иницируется
ТЭН + 0.1% Au	5	60	2.5	—
ТЭН + 0.3% Au	12	105	2.4	—
ТЭН + 1% Au	36	≈ 250	2.1	—
ТЭН + 1% ZnO:Ag	26	160	0.49	45

* Определенный спектрофотометрическим способом.

** Определенный оптико-акустическим способом.

териалами, способными выступать в качестве окислителя, например нитроэфирами, что позволяет образовывать более эффективные очаги зарождения взрывной реакции – горячие точки [23]. В случае нанодисперсного порошка ZnO:Ag эффективная реакция окисления ТЭНом какого-либо из его компонентов представляется маловероятной. Но зарегистрированное нами значительное понижение порога инициирования ТЭНа позволяет предположить, что существует вклад дополнительного механизма, кроме теплового. Таким ме-

ханизмом может быть фотохимическое разложение молекулы ТЭНа. Быстрый распад молекулы ТЭНа при переносе на нее дополнительного электрона теоретически описан в работе [36] и экспериментально подтвержден на примере композитного материала ТЭН–MgO в работе [26]. При этом ключевой стадией этих процессов является именно перенос заряда, генерируемого внешним источником излучения от фотокатализатора на ТЭН, приводящий к образованию метастабильного анион-радикала, способного экзотермиче-

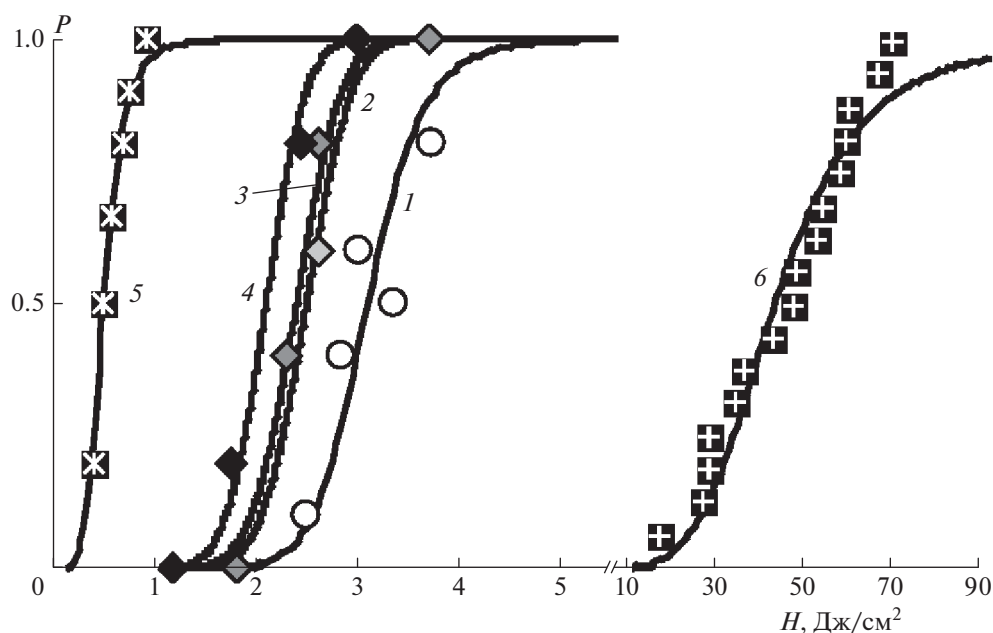


Рис. 4. Кривые вероятности (P) взрыва поликристаллических образцов чистого ТЭНа (1), ТЭНа с добавкой наночастиц золота (2 – 0.1%, 3 – 0.3%, 4 – 1%) при иницировании наносекундным импульсом с $\lambda = 532 \text{ нм}$ и ТЭНа с добавкой наночастиц порошка ZnO:Ag (5 – 1%, 6 – 10%) при иницировании наносекундным импульсом с $\lambda = 532 \text{ нм}$ (5) и непрерывным диодным лазером с $\lambda = 450 \text{ нм}$ (6).

ски разлагаться, запуская процесс взрывной реакции. Как чистый оксид цинка, так и материалы, схожие с исследуемым нанодисперсным порошком, в данной работе проявляют большую фотокаталитическую активность. Композитные материалы на основе оксида цинка, легированного серебром, способны более эффективно участвовать в данном процессе из-за разделения зарядов. В них возможен перенос электронов на металлические наночастицы серебра. Также такие материалы способны проявлять фотокаталитическую активность под действием видимого излучения [30, 37]. Для подтверждения данной гипотезы требуются дополнительные исследования.

Излучением лазерного диода с длиной волны 450 нм (плотность мощности на поверхности образца — 450 Вт/см²) были успешно инициированы образцы композита ТЭН—ZnO:Ag (рис. 4). Порог инициирования составил 45 Дж/см² (время задержки взрыва — 100 мс). Это значение кажется чрезвычайно высоким по сравнению с пороговым значением плотности энергии при инициировании импульсным лазером. Пороговая энергия зажигания лазерным диодом составляет 500 мДж при мощности лазерного излучения менее 12 Вт, а второй гармоникой Nd:YAG-лазера — около 35 мДж при мощности импульса порядка 2.5 МВт. Таким образом, при уменьшении мощности лазерного излучения больше чем на 5 порядков порог увеличился менее чем в 15 раз. С технической точки зрения переход от импульсных источников излучения к лазерным диодам является логичным шагом к практическому применению оптического зажигания. В работе [38] продемонстрирована возможность зажигания составов на основе комплексного перхлората ртути (II) с 1-Н-5-гидразино-тетразолом излучением лазерного диода с длиной волны 445 нм. Результаты настоящей работы показывают применимость композитных составов на основе ТЭНа, технологически более простых в производстве, чем тетразольные комплексы, для создания оптических детонаторов с инициированием лазерным излучением непрерывного действия. Также стоит отметить, что примеры успешного зажигания ТЭНа постоянным лазером небольшой мощности (порядка десятков Вт) в литературе отсутствуют. При этом в качестве причины называется не высокая термическая стабильность ТЭНа, а большое различие между температурами его плавления и зажигания, что приводит к сгоранию образца без взрыва. Данный результат описан в работе [22] при зажигании ТЭНа с добавкой полых наноразмерных сфер золота лазерным диодом с длиной волны 810 нм и плотностью мощности около 1400 Вт/см². Максимум плазмонной по-

сы поглощения используемых авторами [22] полых частиц золота совпадал с длиной волны лазерного диода. Несмотря на это, им не удалось инициировать композит на основе ТЭНа. В настоящей работе нам удалось успешно инициировать все испытанные образцы композита ТЭН—ZnO:Ag при времени задержки, не превышающем 160 мс, что также может свидетельствовать о вкладе фотохимического механизма в процесс инициирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые продемонстрирована возможность надежного инициирования композитного состава на основе ТЭНа постоянным видимым лазерным излучением (450 нм) с мощностью ≈ 12 Вт. Были успешно инициированы все испытанные образцы композита ТЭН—ZnO:Ag; пороговая плотность энергии составила 45 Дж/см² (500 мДж), что соответствует среднему времени задержки взрыва 100 мс.

Для достижения этого результата методом экзотермического синтеза из водного раствора был получен композитный структурированный на наноуровне порошок оксида цинка, легированный серебром. Полученный порошок представлен кристаллитами с размерами порядка нескольких десятков нанометров и имеет достаточно высокую удельную поверхность: 15 м²/г. Материал обладает сравнительно высоким оптическим поглощением в видимой и ближней инфракрасной областях спектра с максимумом в зеленой области спектра (≈ 530 нм).

Добавка 1 мас.% полученного нанодисперсного порошка ZnO:Ag в ТЭН уменьшает его порог инициирования импульсным лазерным излучением с длиной волны 532 нм более чем в 7 раз относительно чистого ТЭНа. Это значение в несколько раз превосходит пороги инициирования композита с добавкой наночастиц золота, выступающего в качестве объекта сравнения со схожими оптическими характеристиками, но химически неактивного. Несмотря на близкий показатель поглощения, наночастицы золота понижают порог инициирования ТЭНа импульсным лазерным излучением всего в 2 раза. Таким образом можно предположить, что процесс инициирования композита ТЭН—ZnO:Ag может сочетать в себе как фотохимический, так и тепловой механизм начальных стадий зажигания ТЭНа.

А.С. Зверев выражает благодарность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 19-33-60013, тема “Синтез фотосенсибилизатора ZnO:Ag. Лазерное инициирование энергетических компози-

тов”). А.А. Звекон выражает благодарность за поддержку в рамках гранта Президента РФ (проект МД-3502.2021.1.2, тема “Исследование оптических свойств наночастиц в прозрачной матрице”). Д.М. Руссаков выражает благодарность за финансовую поддержку Министерству науки и высшего образования Российской Федерации: проект FZSR-2020-0007 в рамках госзадания (тема № 075-03-2020-097/1), обеспечившую бесперебойную работу ПЭМ Jeol JEM-2100. Ю.Н. Дудникова выражает благодарность за финансовую поддержку в рамках госзадания Центра коллективно пользования ФИЦ УУХ СО РАН (тема № 121033100144-8), обеспечившую бесперебойную работоспособность установки ASAP-2020 “Micromeritics”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орленко Л.П. Физика взрыва. В 2 т. М.: Физмалит, 2004.
2. Badgujar D.M., Talawar M.B., Asthana S.N., Mahulika P.P. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 151. № 2–3. P. 289; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.039>
3. Talawar M.B., Sivabalan R., Mukundan T. et al. // Ibid. 2009. V. 161. № 2–3. P. 589; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.011>
4. Sabatini J.J., Johnson E.C. // ACS omega. 2021. V. 6. № 18. P. 11813; <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01115>
5. Muravyev N.V., Monogarov K.A., Schaller U. et al. // Propellants, Explos. Pyrotech. 2019. V. 44. № 8. P. 941; <https://doi.org/10.1002/prep.201900060>
6. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X>
7. Zeman S., Jungová M. // Propellants, Explos. Pyrotech. 2016. V. 41. № 3. P. 426; <https://doi.org/10.1002/prep.201500351>
8. Sikder A.K., Sikder N. // J. Hazard. Mater. 2004. V. 112. № 1–2. P. 1; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.003>
9. Таржанов В.И. Быстрое инициирование ВВ. Особые режимы детонации. Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 1998.
10. Bowden M.D., Cheeseman M., Knowles S.L., Drake R.C. // Proc. Intern. Conf. “Optical Technologies for Arming, Safing, Fuzing, and Firing III”. V. 6662. SPIE, 2007. P. 70; <https://doi.org/10.1117/12.734225>
11. Ahmad S.R., Cartwright M. Laser ignition of energetic materials. Chichester: John Wiley & Sons, 2014; <https://doi.org/10.1002/9781118683521>
12. De Yong L., Nguyen T., Waschl J. Laser Ignition of Explosives, Pyrotechnics and Propellants: A Review. Report DSTO-TR-0068, Defence Science and Technology Organisation, Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Canberra, Australia, 1995.
13. Brish A.A., Galeev I.A., Zaitsev B.N. et al. // Combust. Explos. Shock Waves. 1969. V. 5. № 4. 326; <https://doi.org/10.1007/BF00742068>
14. Aluker E.D., Zverev A.S., Krechetov A.G. et al. // Russ. Phys. J. 2014. V. 56. № 12. P. 1357; <https://doi.org/10.1007/s11182-014-0186-x>
15. Fang X., McLuckie W.G. // J. Hazard. Mater. 2015. V. 285. P. 375; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.006>
16. Адыев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмаилов З.Р. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 13; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030025>
17. De N.N., Cummock N.R., Gunduz I.E., Tappan B.C. // Combust. and Flame. 2016. V. 167. P. 207; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.02.011>
18. Tarzhanov V.I., Sdobnov V.I., Zinchenko A.D., Pogrebov A.I. // Combust. Explos. Shock Waves. 2017. V. 53. № 2. P. 229; <https://doi.org/10.1134/S0010508217020149>
19. Aduyev B.P., Nurmukhametov D.R., Liskov I.Y. et al. // Combust and Flame. 2020. V. 216. P. 468; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.10.037>
20. Kalenskii A.V., Anan'eva M.V., Zvekov A.A., Zykov I.Y. // Combust. Explos. Shock Waves. 2016. V. 52. № 2. P. 234; <https://doi.org/10.1134/S0010508216020143>
21. Fang X., Sharma M., Stennett C., Gill P.P. // Combust and Flame. 2017. V. 183. P. 15; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.05.002>
22. Wilkins P.R. Laser Deflagration-to-Detonation in Keto-RDX doped with Resonant Hollow Gold Nanoshells (No. LLNL-CONF-656673). 2014; <https://www.osti.gov/servlets/purl/1149566>
23. Wang H., Jacob R.J., DeLisio J.B., Zachariah M.R. // Combust and Flame. 2017. V. 180. P. 175; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.02.036>
24. Коротких А.Г., Сорокин И.В., Архипов В.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030074>
25. Tsyshkevsky R., Zverev A.S., Mitrofanov A.Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 43. P. 24835; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08042>
26. Kuklja M.M., Tsyshkevsky R., Zverev A.S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 43. P. 25284; <https://doi.org/10.1039/D0CP04069J>
27. Ong C.B., Ng L.Y., Mohammad A.W. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2018. V. 81. P. 536; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
28. Pirhashemi M., Habibi-Yangjeh A., Pouran S.R. // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 62. P. 1; <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.01.012>
29. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 76; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120062>

30. *Liu Y., Zhang Q., Yuan H. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 868. P. 8723; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158723>
31. *Frens G.* // Nature. Phys. Sci. 1973. V. 241. P. 20; <https://doi.org/10.1038/physci241020a0>
32. *Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Belokurov G.M. et al.* // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. № 3. P. 412; <https://doi.org/10.1134/S0030400X18030049>
33. *Kihara K., Donnay G.* // Can. Mineral. 1985. V. 23. № 4. P. 647; <https://pubs.geoscienceworld.org/can-min/article-abstract/23/4/647/11836/Anharmonic-thermal-vibrations-in-ZnO>
34. *Wyckoff R.W.G., Wyckoff R.W.* Crystal structures V. 1. N.Y.: Interscience Publ., 1963.
35. *Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Zvekov A.A. et al.* // Tech. Phys. 2019. V. 64. № 2. P. 143; <https://doi.org/10.1134/S1063784219020026>
36. *Tsyshevsky R.V., Rashkeev S.N., Kuklja M.M.* // Surf. Sci. 2015. V. 637. P. 19; <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.01.021>
37. *Fageria P., Gangopadhyay S., Pande S.* // RSC Adv. 2014. V. 4. № 48. P. 24962; <https://doi.org/10.1039/C4RA03158J>
38. *Gerasimov S.I., Kuz'min V.A., Ilyushin M.A.* // Tech. Phys. Lett. 2015. V. 41. № 4. P. 338; <https://doi.org/10.1134/S1063785015040070>

УДК 539.63:541.124

ОЦЕНКА СКОРОСТЕЙ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ НЕИДЕАЛЬНОЙ ДЕТОНАЦИИ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ НИТРОМЕТАН – ПЕРХЛОРАТ АММОНИЯ – АЛЮМИНИЙ

© 2023 г. Б. С. Ермолаев^{1*}, П. В. Комиссаров^{1, 2}, С. С. Басакина^{1, 2}, В. В. Лавров³

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Объединенный институт высоких температур
Российской академии наук, Москва, Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: boris.ermolaev44@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2022;
после доработки 13.12.2022;
принята в печать 20.12.2022

Проведено математическое моделирование неидеальной детонации трехкомпонентных смесей нитрометана (НМ) и перхлората аммония (ПХА) с большим избытком алюминия. Использована модель, разработанная ранее, в которой экзотермическое превращение смеси протекает в три стадии, включающих разложение НМ и ПХА и диффузионное горение алюминия. Расчеты дали хорошие согласие с опытными данными по скорости детонации в стальных оболочках диаметром 18 мм с варьированием в широком диапазоне содержания НМ и соотношения Al/ПХА в смесях. Значения констант скоростей превращения НМ и ПХА, которые использовались при моделировании детонации тройных смесей, определялись из наилучшего согласия расчетов с экспериментами со смесью НМ + 54% ПХА по установлению зависимости скорости детонации от диаметра заряда. Показатели степени по давлению были положены равными единице. При изменении соотношения компонентов расчеты, проведенные с теми же константами превращения, дали хорошее согласие с опытными данными. Именно на этом основании выбранные значения использовались для расчетов детонации тройных смесей. Низкая скорость превращения ПХА по сравнению с НМ приводит к тому, что длина зоны реакции детонационной волны достигает 10 мм. Количество сгоревшего ПХА составляет чуть меньше половины в смесях с соотношением Al/ПХА 1 : 1 и чуть больше одной трети при отношении Al/ПХА 2 : 1.

Ключевые слова: математическое моделирование, скорость экзотермического превращения, неидеальная детонация, смесевые взрывчатые вещества, нитрометан, перхлорат аммония, алюминий.

DOI: 10.31857/S0207401X23090029, **EDN:** EDATSQ

ВВЕДЕНИЕ

Механизм взрывчатого превращения и детонационные свойства смесей, состоящих из компонентов, которые разлагаются с существенно различающимися скоростями, представляют не только теоретический, но и практический интерес [1]. В качестве примера можно привести задачи, в которых необходимо сохранить избыточное горючее в составе смеси для последующего дореагирования с внешним окислителем. Такие смеси в условиях практического применения детонируют в неидеальном режиме со скоростями и давлениями, значительно уступающими характеристикам бризантных взрывчатых веществ. Однако именно энергия медленно разлагающихся ком-

понентов, которая выделяется за поверхностью Чепмена–Жуге, или избыток горючей добавки, догорающей при расширении продуктов детонации или в окислительной атмосфере окружающей среды, позволяют при определенных условиях обеспечить заметный прирост эффективности взрывного воздействия [2–4].

Для поиска новых составов взрывчатых смесей и последующей оптимизации условий их эксплуатации необходимо иметь информацию о скоростях экзотермического превращения и взаимодействия компонентов, которая в настоящее время не может быть получена экспериментальным путем. Общепринятый способ получать необходимые сведения (см., например, [5–7]) основан

на математическом моделировании процесса детонации с использованием экспериментальных данных по зависимости скорости детонации (D) от диаметра заряда (d) и свойств оболочки. Для калибровки уравнений скорости реакции, как правило, проводится серия расчетов, в которых варьируются значения констант скоростей экзотермического превращения, закладываемые в модель, и выбираются те их значения, при которых достигается наилучшее согласие расчетов с экспериментом.

В данной статье в качестве объекта исследования выбраны тройные смеси нитрометан (НМ) — перхлорат аммония (ПХА) — алюминий (Ал). В этих смесях НМ используется как сенсibilизатор, ПХА служит окислителем, а алюминий, который берется в большом избытке (соотношение Ал/ПХА варьируется от 1 : 1 до 2 : 1), предназначен для получения дополнительной энергии от догорания вне зоны реакции детонационной волны в окружающей среде (воздух или вода). Естественно предположить, что экзотермическое превращение в этих смесях проходит в несколько стадий, которые включают в себя разложение НМ, разложение ПХА, взаимодействие продуктов разложения НМ и ПХА и горение частиц алюминия в среде окисляющих реагентов.

Теоретическое исследование неидеальной детонации и скоростей превращения компонентов тройных смесей НМ/ПХА/Ал приведено в нашей работе [8]. В качестве экспериментальной базы использованы литературные данные по детонации смесей НМ с ПХА в тонкостенных стальных оболочках [9] и детонации чистого ПХА и ПХА в смесях с порошками алюминия в целлофановых оболочках [10, 11].

Эксперименты со смесями НМ с ПХА [9] проводили на зарядах диаметром от 5 до 40 мм при варьировании соотношения компонентов и размера частиц ПХА. Скорости детонации охватывали широкий диапазон значений — от 5300 до 6800 м/с и изменялись на 500–700 м/с при изменении диаметра заряда и до 1200 м/с при изменении размера частиц ПХА. Для численных расчетов использовали модель стационарной неидеальной детонации со слабодивергентным течением в зоне реакции [7, 12, 13]. Достигнуто хорошее согласие расчетов с экспериментом по установлению зависимостей $D(d)$, что дало возможность определить константы скоростей экзотермического превращения НМ и ПХА для отдельных фракций размеров частиц ПХА. Однако каждый раз при изменении соотношения компонентов приходилось изменять константы скоростей, чтобы получить согласие расчетов с экспериментом.

Что касается тройных смесей НМ/ПХА/Ал, то для них в работе [8] получены первые экспериментальные данные по скорости детонации. В опытах, проведенных в прочных стальных оболочках для смесей, обогащенных алюминием, получены значения скорости на уровне 2700–3500 м/с, что значительно ниже, чем в случае двойных смесей без алюминия. Результаты измерений сопоставлены с термодинамическими оценками. Показано, что согласие по скоростям детонации может быть получено, в предположении, что значительная часть ПХА и практически весь алюминий не участвуют в экзотермическом превращении в пределах зоны химической реакции детонационной волны. Сформулирована теоретическая модель стационарной детонации смесей НМ/ПХА/Ал, однако расчеты по этой модели не проводились из-за ограниченности опытных данных.

Экспериментальные данные по зависимости скорости детонации указанных тройных смесей от относительной плотности, диаметра заряда и соотношения компонентов в объеме, достаточного для проведения теоретических оценок, получены в работах [14, 15]. Анализ этих зависимостей и оценка скоростей и полноты экзотермического превращения в смесях НМ/ПХА/Ал, обогащенных алюминием, — цели данной статьи. Для расчетов использована теоретическая модель неидеальной детонации, представленная в работе [8]. В принципе, для тройных смесей можно было использовать скорости экзотермического превращения НМ и ПХА, которые были получены в [8] при анализе двойных смесей этих компонентов. Однако было принято решение провести новые расчеты для двойных смесей. Это было сделано по следующим причинам.

Во-первых, в расчетах, проводимых в работе [8], при изменении соотношения между НМ и ПХА в двойных смесях скорость превращения компонентов приходилось корректировать, чтобы добиться согласия между расчетом и экспериментом. Для тройных смесей, где в опытах соотношение между НМ и ПХА изменялось существенно, отсутствие ясной закономерности относительно влияния соотношения компонентов стало бы проблемой.

Во-вторых, чтобы воспроизвести в расчетах влияние диаметра заряда, наблюдаемое в экспериментах, в работе [8] пришлось существенно снизить показатель степени по давлению в законе скорости разложения ПХА до $n = 0.2$ по сравнению с величиной $n = 1$, которая была получена при анализе данных по детонации чистого ПХА и смесей ПХА с алюминием. Однако позднее было показано [16], что существует другой способ су-

щественно снизить влияние диаметра заряда в расчетах, не уменьшая показатель степени n . Оказалось, что если увеличивать разрыв между скоростями быстрой и медленной стадий экзотермического превращения, то зависимость $D(d)$ выстраивается вплоть до появления на ней участка, на котором скорость детонации почти не зависит от диаметра заряда (эффект псевдоидеальной детонации).

Итак, при проведении новых расчетов процесса неидеальной детонации двойных смесей НМ с ПХА мы вернулись к значению показателя степени $n = 1$ в законе для скорости превращения ПХА. Согласие расчетов с экспериментом по зависимости $D(d)$ достигнуто за счет заметного снижения константы скорости превращения G . Можно предположить, что более низкая скорость превращения ПХА в смеси с НМ по сравнению с чистым ПХА и смесями ПХА с алюминием, скорее всего, связана с тем, что действие ударного сжатия на ансамбль частиц ПХА, покрытых нитрометаном, создает гораздо меньшее количество горячих точек по сравнению с частицами ПХА без НМ, которые находятся в прямом контакте с воздухом, заполняющим поры.

Вновь полученные значения констант скоростей экзотермического превращения НМ и ПХА затем были использованы без корректировки при анализе экспериментов по неидеальной детонации тройных смесей НМ/ПХА/Ал с различными начальными свойствами. В следующих разделах статьи излагается краткая информация о теоретической модели неидеальной детонации, приводятся новые оценки скоростей превращения НМ и ПХА в двухкомпонентных смесях, а также дается сравнение расчетов с экспериментом для трехкомпонентных смесей НМ/ПХА/Ал, обогащенных алюминием, обсуждаются результаты исследования и приводятся выводы работы.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Чтобы получить оценку скоростей экзотермического превращения для многокомпонентных композиций, нужно выполнить большой объем вычислений с варьированием входных параметров задачи. Для расчетов использовалась компьютерная программа, созданная на основе квазиодномерной математической модели стационарной неидеальной детонации двух-трехкомпонентных смесей. Модель была разработана для односкоростной двухфазной реагирующей среды и подробно представлена в нескольких публикациях [7, 8, 12, 13, 16]. В теоретических основах она мало отличается

от моделей, которые использовались для аналогичных целей другими авторами (см., например, [5, 6]). Главные отличия состоят в форме уравнений состояния продуктов и разделении экзотермического превращения на отдельные стадии.

Имеется две версии модели в зависимости от свойств оболочки. В тех случаях, когда скорость детонации превышает скорость распространяющейся по оболочке ударной волны либо оболочка отсутствует или ее влиянием на скорость детонации можно пренебречь, используется версия модели, учитывающая кривизну ударного фронта детонационной волны.

Однако нередко скорость неидеальной детонации оказывается ниже, чем скорость ударной волны в оболочке. Для этого случая разработана вторая версия стационарной квазиодномерной модели неидеальной детонации. При написании уравнений этой модели учитывались результаты наблюдений (см., например, [17]), свидетельствующие о том, что в подобных условиях основными свойствами оболочки, оказывающей существенную поддержку детонационной волне, являются ее инерционность и прочность. Принято, что фронт детонационной волны плоский, а течение в зоне реакции дивергентно благодаря боковому расширению оболочки, которое осуществляется в инерционном режиме. В данной работе для анализа двойных и тройных смесей НМ/ПХА и НМ/ПХА/Ал использовалась именно эта версия модели, краткое описание которой приведено ниже.

Рассматривается детонационная волна, которая распространяется с постоянной скоростью D по заряду ВВ, заключенному в массивную цилиндрическую оболочку. Реагирующая среда в зоне реакции представляет собой смесь исходных компонентов и продуктов их химического превращения. Химическое превращение для трехкомпонентных смесей НМ/ПХА/Ал включает три независимых стадии: разложение нитрометана (стадия 1), разложение ПХА и взаимодействие с продуктами разложения нитрометана (стадия 2) и горение алюминия в продуктах, образовавшихся в результате двух первых стадий (стадия 3). Предполагается, что скорость стадии 2 лимитируется разложением ПХА. Взаимодействие с продуктами разложения НМ, окружающими частицы ПХА, протекает гораздо быстрее. В реагирующую среду входят шесть компонентов: НМ и продукты его разложения, ПХА и продукты его взаимодействия с продуктами разложения НМ, алюминий и продукты его горения.

Компоненты находятся в локальном механическом равновесии, т.е. их давления P и массовые скорости U одинаковы, тогда как температура,

внутренняя энергия и плотность различаются. Исключение составляет температура продуктов реакции, которая принята одинаковой для этих компонентов. Химическое превращение (горение) инициируется в процессе вязкопластического схлопывания пор в пределах ударного фронта волны. Предполагается, что задержкой инициирования можно пренебречь в масштабе времени химического превращения.

Уравнения течения реагирующей среды записаны в одномерном виде. Для учета дивергенции течения в уравнения входит площадь поперечного сечения заряда, которая увеличивается по мере расширения канала оболочки. Уравнения состояния компонентов среды представлены в форме Ми–Грюнайзена. Константы, входящие в уравнения состояния для исходных компонентов, взяты из литературных данных по ударным адиабатам. Для продуктов константы из уравнений состояния определялись путем обработки результатов термодинамических расчетов детонационных характеристик, которые проводились с помощью компьютерной программы, разработанной в [18], с варьированием начальной плотности смеси.

Уравнения для скоростей химического превращения НМ и ПХА включают массовую долю компонента η и давление:

$$M = \rho_0(\eta/\eta_0)^k G(P/P_r)^n. \quad (1)$$

Здесь ρ_0 — теоретическая максимальная плотность исходного компонента, η_0 — его начальная массовая доля. Уравнение включает три произвольных константы: константа скорости превращения G , показатель степени по давлению n и показатель деградации горения k . Параметр P_r введен для удобства, чтобы константа скорости G имела размерность с^{-1} независимо от величины n , и выбран равным 1 ГПа. Для ПХА в предположении, что горение частиц идет с уменьшением их поверхности, принято значение $k = 2/3$. Для НМ имеются данные, полученные в результате теоретического анализа экспериментов по критическому диаметру детонации смесей НМ с порошками различных материалов [19], согласно которым разложение начинается в горячих точках, созданных кумуляцией ударных волн на поверхности частиц порошка, а далее идет без существенного изменения скорости реакции. В данной работе расчеты проводились при $k = 0.3$. Таким образом, уравнения скорости реакции включают по две неизвестных величины для стадий 1 и 2: константа скорости G и показатель степени по давлению n .

Формула для скорости превращения алюминия (стадия 3) учитывает диффузионный характер взаимодействия и имеет следующий вид:

$$M_{Al,0} = \rho_{Al,0} G_{Al} (\eta_{Al}/\eta_{Al,0})^{2/3} (P/P_r)^n C_{ox} \left[\frac{\eta_{ox}}{\eta_{ox} + \eta_{pr}} \right]. \quad (2)$$

Здесь коэффициент C_{ox} — мольная доля окислительных реагентов в продуктах, которые получаются в результате разложения окислителя. Так, если окислитель — ПХА, то в 4 молях его продуктов разложения содержится 2 моля H_2O и 1 моль O_2 . Учитывая, что активность паров воды примерно вдвое ниже активности кислорода, получаем для ПХА $C_{ox} = 0.5$. Если окислитель — продукты взаимодействия ПХА и НМ, то эта смесь в качестве окисляющих компонентов содержит только H_2O и CO_2 . С учетом низкой окисляющей активности CO_2 в расчетах для этой смеси использовали значение $C_{ox} = 0.2$. В формуле (2) C_{ox} умножается на текущую долю продуктов разложения окислителя, отнесенную к полной массе продуктов превращения смеси, которая стоит в квадратных скобках. Окончательно, в уравнение для стадии 3 также входят две неизвестных константы: G и n .

Система уравнений модели включает 12 обыкновенных дифференциальных и 11 алгебраических уравнений для 24 независимых переменных, в число которых входят массовые доли, плотности и внутренние энергии для шести компонентов, а также плотность, внутренняя энергия, массовая скорость и давление смеси, скорость расширения оболочки и скорость детонации. Имеется, однако, еще одно условие, типичное для теории детонации [20], которое состоит в том, что решение, начинающееся на ударном фронте волны, должно пройти через сингулярную точку в конце зоны реакции. В этой точке должны одновременно выполняться равенство массовой скорости местной скорости звука и равенство тепловыделения от химической реакции потерям энергии из-за бокового расширения. Она относится к типу “седло” и известна как точка Чепмена–Жуге. Это условие используется для определения скорости детонации. В данной работе для нахождения соответствующего решения используется обычный метод “пристрелки”.

Параметры на ударном фронте при заданной скорости детонации определяются решением системы алгебраических уравнений, в которую помимо обычных уравнений сохранения массы, количества движения и энергии смеси на ударном скачке входят уравнения состояния исходных компонентов и аддитивности, а также уравнения, определяющие распределение прироста энергии в ударной волне между исходными компонентами смеси. Предполагается, что прирост энергии распределяется обратно пропорционально квад-

рату акустических импедансов, как это предложено в работе [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Смеси нитрометана с ПХА

Экспериментальные данные по зависимости $D(d)$ при детонации смесей НМ с ПХА в широком диапазоне размеров частиц — от 9 до 400 мкм для нескольких соотношений компонентов приведены в работе [9]. Опыты проводили в стальных оболочках диаметром от 3 до 40 мм при толщине стенок 2 мм. Скорость детонации измеряли пятью стекловолоконными датчиками, которые были вставлены в тонкие отверстия в оболочках диаметром 2 мм. Погрешность измерения скорости детонации указана в пределах ± 50 м/с. Кривые, выражающие общепринятую зависимость скорости детонации от обратного диаметра заряда, имеют слабую выпуклость вниз.

Сопоставляя экспериментальные кривые с результатами численного моделирования, можно определить две неизвестные константы, входящие в уравнения скорости реакции анализируемого материала. Так как в случае смесей НМ с ПХА учитываются две реакции: стадия 1 и стадия 2, то соответствующие уравнения содержат четыре неизвестные константы (две константы скорости реакции G и два показателя степени по давлению n). Таким образом, для решения задачи необходимо привлекать дополнительную информацию.

Здесь в качестве такой информации использованы литературные данные по скоростям превращения, полученные путем обработки результатов

экспериментов по горению НМ при высоких давлениях [22] и детонации чистого ПХА и смесей ПХА с алюминием [10, 11]. За основу взяты значения показателя степени по давлению ($n = 1$ для обоих компонентов). Оставшиеся произвольными значения двух констант скорости реакции G — для НМ и ПХА определяются путем согласования расчетов с экспериментальной зависимостью $D(d)$. При этом за счет разницы между скоростями стадий 1 и 2, как это впервые было показано в работе [16], можно довольно широко изменять характер зависимости $D(d)$. Такого рода пример дан в табл. 1. В первой строке таблицы приведены значения скорости детонации, измеренные в опытах при диаметрах заряда 4 и 12 мм для смеси НМ с содержанием ПХА 54%; размер частиц ПХА — 90 мкм. Разница между скоростями детонации в этих опытах составляет 300 м/с. В следующих строках табл. 1 приведены результаты расчетов, которые проводились по варианту модели с плоским фронтом при значениях показателя $n = 1$ для обеих реакций. Представлена серия расчетов, в которых изменялось отношение между скоростями превращения компонентов. При этом константы скорости G подбирались таким образом, чтобы расчетные скорости детонации для заряда диаметром 4 мм оставались близки экспериментальным. Во второй строке табл. 1 приведены результаты расчетов для базового варианта, которые достаточно близко воспроизводит эксперимент для обоих диаметров заряда. Отметим, что в этом варианте расчета константа скорости превращения НМ выше константы реакции стадии 2 примерно в 13 раз.

Таблица 1. Пример, демонстрирующий влияние отношения скоростей превращения компонентов на зависимость скорости детонации от диаметра заряда. Расчет для смеси НМ + 54% ПХА (плотность — 1430 кг/м^3 , размер частиц ПХА — 90 мкм)

Эксперимент и варианты расчета	Скорость детонации, м/с		Константа G , мкс^{-1}	
	$d = 4 \text{ мм}$	$d = 12 \text{ мм}$	ПХА	НМ
Эксперимент	5460	5740		
Базовый вариант	5480	5730	0.018	0.24
Вариант 1, плато	5440	5500	0.0036	0.48
Вариант 2	5480	5690	0.016	0.27
Вариант 3	5460	5790	0.021	0.2
Вариант 4	5470	6150	0.054	0.075

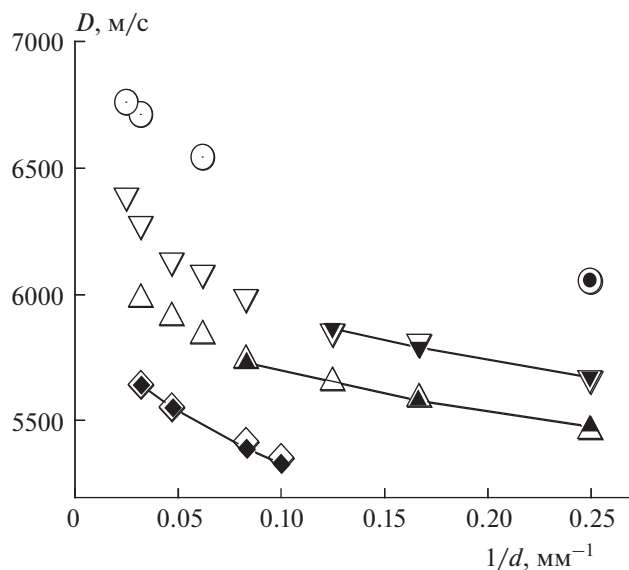


Рис. 1. Зависимость скорости детонации D от обратного диаметра d заряда для смеси НМ + 56% ПХА. Размер частиц ПХА $d = 9$ ($\circ$), 35 (∇), 90 ($\triangle$), 200 мкм ($\diamond$). Светлые значки — эксперимент [9], темные — расчет для варианта с плоским фронтом.

В третьей строке таблицы приведен вариант расчета, названный “плато”. В этом варианте отношение констант скорости G для двух реакций составило более 130, а разница в скоростях детонации для зарядов диаметром 4 и 12 мм снизилась до 60 м/с. В трех следующих вариантах расчета разница в скоростях детонации увеличивается по мере снижения отношения констант скорости G для двух реакций. В варианте 4 при отношении констант около 1.4 разница в скоростях детонации для двух выбранных диаметров существенно увеличилась и приблизилась к 700 м/с.

Результаты расчетов вместе с экспериментальными данными для композиции НМ + 54% ПХА (плотность ≈ 1400 кг/м³) с различным размером частиц окислителя приведены на рис. 1. Значения констант скорости реакции, при которых достигнуто согласие расчетов с экспериментом, приведены в табл. 2. Поскольку расчеты проводились по варианту модели с плоским фронтом, мы ограничились опытами, в которых скорость детонации не превышала 6100 м/с. В этих опытах ударные волны по оболочке (для стали скорость звука в зависимости от вида возмущений составляет 5200–5800 м/с) бегут быстрее, чем детонационная волна по заряду смеси. Следует отметить, что если для реакции разложения НМ величина константы скорости G в среднем постоянна (0.2 мкс⁻¹) независимо от размера частиц ПХА, то для реак-

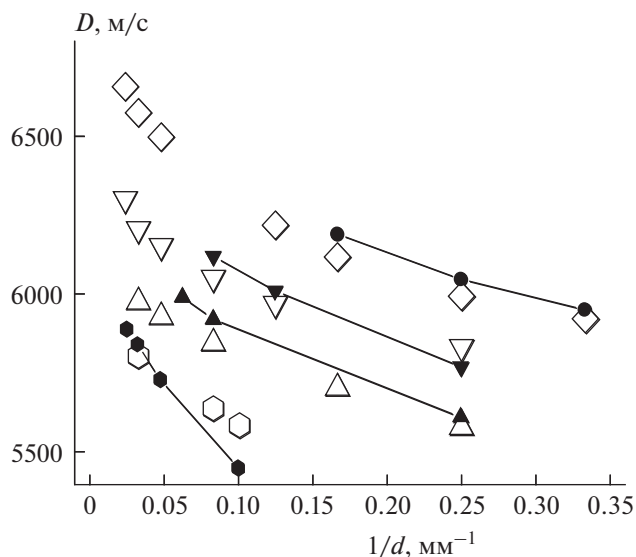


Рис. 2. Зависимость скорости детонации D от обратного диаметра d заряда для смеси НМ + 39% ПХА. Размер частиц ПХА $d = 9$ ($\circ$), 35 (∇), 90 ($\triangle$), 200 мкм ($\diamond$). Светлые значки — эксперимент [9], темные — расчет для варианта с плоским фронтом.

ции разложения ПХА эта величина монотонно растет по мере уменьшения размера частиц.

Для другой смеси, а именно для НМ + 39% ПХА, скорость детонации в зависимости от диаметра заряда была рассчитана с использованием значений констант G , которые были получены в расчетах для стехиометрической смеси и приведены в табл. 2. Результаты расчетов вместе с экспериментальными данными представлены на рис. 2. Отметим неплохое согласие расчетов с экспериментом, которое достигнуто без какой-либо корректировки. В целом расчет слегка завышает на-

Таблица 2. Значения констант скорости реакции G для смеси НМ + 56% ПХА при различных диаметрах частиц ПХА

d , мкм	G , мкс ⁻¹	
	для реакции разложения НМ	для реакции разложения ПХА
9	0.20	0.053
35	0.22	0.029
90	0.24	0.018
200	0.162	0.009

Таблица 3. Экспериментальные данные по скорости детонации тройных смесей НМ/ПХА/АI в стальных оболочках диаметром 18 мм

Добавка НМ к дисперсной массе, %	Массовые доли компонентов НМ/ПХА/АI	Пористость	Плотность заряда, кг/м ³	Скорость детонации, м/с
Соотношение АI/ПХА 1 : 1				
10	0.09/0.455/0.455	0.4	1230	2700
17	0.146/0.427/0.427	0.26	1460	3370
23	0.19/0.405/0.405	0.17	1580	3920
30	0.23/0.385/0.385	0.09	1700	4540
40	0.29/0.355/0.355	0	1750	5450
Соотношение АI/ПХА 2 : 1				
10	0.09/0.303/0.607	0.42	1250	1300
17	0.146/0.286/0.57	0.33	1350	2270
23	0.19/0.27/0.54	0.18	1540	3400
30	0.23/0.256/0.514	0.06	1690	3950
40	0.285/0.24/0.475	0	1790	4800

клон зависимостей скорости детонации от обратного диаметра заряда для всех размеров частиц ПХА.

Трехкомпонентные смеси НМ/ПХА/АI

Опыты по измерению скоростей детонации для смесей НМ/ПХА/АI приведены в работах [14,

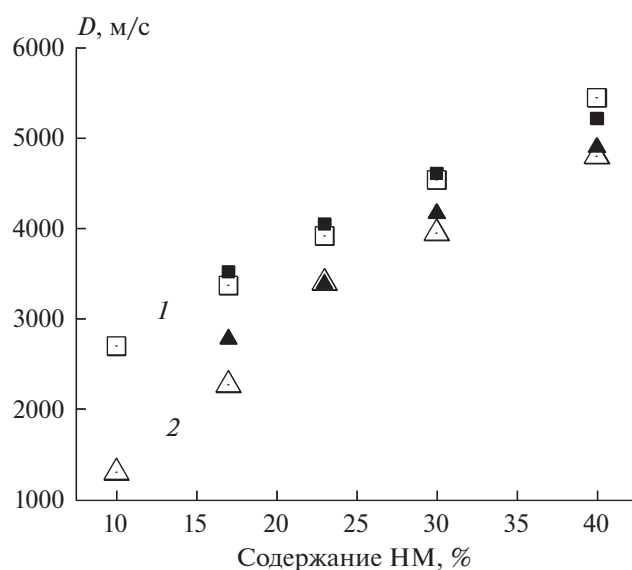


Рис. 3. Зависимость скорости детонации D тройных смесей НМ/ПХА/АI от содержания НМ. Светлые значки — эксперимент [15], темные — расчет. Соотношение АI/ПХА 1 : 1 (1) и 2 : 1 (2). Оболочка — стальной цилиндр диаметром 18 мм, толщина стенок — 6 мм.

15]. Смесии содержали значительный избыток алюминия (порошок марки ПАП-2 с частицами чечевичной формы, пассивированными стеариновой кислотой). Перхлорат аммония был взят в форме полидисперсного порошка с размером частиц менее 40 мкм. Были использованы стальные оболочки диаметром 18 мм с толщиной стенок 6 мм. Наиболее подробные данные получены для двух композиций, в которых дисперсные компоненты, алюминий и ПХА были взяты в весовых соотношениях 1 : 1 и 2 : 1. Нитрометан добавляли к тщательно перемешанной дисперсной массе в количестве от 10 до 40 вес.%. Далее именно по этой величине мы будем различать исследуемые смеси. Вместе с содержанием НМ в смеси изменялись также плотность и пористость заряда. Исходные данные опытов представлены в табл. 3.

В расчетах использованы следующие значения констант скорости разложения компонентов, G . Для нитрометана константа скорости G была положена равной 0.2 мкс^{-1} (средняя величина из тех значений, которые использовались выше в расчетах для смесей НМ с ПХА). Для ПХА за основу было взято значение 0.03 мкс^{-1} , которое применялось в тех же расчетах для смесей с частицами ПХА размером 35 мкм. Показатель степени по давлению, n , для обоих компонентов был выбран равным единице.

Горение алюминия в окисляющих продуктах детонации протекает в диффузионном режиме, и его скорость, очевидно, слабо зависит от давле-

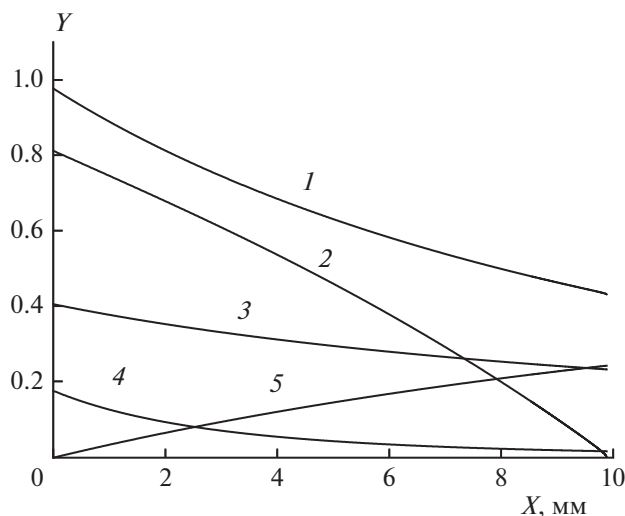


Рис. 4. Распределение основных характеристик (Y) для тройной смеси с содержанием НМ 23% (соотношение ПХА/Ал 1 : 1) в зоне реакции детонационной волны. Расчет при плотности заряда 1580 кг/м^3 , скорость детонации — 4050 м/с ; 1 — давление, отнесенное к 10 ГПа; 2 — $1 - Ma^2$; 3 — массовая доля ПХА; 4 — массовая доля нитрометана; 5 — массовая доля продуктов детонации.

ния. В наших расчетах показатель степени по давлению был положен равным нулю. В литературе данные по величине константы G скорости горения алюминия можно найти только для сферического порошка [10, 11] и пиротехнической пудры марки ПП-2 с частицами чешуйчатой формы [16]. Здесь использовали значения константы скорости G от 0.25 до 1 мкс^{-1} . Пигментная алюминиевая пудра марки ПАП-2, которую применяли для приготовления исследуемой тройной смеси, также имеет частицы в форме чешуек. По сравнению с пудрой марки ПП-2 частицы пудры ПАП-2 в среднем имеют несколько большие поперечные размеры и пассивированы заметно большим количеством стеариновой кислоты. Для расчетов мы выбрали значение константы скорости G , равное 0.25 мкс^{-1} .

Результаты расчетов приведены на рис. 3–5 и в табл. 3. Данные, приведенные на рис. 3, позволяют сопоставить измеренные и рассчитанные скорости детонации тройных смесей для опытов в стальных оболочках с соотношениями между алюминием и ПХА, равными 1 : 1 и 2 : 1. Хорошее согласие опытов и расчетов получено без какой-либо корректировки с использованием констант скоростей превращения НМ и ПХА, которые ранее были определены из результатов анализа детонации двойных смесей этих компонентов.

На рис. 4 дан пример пространственных профилей массовых долей компонентов и парамет-

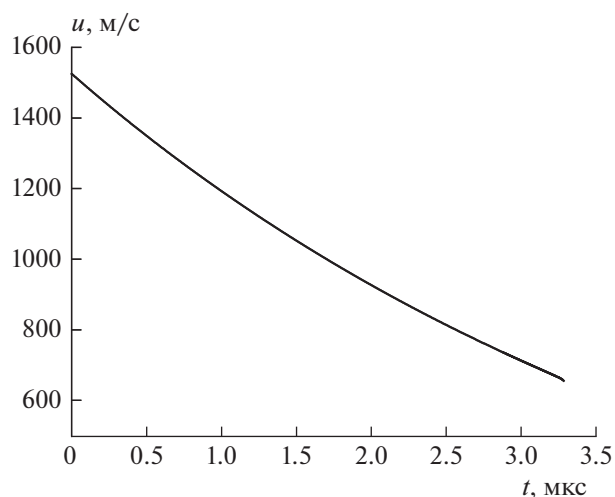


Рис. 5. Профиль массовой скорости (u) для смеси с содержанием 23% НМ при соотношении Al/ПХА 1 : 1. Расчет при плотности заряда 1580 кг/м^3 , скорость детонации — 4050 м/с .

ров детонации вдоль зоны реакции. Расчет проведен для тройной смеси с содержанием НМ 23% при соотношении ПХА/алюминий, равном 1 : 1 (диаметр заряда — 18 мм, стальная оболочка, плотность смеси — 1580 кг/м^3 , скорость детонации — 4050 м/с). Для этого же расчетного варианта на рис. 5 приведен профиль массовой скорости в зависимости от времени. Профиль имеет слабую выпуклость вниз, средний темп спада массовой скорости составляет 230 м/с за 1 мкс.

Результаты расчетов суммированы в табл. 4. Здесь помимо рассчитанной скорости детонации приведены длина зоны реакции, отсчитываемая от фронта волны до точки Чепмена–Жуге, значения давления на фронте волны и в точке Чепмена–Жуге, а также массовые доли компонентов, успевших сгореть в пределах зоны реакции детонационной волны. Видно, что отношение указанных давлений немного больше двух. Длина зоны реакции растет по мере уменьшения содержания НМ, изменяясь в диапазоне от 7.4 до 14.4 мм. К концу зоны реакции во всех рассмотренных вариантах сгорает подавляющая часть НМ и всего несколько процентов алюминия. Количество сгоревшего ПХА составляет немного меньше половины в смесях с соотношением алюминий/ПХА 1 : 1, и чуть больше одной трети в смесях с соотношением алюминий/ПХА 2 : 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласование результатов математического моделирования с экспериментом по зависимости ско-

Таблица 4. Результаты расчетов параметров детонации тройных смесей НМ/ПХА/АI в стальных оболочках диаметром 18 мм

Добавка нитрометана к дисперсной массе, %	D , м/с	L , мм	P_f/P_{CJ} , ГПа	Доли сгоревших компонентов, вес. %		
				НМ	ПХА	АI
Соотношение АI/ПХА 1 : 1						
17	3520	11.6	7.5/3.4	13.5 из 14.5	19.5 из 42.7	2.8
23	4050	10.0	9.8/4.7	17 из 18.7	17.6 из 40.5	2.5
30	4610	8.9	12.5/6.1	21 из 23.1	16.5 из 38.5	2.2
40	5220	7.9	15.7/7.9	25.6 из 28.6	14.5 из 35.5	1.9
Соотношение АI/ПХА 2 : 1						
10	2460	14.4	3.7/1.7	14 из 14.5	12 из 30.3	2.3
17	2780	12.4	4.6/2.2	13.2 из 14.5	12.1 из 28.6	2.0
23	3390	10.2	6.6/3.1	16.3 из 18.7	10 из 27	1.5
30	4170	8.5	9.7/4.8	19.6 из 23.1	8.9 из 25.6	1.3
40	4900	7.4	13.4/6.6	24 из 28.6	8.1 из 24	1.2

Примечание: D – скорость детонации, L – ширина зоны реакции, P_f/P_{CJ} – давления на фронте волны и в точке Чепмена–Жуге.

рости детонации от диаметра заряда $D(d)$ позволяет определить два произвольных коэффициента, входящих в уравнение, которое определяет скорость глобальной реакции экзотермического превращения взрывчатого вещества. Для материала, превращение которого можно задать с помощью одной стадии, двух коэффициентов, в принципе, достаточно, чтобы определить скорость реакции и рассчитать структуру детонационной волны. Однако для смеси двух и более компонентов, реагирующих в несколько стадий с разными скоростями, необходимое количество коэффициентов, как минимум, вдвое больше. И тогда одной зависимости $D(d)$ становится недостаточно; нужна дополнительная информация.

Естественным выглядит предположение, что скорости превращения и закономерности, которые реализуются, когда компоненты детонируют по отдельности, могут быть применены к детонации смеси. Однако в реальности наблюдаются различные ситуации. Так, например, было доказано, что при детонации в смеси с алюминием ПХА разлагается быстрее, чем без алюминия [13]. Эффект имеет физически ясное объяснение. Вместе с тем в отличие от константы скорости реакции G показатель степени n менее вариативен. По край-

ней мере, для всех бризантных взрывчатых ВВ, а также для нитрата и перхлората аммония и их смесей, для которых проводился анализ зависимостей $D(d)$ [12, 13], скорость превращения в детонационных волнах при не слишком высоких давлениях подчиняется степенной зависимости от давления с показателем степени $n = 1$.

В данной работе проведены новые расчеты для смесей НМА с ПХА, в которых для обеих стадий экзотермического превращения величина показателя n положена равной единице, а два значения константы скорости G определялись путем согласования расчетной и экспериментальной зависимостей $D(d)$. Было показано, что при изменении соотношения компонентов смеси хорошее согласие расчетов с измерениями получено без изменения констант скорости превращения при всех размерах частиц ПХА. При увеличении размера частиц ПХА константа скорости G для НМ оказывается почти постоянной, тогда как для ПХА величина G монотонно уменьшается. Если оценить это изменение аналитической формулой, то реализуется следующая зависимость: G изменяется обратно пропорционально диаметру частиц ПХА в степени 0.6.

Эти же значения констант скоростей превращения НМ и ПХА были использованы в расчетах, которые проводились применительно к детонации тройных смесей НМ/ПХА/Аl, содержащих большой избыток алюминия. Расчеты были выполнены без корректировки входных данных по скоростям превращения компонентов и дали хорошее согласие с экспериментом по величине скорости детонации для опытов, в которых изменялось содержание НМ в смеси и отношение алюминий/ПХА.

Следует еще раз подчеркнуть, что для смесей НМ с ПХА величина константы скорости G скорости превращения ПХА оказалась существенно ниже аналогичных величин, которые имеются в литературе для чистого ПХА и смесей ПХА с алюминием [13]. Можно сравнить значения 0.053 и 0.029 мкс^{-1} из табл. 3 данной статьи, которые отвечают смесям с НМ при размере частиц ПХА 9 и 35 мкм , соответственно, и значения 0.43 и 0.22 мкс^{-1} , которые получены путем обработки опытных данных по скорости детонации ПХА насыпной плотности с размером частиц 10 – 12 и 26 мкм . Возможной причиной может быть заполнение порового объема нитрометаном, что затрудняет образование горячих точек и воспламенение ПХА при действии ударного фронта.

По результатам расчетов можно оценить длину зоны реакции от фронта волны до точки Чепмена–Жуге, которая в большинстве вариантов составила около 10 мм , а также доли прореагировавших компонентов, которые подтверждают существенное недогорание ПХА и особенно алюминия. Из других характеристик представляют интерес профили давления и массовой скорости в зоне реакции детонационной волны. Измерение профиля массовой скорости с сопоставлением с расчетом является одной из тем дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

1. Проведено математическое моделирование неидеальной детонации трехкомпонентных смесей НМ и ПХА с большим избытком алюминия. Использована модель, разработанная ранее, в которой экзотермическое превращение смеси протекает в три стадии, включающих разложения НМ и ПХА и диффузионное горение алюминия. Расчеты дали хорошее согласие с опытными данными по скорости детонации в стальных оболочках диаметром 18 мм с варьированием содержания НМ от 17 до 40% при соотношениях $\text{Al/ПХА } 1 : 1$ и $2 : 1$.

2. Значения констант скоростей превращения НМ и ПХА, которые использовались при моделировании детонации тройных смесей, определя-

лись из наилучшего согласия расчетов с экспериментами по зависимости скорости детонации от диаметра заряда для смеси НМ + 54% ПХА. Показатели степени по давлению были положены равными единице. При изменении соотношения компонентов расчеты, проведенные с теми же константами скорости превращения, дали хорошее согласие с опытными данными. Именно на этом основании выбранные значения использовались для расчетов детонации тройных смесей.

3. Из-за низкой скорости превращения ПХА по сравнению с НМ длина зоны реакции детонационной волны достигает 10 мм . Количество сгоревшего ПХА составляет чуть меньше половины в смесях с соотношением алюминий/ПХА $1 : 1$, и чуть больше одной трети при соотношении алюминий/ПХА $2 : 1$. Количество сгоревшего алюминия составляет всего несколько процентов.

Работа выполнена при финансовом содействии Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00654). Часть работы, касающаяся исследования двухкомпонентных смесей НМ/ПХА, выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ “Процессы горения и взрыва” (регистрационный номер № 122040500073-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson E.* Tactical Missile Warheads / Ed. Corleone J. USA: AIAA, 1993. P. 81–163.
2. *Baudin G., Lefrancois A., Bergues D. et al.* // Proc. 11th Intern. Sympos. on Detonation. Arlington, US: ONR_33300_5, 1998. P. 989.
3. *Kato Y., Murata K.* // EUROPYRO 2007 – 34th IPS. V. 2. Broune, France: AFPVRO, 2007. P. 957.
4. *Keicher T., Happ A.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1999. № 24. P. 140.
5. *Leiper G.A., Cooper J.* // Proc. 9th Intern. Sympos. on Detonation. V. 1. Portland, US: CNR-113291-7, 1989. P. 197.
6. *Leiper G.A., Cooper J.* // Proc. 10th Intern. Sympos. on Detonation. Boston: ONR 33395-12, 1993. P. 267.
7. Физика взрыва / Под ред. Орленко Л.П. V. 1. М.: Физматгиз, 2004.
8. *Ермолаев Б.С., Комиссаров П.В., Соколов Г.Н., Борисов А.А.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 9. С. 55.
9. *Pagnanini L.* Doctorate These. France: Poitiers University–LCD–ENSMA. 2008.
10. *Andersen W.H., Pesante R.E.* // Proc. 8th Symp. (Intern.) on Combustion. Baltimore, US: Williams Wilkins Co., 1961. P. 705.
11. *Price D., Clairmont A.R., Jr., Erkman J.O.* // Combust. and Flame. 1973. V. 20. Issue 3. P. 389.

12. *Ermolaev B.S., Khasainov B.A., Presles H.N.* // Proc. 34th Intern. Pyrotech. Seminar "EUROPYRO 2007". V. 1. Broune, France: AFPYRO, 2007. P. 323.
13. *Ермолаев Б.С., Сулимов А.А.* Конвективное горение и низкоскоростная детонация пористых энергетических материалов. М.: Торус Пресс, 2017.
14. *Комиссаров П.В., Соколов Г.Н., Ермолаев Б.С., Борисов А.А.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 6. С. 61.
15. *Комиссаров П.В., Сулимов А.А., Ермолаев Б.С. и др.* // Хим. физ. 2020. Т. 39. № 8. С. 21.
16. *Ермолаев Б.С., Шевченко А.А., Долгобородов А.Ю., Маклашова И.В.* // Хим. физ. 2019. Т. 38. № 2. С. 52.
17. *Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.И. и др.* Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.
18. *Имховик Н.А., Соловьев В.С.* // Вестн. МГТУ. Сер. "Машиностроение". 1994. № 3. С. 50.
19. *Khasainov B.A., Ermolaev B.S., Presles H.-N., Vidal P.* // Shock Waves. 1995. V. 6. P. 89.
20. *Зельдович Я.Б.* Теория детонации. М.: Изд. ТТЛ, 1955.
21. *Mader Ch.L.* Numerical modeling of detonations. Berkley—LA—London: Univ. California Press, 1979.
22. *Rice S.F., Foltz F.* // Combust. and Flame. 1991. V. 87. P. 109.

УДК 547.963.3

ИНДУЦИРОВАННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОФЛАВИНА В КОМПЛЕКСАХ С ДНК

© 2023 г. А. И. Полетаев*

*Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия*

**E-mail: aip45@mail.ru*

Поступила в редакцию 11.05.2022;
после доработки 17.06.2022;
принята в печать 20.06.2022

Профлавин (ПФ) – 2,6-диаминоакридин – является мутагеном и как один из красителей акридинового ряда способен образовывать комплексы с ДНК, что приводит как к появлению оптической активности в длинноволновой полосе поглощения красителя, так и к изменению оптической активности в УФ-области спектра, где наблюдается поглощение азотистых оснований ДНК. Экспериментальное исследование оптической активности в виде спектров кругового дихроизма (КД) показывает, что в видимой области спектра оптическая активность вызвана экситонным хромофор-хромофорным взаимодействием молекул красителя, образовавших комплекс с асимметричной спиральной молекулой ДНК. Появление дополнительного КД в УФ-области связано с экситонным взаимодействием коротковолновых оптических переходов молекул красителя с близкими по частотам УФ-переходами нуклеиновых оснований. Разложение спектров КД на компоненты позволяет выделить вклад от взаимодействия длинноволновых переходов красителя с коротковолновыми (УФ) переходами соседних хромофоров. В частности, обнаружен вклад от взаимодействия магнитного переходного момента хромофоров в высших колебательных состояниях с дипольными переходными моментами соседних хромофоров. Этот не описанный ранее эффект связан с нарушением плоскости симметрии ароматической системы красителя в высших колебательных состояниях, он отсутствует в области нулевой колебательной полосы. Построенная процедура разложения позволяет выделить из суммарных спектров КД вклады оптических взаимодействий, ранее описанных теоретически, что потенциально позволяет оценить геометрические параметры комплекса.

Ключевые слова: круговой дихроизм, индуцированная оптическая активность, мутагены, профлавин.

DOI: 10.31857/S0207401X23090091, **EDN:** AEJRYJ

ВВЕДЕНИЕ

Выбор объекта исследования в данной работе был в значительной мере продиктован тем, что акридиновый краситель профлавин (ПФ) – 2,6-диаминоакридин обладает легендарно известной биологической активностью (вызывает мутации со сдвигом рамки считывания [1]). Эта активность прямым образом связана с его способностью образовывать комплексы с двойной спиралью ДНК и послужила инструментом для доказательства триплетности генетического кода.

Изучение оптической активности биополимеров и их комплексов актуально по нескольким причинам: во-первых, хиральность биополимеров во многом определяет их структурирование и взаимодействия, в том числе с низкомолекулярными компонентами [2, 3]; во-вторых, хиральность биополимеров в значительной мере определяет характер упаковки генетического материала – хроматина, а также структуру белков и их

специфических комплексов с низкомолекулярными агентами [4]. Исследование оптической активности белково-нуклеиновых комплексов [3] позволило получить сведения о структуре хроматина высших организмов, однако характер укладки генетического материала прокариот [5, 6] еще не полностью ясен. Исследование оптической активности нуклеопротеидных комплексов у бактерий может наряду с другими методами внести вклад в получение структурной информации [6]. Проявление оптической активности в модельных системах минимальной сложности может способствовать установлению относительной важности нескольких причин появления оптической активности, что необходимо для получения структурной информации. Химическая структура профлавина отличается простотой: она содержит три ароматических кольца и две аминокислотные группы (рис. 1) и минимальна по сравнению со структу-

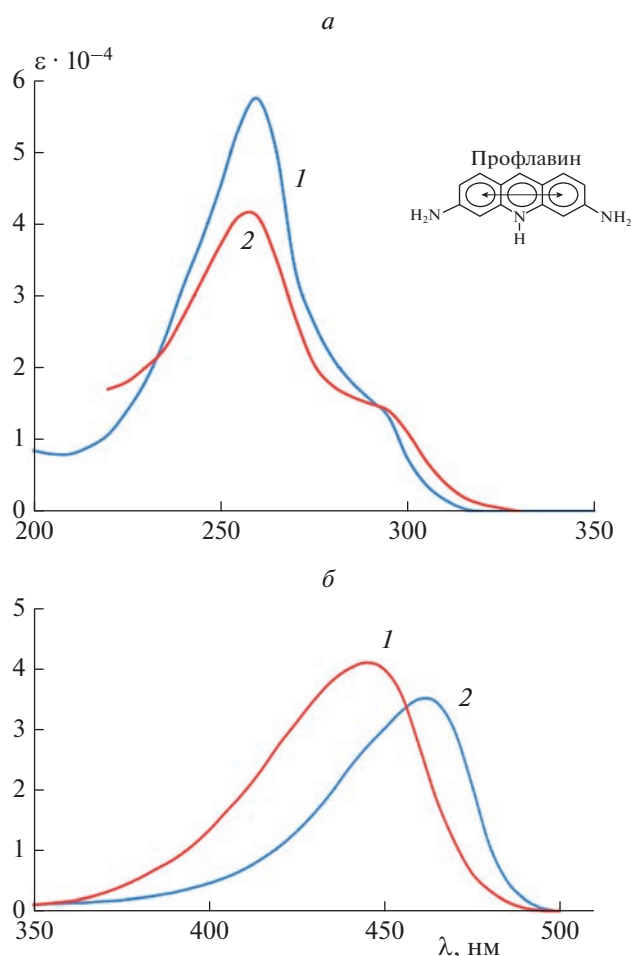


Рис. 1. Спектры поглощения ПФ в ультрафиолетовой (а) и видимой (б) областях спектра: кривые 1 – свободный краситель, кривые 2 – краситель в комплексе с ДНК. На вставке – структурная формула ПФ, стрелкой обозначено направление дипольного момента длинноволнового оптического перехода в молекуле ПФ.

рой других соединений, образующих биологически активные комплексы с ДНК.

Существуют две пространственные модели связывания ароматических красителей с ДНК: модель интеркалирования (прослаивания) молекул красителей между парами оснований ДНК [7, 8] и модель встраивания красителя в желоб двойной спирали ДНК [9]. Известны соединения, комплексы которых относятся как к первой, так и ко второй модели.

Спектры КД в высокой степени чувствительны к пространственной структуре как биополимеров [10], так и их комплексов [3]. Необходимо сразу отметить, что обратная задача – установление структуры биополимеров и их комплексов по спектрам КД – задача некорректная, поскольку одним и тем же параметрам спектров могут соответствовать вполне различные структуры. Данная

работа представляет собой попытку разработки подхода для решения обратной задачи через разделение суммарного эффекта на отдельные компоненты и привлечение теоретического моделирования наблюдаемых эффектов КД [11, 12].

Молекулы профлавины симметричны (группа симметрии C_{2v}) и в свободном виде не обладают оптической активностью. Образую комплексы с асимметричными полимерными молекулами-матрицами (ДНК или РНК) молекулы ПФ в области полос поглощения проявляют *индуцированную* оптическую активность в форме КД [3]. В соответствии с классическим рассмотрением величина оптической активности для оптического перехода $O \rightarrow a$ из основного состояния O в возбужденное состояние a определяется – силой вращения [11] – параметром

$$R_{Oa} = \text{Im}(\mu_{Oa} m_{Oa}), \quad (1)$$

мнимой частью скалярного произведения электрического дипольного момента перехода μ_{Oa} и магнитного момента перехода m_{Oa} .

Теоретические расчеты оптической активности макромолекул и их комплексов основаны на допущении Кирквуда [12, 13], заключающемся в том, что молекулярную систему можно разбить на части, между которыми нет перекрывания волновых функций, электрического обмена и переноса заряда при возбуждении. В рамках этого приближения с использованием теории возмущений были получены общие выражения, которые достаточно наглядно описывают различные источники возникновения оптической активности макромолекул [14]:

$$R = R^{(1)} + R^{(2)} + R^{(3)} + R^{(4)}; \quad (2)$$

здесь $R^{(1)}$ – вклад “собственной асимметрии” рассматриваемой группы (ее *хиральность*); $R^{(2)}$ – вклад от взаимодействий электрических моментов перехода с магнитными моментами перехода аналогичных групп, находящихся в асимметричном поле соседей; $R^{(3)}$ – вклад от взаимодействий электрических моментов перехода одного хромофора с магнитными моментами перехода другого хромофора; $R^{(4)}$ – корреляционное взаимодействие электрических дипольных моментов переходов различных хромофоров, расположенных поблизости друг от друга (существен для сильных полос поглощения).

Вклад $R^{(4)}$ – взаимодействие одинаковых электронных переходов в идентичных группах макромолекул рассматривается в рамках экситонного формализма [15, 16]. Такого рода анализ для полимеров был проведен в работах Тиноко с сотр. [17, 18], а для комплексов красителей с нуклеиновыми кислотами – в нашей работе [19]. В более поздней работе [20] индуцированная оптическая активность рассматривалась с использованием формализма, перенесенного из физики твердо-

го тела (экситон Френкеля), что, по-видимому, и определило малую точность теоретического описания. В цитированных работах не учитывались магнитные моменты переходов, а рассматривались исключительно электрические дипольные моменты переходов. Тем не менее спектроскопия кругового дихроизма как феноменологический метод оказалась весьма продуктивной при изучении конформационных переходов ДНК (В-форма $\rightarrow$ С-форма, В-форма $\rightarrow$ А-форма) [10], а позднее – и переходов В $\rightarrow$ Z [21].

В последние годы спектроскопия кругового дихроизма показала свою информативность при исследованиях наноразмерных структур, включающих ДНК и проявляющих плазмонный резонанс [22–24]. При этом необходимо отметить, что до сих пор остается без теоретической интерпретации происхождения кругового дихроизма комплексов ДНК с важными антибиотиками типа нетропсина и дистамицина [25]. По этой причине выяснение природы индуцированной оптической активности комплексов ДНК с различными низкомолекулярными соединениями не является завершенной задачей.

Целью настоящей работы было выявление условий, в которых проявляются компоненты $R^{(1)} - R^{(4)}$ индуцированной оптической активности, и оценка вклада магнитных моментов перехода в индуцированную активность красителя в комплексах с полинуклеотидными матрицами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения спектров КД проводили на дихрографе “Jobin-Yvon Mark III” (France). Спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрофотометре “Cary-118” (USA).

Спектры связанного красителя определяли с использованием специальных двухкамерных кювет “Hellma 238-QS” (Germany) с длиной оптического пути 2×4.36 мм. Концентрацию красителя определяли по спектрам свободного красителя, помещенного в одну из камер кюветы в канале образца. Во вторую камеру помещали раствор ДНК. Тот же раствор ДНК помещали в одну из камер кюветы, расположенной в канале сравнения спектрофотометра. Раствор ДНК брали с 50-кратным избытком. Спектры свободного красителя регистрировали перед смешиванием с ДНК. После смешивания красителя с ДНК в кювете образца регистрировали спектры поглощения комплексов ДНК с красителем. Такая дифференциальная схема позволяла получить спектры комплексов ПФ с ДНК как в видимой области спектра, так и в УФ-области – в области поглощения ДНК.

Профлавин производства фирмы “BDH” (England) использовали без дополнительной очистки; ДНК из тимуса телят производства фирмы

“Calbiochem” (USA) с содержанием белка $<1\%$ использовали после переосаждения с этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Образец двухцепочечной РНК (дцРНК) [16] также переосаждали с ЭДТА и растворяли в рабочем буфере, полагая молярный коэффициент экстинкции равным $\epsilon(260 \text{ нм}) = 6600$.

Молярный коэффициент экстинкции профлавина принимали равным $\epsilon(445 \text{ нм}) = 41\,000$, а для ДНК $\epsilon(260 \text{ нм}) = 6600$. Комплексы и ДНК растворяли в 0.01 М фосфатном буфере с pH = 6.1. Для исследования зависимости величины КД от ионной силы концентрацию NaCl устанавливали путем добавления солевого раствора с концентрацией 4.0 М.

Концентрационные зависимости амплитуды спектров КД получали при последовательном добавлении концентрированного раствора ПФ ([ПФ] = $4.9 \cdot 10^{-4}$ М) объемом по 20 мкл. Исходная концентрация ДНК соответствовала оптической плотности $A_{260} = 0.61$ опт. ед/см. Измерения спектров КД проводили в кювете с длиной оптического пути 2 см.

Зарегистрированные спектры КД переносились в таблицы программы Excel и обрабатывались средствами этого пакета.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены спектры поглощения ПФ как в свободном состоянии (кривые 1), так и в комплексе с ДНК (кривые 2). Длинноволновая часть спектров была измерена при большом соотношении ДНК/ПФ ($[P]/[ПФ] = 50$, где [P] – молярная концентрация фосфатов ДНК). Отметим, что в УФ-области спектра (230–300 нм) наблюдается уменьшение поглощения ПФ при образовании комплекса с ДНК. В видимой области спектра (350–500 нм) связывание с ДНК приводит к сдвигу спектров в длинноволновую сторону.

На рис. 2 приведены спектры КД комплексов тимусной ДНК с ПФ как в УФ-области (220–310 нм) – рис. 1а, так и в области длинноволновой полосы поглощения ПФ (400–500 нм) – рис. 1б. Серии спектров получали при добавлении равных объемов концентрированного раствора ПФ как описано выше (см. разд. “Методика эксперимента”). В обеих сериях спектров наблюдаются изобестические точки: при 258 нм в УФ- и при 451 нм в видимой областях. По мере увеличения концентрации ПФ в комплексе наблюдается рост амплитуд как положительной, так и отрицательной по знаку полос в спектре КД УФ-области. Такого типа эффект (две полосы разных знаков, разнесенные по длинам волн, и примерно одинаковой площади) называется *консервативным*. В длинноволновой части спектров КД амплитуда положительной полосы с максимумом

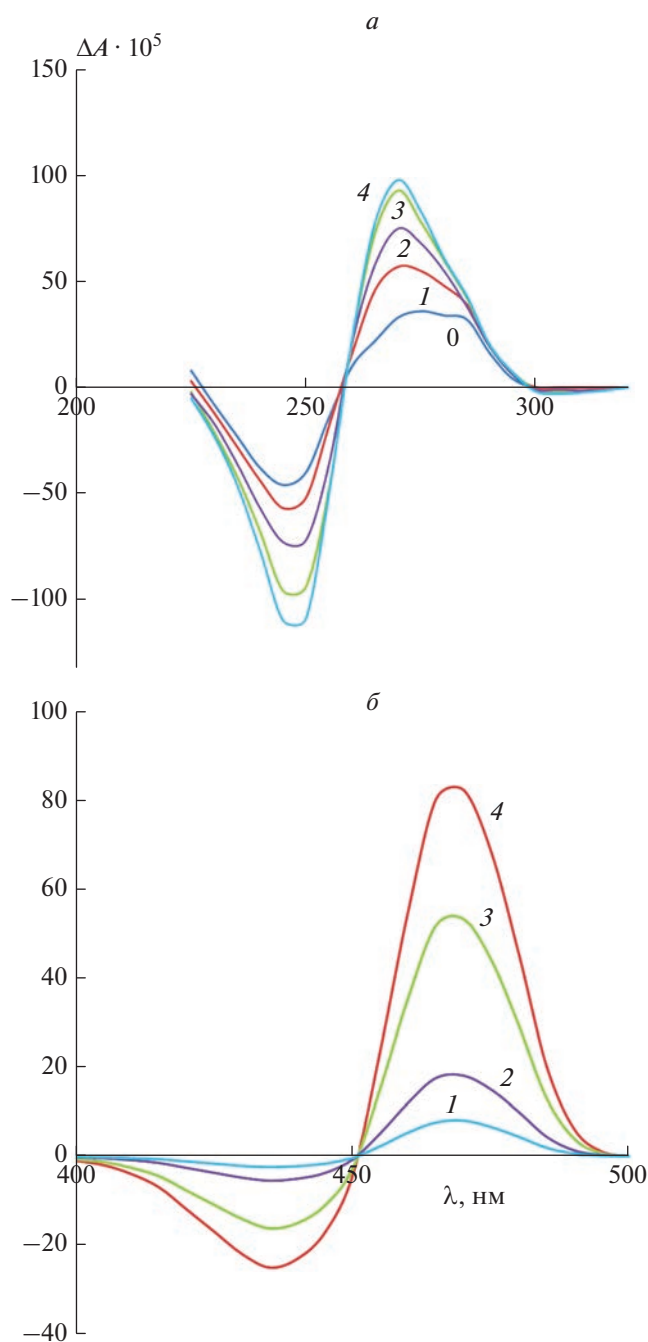


Рис. 2. Спектры КД комплексов ПФ с ДНК: *а* – УФ-область, *б* – видимая область; 0 – свободная ДНК. Концентрация фосфатов ДНК: $[P] = 9.2 \cdot 10^{-5}$ М. Концентрация $[PF]$: 1 – $4.9 \cdot 10^{-6}$ М, 2 – $8.16 \cdot 10^{-6}$ М, 3 – $1.3 \cdot 10^{-5}$ М, 4 – $1.63 \cdot 10^{-5}$ М. По ординате отложена величина кругового дихризма: $\Delta A = A_L - A_R$, где индексы “L” и “R” – лево- и правополяризованный свет.

при $\lambda = 468$ нм превосходит амплитуду отрицательной полосы, имеющей максимум в области $\lambda = 435$ нм, хотя качественно в спектрах КД просматривается вклад консервативного эффекта.

На рис. 2 приведены спектры выборочно, а детальные зависимости амплитуд КД от концентрации добавленного ПФ приведены на рис. 3. Даже при беглом взгляде на приведенные зависимости заметно, что прирост амплитуды КД, ΔA , в УФ-области (кривая 1) линейно зависит от концентрации добавленного красителя, в то время как в длинноволновой части спектра прирост амплитуды при 468 нм (кривая 2) отличен от линейного. Это различие будет обсуждаться далее. Также отметим, что уменьшение ΔA в области больших относительных концентраций красителя ($[PF]/[P] > 0.09$) связано с насыщением мест связывания ПФ на ДНК.

При регистрации спектров КД в длинноволновой области (400–500 нм) был отмечен небольшой по амплитуде сигнал при малых относительных концентрациях ПФ ($[PF]/[P] \sim 0.01$). В отдельной серии экспериментов были использованы высокие концентрации красителя – $[PF] \sim 10^{-5}$ М ($A_{460 \text{ нм}} \sim 0.4$) и ДНК – $[P] > 10^{-3}$ М при сохранении соотношения $[PF]/[P] \sim 0.01$. На рис. 4а приведены спектры КД комплексов ДНК–ПФ, полученные при разных ионных силах – концентрациях $[Na^+]$. На приведенных графиках амплитуда пересчитана в молярные единицы – $\Delta \epsilon$. Спектр 1 соответствует раствору с $[Na^+] = 10^{-2}$ М, а спектр 2 значительно более высокой концентрации соли – 1 М. Если при малой ионной силе амплитуда спектра КД лишь незначительно превышает уровень шумов измерения (спектр 1), то при высокой концентрации соли натрия (спектр 2) спектр КД измеряется с точностью, достаточной, чтобы констатировать его подобие по форме со спектром поглощения связанного с ДНК профлавином (рис. 1, спектр 2). Была исследована зависимость величины амплитуды КД от концентрации ионов Na^+ , точнее от ее логарифма – $p[Na^+]$ (рис. 4б). Нетрудно заметить, что изменение амплитуды КД происходит в области концентраций ионов натрия от 0.1 до 1 М. Этот диапазон соответствует конформационному переходу молекул ДНК из В-формы в С-форму [10].

Установление факта зависимости индуцированной оптической активности ПФ от конформации полимера-матрицы побудило исследовать спектры КД комплексов ПФ с рибополимером, который имеет конформацию А-формы в области спаривания оснований [10]. На рис. 5а представлен спектр КД (спектр 1) комплекса ПФ с дцРНК, которая, как известно, состоит из двуспиральных участков с конформацией типа А-формы [26]. Спектр КД комплекса дцРНК–ПФ в длинноволновой области по форме отличен от спектров КД комплексов ДНК–ПФ и представлен широкой полосой, имеющей положительную амплитуду. Существенного знакопеременного консервативного вклада в спектр КД не наблюдается. Это различие в характере спектров КД комплексов ДНК–

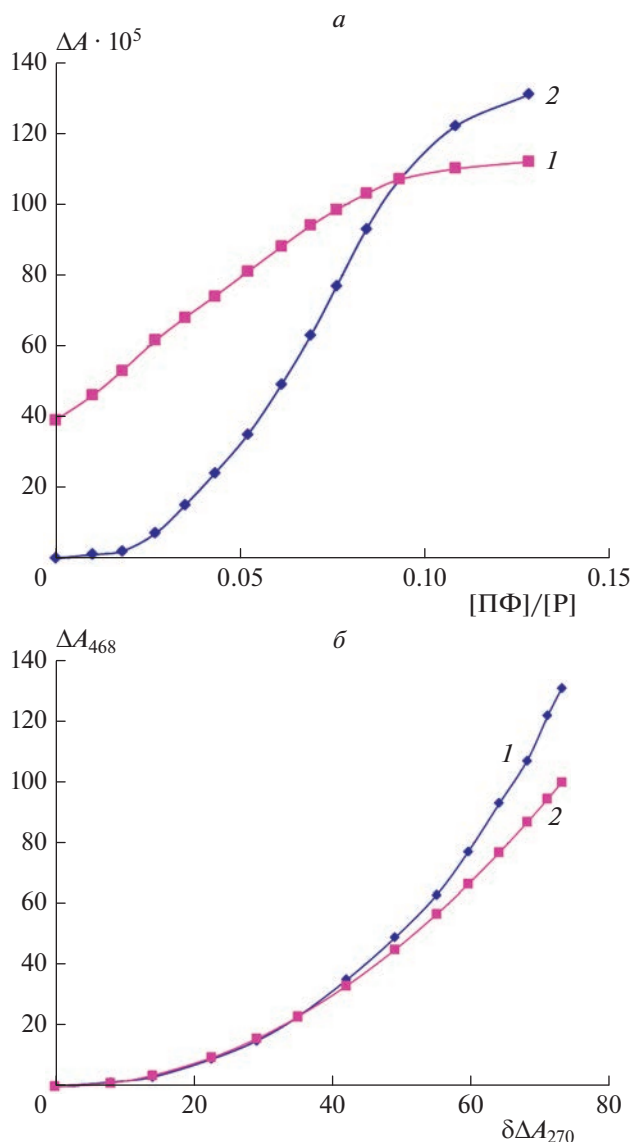


Рис. 3. *a* – Зависимость изменения амплитуды КД от относительной концентрации ПФ в комплексе ($[PF]/[P]$) при 270 нм (кривая 1) и 468 нм (кривая 2); *б* – зависимость величины амплитуды КД при 468 нм от прироста КД в УФ-области при 270 нм (кривая 1); кривая 2 – квадратичная аппроксимация начального участка кривой 1.

ПФ и РНК–ПФ свидетельствует о принципиальном влиянии конформации полимера-матрицы на характер индуцированной оптической активности красителя, связанного с матрицей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные на рис. 1*a* спектры показывают, что при образовании комплекса с ДНК спектр поглощения ПФ в УФ-области проявляет *гипохромный* эффект (уменьшение величины погло-

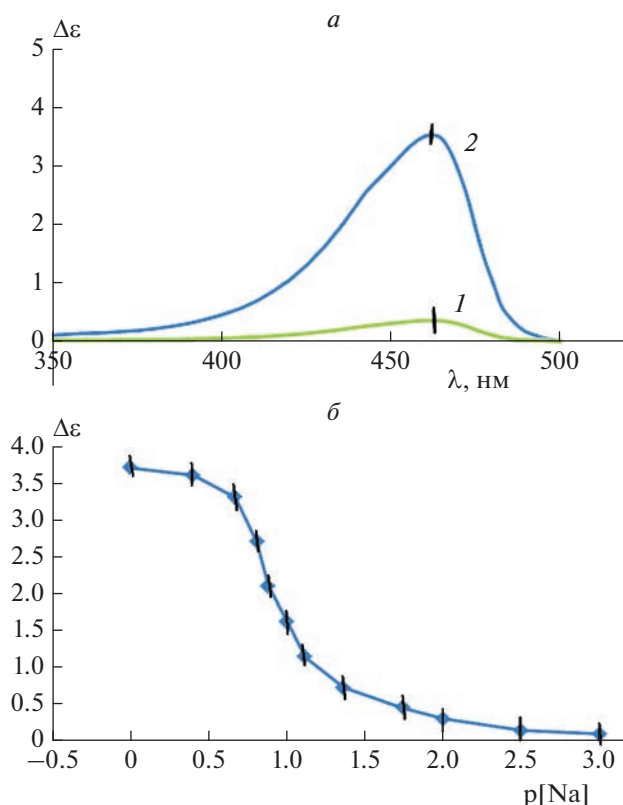


Рис. 4. Зависимость амплитуды спектров КД комплекса ДНК–ПФ ($[PF]/[P] \sim 0.012$) от ионной силы буфера: *a* – спектр 1 получен при концентрации $[Na^+] = 10^{-2}$ М, спектр 2 – при концентрации $[Na^+] = 1.0$ М; *б* – детальная зависимость амплитуды КД при 460 нм от логарифма концентрации Na^+ – $p[Na^+]$. По ординате приведены молярные величины КД, на спектрах и кривой обозначены величины ошибки измерения.

щения). Естественно интерпретировать этот факт как следствие контакта ароматических колец красителя с плоскостями оснований ДНК и взаимодействия электронных переходов красителя с переходами азотистых оснований ДНК. Аналогичное явление наблюдается и у других красителей, способных образовывать комплексы с ДНК и имеющих выраженную ароматическую систему в основе своей структуры [26]. Образование комплекса с ДНК проявляется и в длинноволновой части спектров ПФ (рис. 1) сдвигом максимума спектра в область более длинных волн (*батохромный* сдвиг), что есть следствие изменения локального окружения молекул красителя при переходе его из водного раствора в комплекс.

Приведенные на рис. 2 серии спектров КД в УФ- (рис. 2*a*) и видимой областях (рис. 2*б*), полученные путем последовательного увеличения концентрации ПФ, показывают различный характер зависимости амплитуды КД от концентрации ПФ. В УФ-области наблюдается близкий к ли-

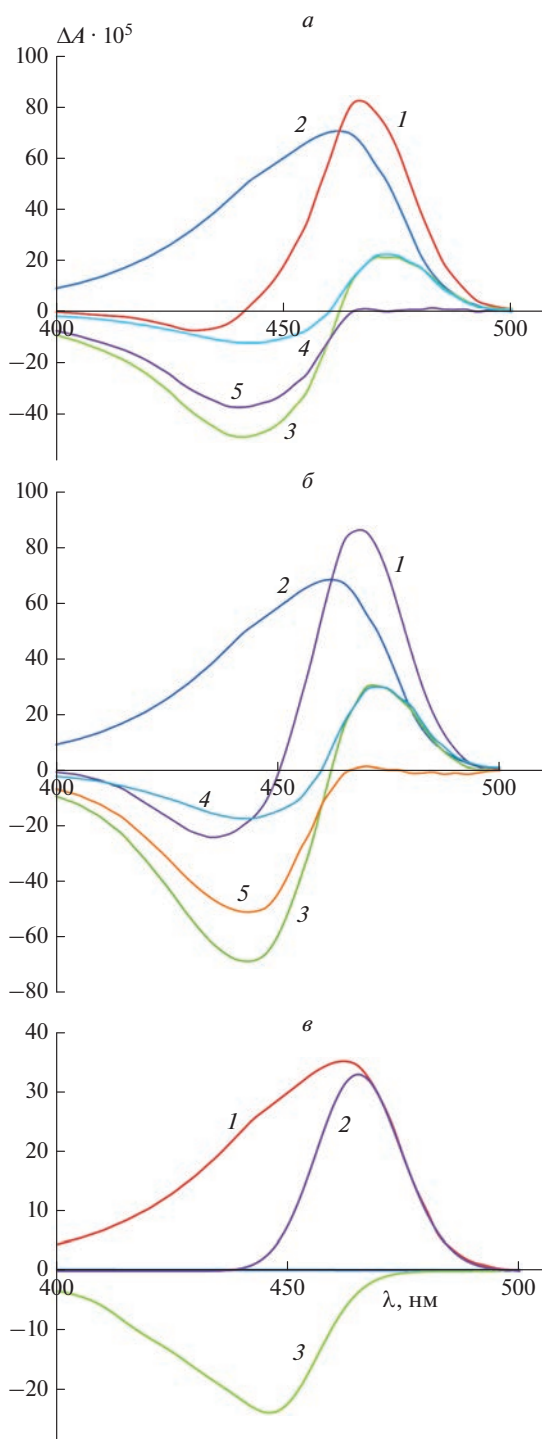


Рис. 5. Разложение на компоненты спектров КД комплексов дцРНК–ПФ ($[ПФ]/[Р] = 0.085$) – а и ДНК–ПФ – б (спектр 4 на рис. 2б): 1 – экспериментально измеренный спектр КД; 2 – неконсервативный вклад в спектр КД; 3 – разность спектра 1 и неконсервативного вклада (спектр 2); 4 – вклад расщепленной консервативной компоненты в спектр 3; 5 – разностный спектр 3 за вычетом консервативной компоненты 4. На рис. 5в приведен нормированный спектр поглощения ПФ в комплексе с ДНК (кривая 1); кривая 2 – полоса нулевой вибронной компоненты спектра 1, полученная аппроксимацией в шкале частот; кривая 3 – разность спектров 1 и 2, подобная по форме кривым 5 рис. 5а и 5б.

нейному росту амплитуды КД с увеличением относительной концентрации ПФ. Наблюдается максимум при 270 нм в положительной части и при 248 нм – в отрицательной. В серии спектров наблюдается изобестическая точка при 259 нм, что свидетельствует о наличии только одного типа спектрально различимого комплекса. В длинноволновой области концентрационная зависимость далека от линейности, но в серии спектров наблюдается изобестическая точка при 401 нм, что свидетельствует о наличии только одной спектроскопической формы комплекса.

На рис. 3а приведены подробные концентрационные зависимости амплитуд индуцированного КД в положительной части спектра при 270 нм (кривая 1) и в длинноволновой части спектра (468 нм). Линейный рост амплитуды в УФ-области свидетельствует о том, что данный эффект индуцируется за счет взаимодействия индивидуальных молекул красителя с асимметричной матрицей (ДНК). Естественно называть эффект такого типа *мономерным*. Природа его в данном проявлении связана с взаимодействием УФ-переходов в хромофорах красителя (см. рис. 1а) с различными УФ-переходами азотистых оснований ДНК [27]. Причина появления этого консервативного эффекта, не зависящего от относительной концентрации красителя на линейной молекуле ДНК (величина $[ПФ]/[Р]$), описывается, как уже отмечалось во Введении (вклад $R^{(4)}$), в рамках экситонного формализма [16]. Такого рода теоретическое описание для биополимеров было проведено в работах Тиноко с сотр. [17, 18], а для комплексов красителей с нуклеиновыми кислотами – в работе [19].

Поскольку амплитуда КД в УФ-части спектра линейно зависит от концентрации связанного с ДНК красителя, было естественным построить зависимость амплитуды длинноволновой полосы КД (468 нм) от величины амплитуды КД при 270 нм. Эта зависимость приведена на рис. 3б. По оси абсцисс отложен прирост амплитуды при 270 нм, а по оси ординат – амплитуда КД при 468 нм. Построенное отложение позволяет учесть эффект насыщения при больших величинах относительной концентрации красителя – $[ПФ]/[Р]$. Полученная кривая 1 по форме близка к параболе. Кривая 2 на рис. 3б представляет собой параболическую аппроксимацию начального участка зависимости. На начальном участке, до величины $[ПФ]/[Р] \sim 0.05$, рост хорошо соответствует квадратичной зависимости, что свидетельствует о *димерном* характере возникающего индуцированного эффекта КД [20]. Отклонение кривой роста амплитуды КД ΔA_{468} при величинах $[ПФ]/[Р] > 0.05$ от параболической зависимости может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, появлением не только “димеров” молекул красителя на соседних местах связывания, но и “тримеров” и других, более

высоких по числу молекул красителя, сочетаний. Во-вторых, отклонение ΔA_{468} от параболы может быть связано с изменением пространственной структуры самой ДНК, вызванным связыванием красителя при больших величинах $[PF]/[P]$.

Влияние конформации ДНК на величину индуцированного мономерного КД продемонстрировано в экспериментах, результаты которых приведены на рис. 4. Если при низкой ионной силе буферного раствора имеет конформацию В-формы, индуцированный мономерный эффект КД по величине мал и лишь немного превышает по амплитуде точность его регистрации (рис. 4а), то повышение ионной силы буфера вызывает его существенный рост. Рост индуцированной КД идет по концентрации $[Na]$ симбатно переходу ДНК в С-конформацию (рис. 4б) [10]. Следует отметить, что по форме спектра КД этот индуцированный эффект (рис. 4а, кривая 2) в высокой степени подобен спектру поглощения связанного ПФ (рис. 1б, спектр 2). По своей природе эффект этого типа естественно интерпретировать как $R^{(2)}$ — вклад от взаимодействий электрических моментов перехода хромофора с его магнитным моментом перехода, находящимся в асимметричном поле соседей (формула (2)). В данном случае переход ДНК из В-конформации [28] в С-конформацию [29] происходит с определенными изменениями геометрических параметров двойной спирали.

Существенная зависимость характера индуцированного КД от конформации полинуклеотидной матрицы хорошо иллюстрируется результатами, приведенными на рис. 5а. Длинноволновая часть спектра КД комплекса дцРНК–ПФ (рис. 5а, кривая 1) существенно отличается по своей форме от спектра ДНК–ПФ (рис. 5б, кривая 1). Спектр комплекса дцРНК–ПФ резко неконсервативен, т.е. представлен практически только полосой положительного знака и лишь малым эффектом КД в области меньших длин волн (410–440 нм). Поскольку основная часть эффекта КД в видимой области возникает в результате парных взаимодействий хромофоров красителя, располагающихся на ДНК на соседних местах связывания (рис. 3), он определяется вкладом $R^{(4)}$ в формуле (2). Для детального анализа различий в форме спектров КД комплексов ДНК–ПФ и дцРНК–ПФ было проведено разложение обоих спектров на консервативную и неконсервативную компоненты в соответствии с результатами теоретического описания этих эффектов, приведенного в работе [19]. Сразу отметим, что в упоминаемой работе рассматривались только взаимодействия дипольных моментов переходов соседних хромофоров на спиральной полимерной матрице.

Разложение спектров КД на составляющие компоненты

Для разложения из серии спектров КД комплекса ДНК–ПФ (рис. 5б) был выбран спектр, близкий по суммарной амплитуде к спектру КД комплекса дцРНК–ПФ (рис. 5а). В соответствии с результатами нашей работы (см. рисунок в [19]) неконсервативную компоненту спектра полагали совпадающей по форме со спектром поглощения — кривые 2 на рис. 5а и б. Спектры КД за вычетом неконсервативного вклада представлены на рис. 5 кривыми 3. Необходимо напомнить, что неконсервативный вклад в спектр КД возникает в результате взаимодействия длинноволновых и коротковолновых переходов в “димере” соседних хромофоров [3, 19]. Этот вклад пропорционален квадрату относительной концентрации $[PF]/[P]$ [3, 19].

Консервативный вклад в спектры КД от взаимодействия хромофоров ПФ в “димерах” полагали по форме соответствующим первой производной спектра поглощения [19]. Производная спектра поглощения равна нулю в максимуме спектра. Именно в этой точке спектра КД определяется амплитуда для нормирования величины неконсервативного вклада — амплитуда кривых 2 на рис. 5.

Результат вычитания (кривые 3 на рис. 5) не является консервативным: амплитуды положительных длинноволновых частей по площади существенно меньше, чем амплитуды и площади коротковолновых отрицательных компонент спектров. Этот факт был отмечен достаточно давно [3], но не нашел естественного объяснения. Вклады, соответствующие производной спектра поглощения связанного ПФ (рис. 5, кривые 4), нормировали по амплитуде длинноволновой части (465–490 нм) остаточных вкладов (рис. 5, кривые 3). Вычитание консервативных вкладов типа 4 дает остаточные вклады типа 5 (рис. 5а и б). Для спектров как комплекса ДНК–ПФ, так и дцРНК–ПФ эти “остаточные” спектры имеют отрицательную амплитуду и простираются в области 400–465 нм. Для комплексов ПФ с обоими типами полинуклеотидов вклады типа 5 весьма схожи по форме и имеют широкий отрицательный максимум при 440–450 нм. В области спектра 465–500 нм эти эффекты близки к нулю (с точностью до ошибки разложения). Естественно встает вопрос о природе этих вкладов (кривые 5 на рис. 5а и б).

Принципиально важно отметить, что близкие к нулевым амплитуды вкладов типа 5 располагаются в области колебательного подуровня $0 \rightarrow 0$ в спектре ПФ [30]. Была проведена аппроксимация длинноволновой части спектра поглощения связанного с ДНК профлавиона отдельной колебательной полосой гауссовой формы. Аппроксимацию проводили в частотной шкале:

$$A(\nu) = A_0 \exp\{-(\nu - \nu_0)^2 / \Delta\nu^2\}, \quad (3)$$

со следующими параметрами полосы: A_0 — амплитуда в максимуме полосы, ν_0 — частота в максимуме, $\Delta\nu$ — ширина полосы. Для разложения, приведенного на рис. 5в, $\nu_0 = 21500 \text{ см}^{-1}$, а $\Delta\nu = 600 \text{ см}^{-1}$. Эти параметры соответствуют кривой 2 рис. 5в. Кривая 3 на рис. 5в представляет собой разность спектра поглощения (кривая 1) и нулевой колебательной полосы (кривая 2). Сравнение кривой 3 рис. 5в с кривыми 5 рис. 5а и б демонстрирует достаточно высокое совпадение их по форме. Для выяснения природы этого совпадения обратимся к данным спектроскопии красителей.

Влияние колебательной структуры спектров красителей на форму спектров КД теоретически было рассмотрено в работах Франка-Каменецкого и Лукашина [31, 32]. Теоретическое рассмотрение учитывало три типа вкладов: 1) от асимметрии движения электронов при неподвижных ядрах атомов в молекуле; 2) от смещения равновесных положений атомов вдоль асимметричных нормальных координат в основном электронном состоянии; 3) от различной асимметрии молекул в основном и возбужденном состояниях. Вклады первых двух типов приводят к спектрам КД, подобным по форме спектрам поглощения. В работе [33] анализировалось влияние колебательной структуры оптических переходов на спектры поглощения и флуоресценции мономеров и ковалентно связанных димеров хромофоров красителей. Исследование спектров КД димерных красителей показывает [34], что в коротковолновой области расщепленная компонента спектров имеет неконсервативный характер и качественно подобна кривым 3 рис. 5. Этот факт остался без внимания и объяснения, но вполне соответствует приведенному выше анализу.

Имеющиеся теоретические описания [31, 32] не помогают объяснить природу остаточных вкладов типа 5 от взаимодействий хромофоров красителя, располагающихся на ДНК на соседних местах связывания. Для объяснения этого эффекта можно предположить механизм другого типа.

Логично было бы связать эти компоненты с вкладом $R^{(3)}$ в формуле (2), точнее, с нарушением плоской симметрии хромофоров красителя, находящихся в высших колебательных (фононных) состояниях: $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$ и т.д. Это нарушение симметрии должно вызывать изменение величины и ориентации магнитного момента перехода для этих колебательных подуровней. В результате в парах соседних хромофоров возникает дополнительная оптическая активность от вклада типа $R^{(3)}$ (формула (2)) — взаимодействий электрических моментов перехода одного хромофора с магнитными моментами перехода другого хромофора, находящегося на высшем колебательном подуровне. Уместно отметить, что ширина полосы колебательного безфононного подуровня $0 \rightarrow 0$, не участву-

ющего в формировании этого вклада, как раз соответствует зоне нулевой интенсивности кривых 5 рис. 5 — 465–490 нм. Ширина колебательного подуровня для акридиновых хромофоров в шкале частот имеет величину порядка $800\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ [35], что как раз охватывает зону нулевой интенсивности кривых 5 рис. 5. Колебания с указанной частотой должны проявляться в ИК-спектрах хромофоров. Действительно, ИК-полосы с частотами около 1000 см^{-1} характерны для колебаний боковых заместителей ароматических систем [36]. Колебания боковых групп должны нарушать симметрию плоских ароматических молекул и приводить к появлению магнитной и квадрупольной компонент переходного момента и, как следствие, к появлению дополнительного вклада $R^{(3)}$ (рис. 5, кривые 5) в суммарный эффект КД.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Индукционная оптическая активность молекул ПФ в комплексах с асимметричными полимерами (ДНК и дцРНК) возникает в результате различных взаимодействий: 1) взаимодействий электрических моментов оптических переходов с магнитными моментами перехода аналогичных групп, находящихся в асимметричном поле полинуклеотидов; 2) взаимодействий электрических дипольных моментов переходов различных хромофоров, расположенных поблизости друг от друга; 3) взаимодействий электрических моментов перехода одного хромофора с магнитными моментами перехода соседних хромофоров. Вклады второго и третьего типов зависят от измеряемых спектральных характеристик связанных хромофоров и геометрических параметров комплексов, что позволяет провести параметризацию теоретических выражений в явном виде.

В следующих публикациях планируется продемонстрировать результаты количественного анализа этих взаимодействий, позволяющего оценить геометрические характеристики комплексов некоторых биологически активных соединений с ДНК. Описанная выше процедура разложения спектров КД является основой этого анализа.

Логично сделать вывод, что комплексы профлавины с ДНК и дцРНК являются достаточно простой (если не минимальной) моделью, в которой проявляются различные типы эффектов индуцированной оптической активности.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № 122 040 400 089-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crick F.H., Barnett L., Brenner S. et al. // Nature. 1961. V. 192. P. 1227; <https://doi.org/10.1038/1921227a0>

2. *Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 54;
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19040113>
3. *Полетаев А.И.* // Итоги науки и техники. Сер. “Молекулярная биология”. Т. 8. Ч. II. М.: ВИНТИ, 1976. С. 180.
4. *Пронкин П.Г., Татиколов А.С.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 3;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2102014X>
5. *Терешкин Э.В., Терешкина К.Б., Коваленко В.В. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 8. № 10. С. 48;
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19100091>
6. *Крупянский Ю.Ф.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 60;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21030079>
7. *Lerman L.S.* // J. Mol. Biol. 1961. V. 3. P. 18.
8. *Lerman L.S.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1963. V. 49. P. 94.
9. *Гурский Г.В.* // Биофизика. 1966. V. 11. P. 737.
10. *Ivanov V.I., Minchenkova L.E., Scholkina A.K. et al.* // Biopolymers. 1973. V. 12. P. 89;
<https://doi.org/10.1002/bip.1973.360120109>
11. *Rosenfeld L.* // Z. Physik. 1928. V. 52. P. 161.
12. *Снатске Г.* // Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии. М.: Мир, 1970. С. 45.
13. *Kirkwood J.G.* // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 479;
<https://doi.org/10.1063/1.1750060>
14. *Tinoco I.* // Adv. Chem. Phys. 1962. V. 4. P. 113.
15. *Moffitt W.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 467.
16. *Woody R.W., Tinoco I.* // Ibid. 1967. V. 46. P. 4927;
<https://doi.org/10.1063/1.1840658>
17. *Tinoco I.* // Rad. Res. 1963. V. 20. P. 133.
18. *Johnson W.C., Tinoco I.* // Biopolymers. 1969. V. 7. P. 727;
<https://doi.org/10.1002/bip.1969.360080603>
19. *Макаров В.Л., Полетаев А.И., Волькенштейн М.В.* // Молекуляр. биология. 1977. Т. 11. С. 238.
20. *Kamiya M.* // Biochim. Biophys. Acta. 1979. V. 562. P. 70;
[https://doi.org/10.1016/0005-2787\(79\)90127-8](https://doi.org/10.1016/0005-2787(79)90127-8)
21. *Kypr J., Kejnovska I., Renciuik D. et al.* // Nucleic Acids Res. 2009. V. 37. P. 1713;
<https://doi.org/10.1093/nar/gkp026>
22. *Schreibe R., Luong N., Fan Z. et al.* // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 2948;
<https://doi.org/10.1038/ncomms3948>
23. *Wang X., Tang Z.* // Small. 2017. V. 13. P. 1601115;
<https://doi.org/10.1002/sml.201601115>
24. *Shin S.W., Yuk J.S., Chun S.H. et al.* // Nano Conver. 2020. V. 7. P. 2;
<https://doi.org/10.1186/s40580-019-0211-4>
25. *Zimmer Ch., Wahnert U.* // Prog. Biophys. Molec. Biol. 1986. V. 47. P. 31;
[https://doi.org/10.1016/0079-6107\(86\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6107(86)90005-2)
26. *Макаров В.Л., Полетаев А.И., Свешников П.Г. и др.* // Молекуляр. биология. 1979. Т. 13. С. 450.
27. *Moore D.S., Wagner N.T.* // Biopolymers. 1973. V. 12. № 1. P. 201;
<https://doi.org/10.1002/BIP.1974.360130512>
28. *Langridge R., Marvin D.F., Seeds W.E. et al.* // J. Mol. Biol. 1960. V. 2. P. 38;
[https://doi.org/10.1016/S0022-2836\(60\)80005-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2836(60)80005-8)
29. *Fuller W., Wilkins M.H.F., Wilson Y.R. et al.* // Ibid. 1965. V. 12. P. 60;
[https://doi.org/10.1016/s0022-2836\(65\)80282-0](https://doi.org/10.1016/s0022-2836(65)80282-0)
30. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений Л.: Наука, 1967.
31. *Франк-Каменецкий М.Д., Лукашин А.В.* // Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 30. С. 481.
32. *Иванов А.А., Пурецкий А.А., Лукашин А.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 14. С. 419.
33. *Иванов А.А., Пурецкий А.А., Лукашин А.В. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 32. С. 481.
34. *Пермогоров В.И.* // Молекуляр. биология. 1973. Т. 7. С. 20.
35. *Dalgleish D.G., Fujita H., Peacocke A.R.* // Biopolim-ers. 1969. V. 8. P. 623;
<https://doi.org/10.1002/BIP.1969.360080506>
36. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, 2006.

ВОЗДЕЙСТВИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТУРБУЛЕНТНОСТИ И ЧИСЛА РЕЙНОЛЬДСА НА ФОРМИРОВАНИЕ ТУРБУЛЕНТНОГО ПРОЦЕССА.

1. КОЭФФИЦИЕНТ ХАОТИЧНОСТИ

© 2023 г. И. В. Лебедь*

Институт прикладной механики Российской академии наук, Москва, Россия

**E-mail: lebed-ivl@yandex.ru*

Поступила в редакцию 30.08.2022;

после доработки 06.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

Уравнения многомоментной гидродинамики, дополненные стохастическими составляющими, используются для изучения хаотического искажения регулярного течения в следе за сферой. Исследуется взаимное влияние на этот процесс числа Рейнольдса и интенсивности малых неупорядоченных возмущений в набегающем потоке, характеризуемой коэффициентом турбулентности. Расчеты показали, что турбулентная картина течения образуется за счет непомерного роста неупорядоченных возмущений в неустойчивой зоне закручивания в ближнем следе за сферой. Переход от ламинарного движения к турбулентному обладает значительной протяженностью на шкале числа Рейнольдса. Коэффициент турбулентности является ключевым фактором, влияющим на формирование турбулентной картины течения. Низкие значения коэффициента турбулентности способны заблокировать возникновение турбулентности даже при сколь угодно высоких значениях числа Рейнольдса. Напротив, высокие значения коэффициента турбулентности способны инициировать турбулентность даже при невысоких значениях числа Рейнольдса. Интерпретация степени развития турбулентности проводится в терминах коэффициентов хаотичности, зависящих от числа Рейнольдса и коэффициента турбулентности. Ранее сформулированное представление о природе турбулентности нашло свое подтверждение. Регулярная составляющая турбулентности образуется в результате неустойчивого движения когерентных структур. Непомерно разрастающиеся неупорядоченные возмущения образуют хаотическую составляющую турбулентности.

Ключевые слова: многомоментная гидродинамика, коэффициент турбулентности, хаотическое искажение.

DOI: 10.31857/S0207401X23090054, **EDN:** TJIPYI

ВВЕДЕНИЕ

Поиск возможности интерпретации турбулентности берет свое начало во времена создания уравнений классической гидродинамики. Усредненные по Рейнольдсу уравнения Навье–Стокса (Reynolds Averaged Navier-Stokes (RANS)), отображающие полуэмпирический детерминистический подход к расчету турбулентности, выведены в те же далекие времена. Эти уравнения и их современная модификация в виде моделирования крупных вихрей (Large Eddy Simulation (LES)) решаются вплоть до настоящего времени, несмотря на значительные количественные и качественные расхождения с данными эксперимента [1, 2]. В каждом конкретном случае необходимым условием корректности приближенных полуэмпирических методов является совпадение результатов RANS- и LES-расчетов с результатами прямого численного интегрирования уравнений Навье–Стокса. Прямое численное интегрирование — наи-

более точный способ моделирования наблюдаемых явлений, простых и сложных. Расхождение результатов прямого численного интегрирования уравнений Навье–Стокса с экспериментом делает совершенно бессмысленными попытки воспроизвести этот эксперимент в рамках приближенных методов RANS и LES.

Простейшая задача гидродинамики, задача обтекания твердой сферы, является хорошим объектом для проверки корректности различных уравнений гидродинамики и различных методов их решения при умеренно высоких и высоких значениях числа Рейнольдса Re . Прямое численное интегрирование уравнений Навье–Стокса позволяет успешно воспроизвести все устойчивые регулярные течения вокруг сферы, однако оно не в состоянии воспроизвести ни одного из наблюдаемых неустойчивых регулярных режимов. Расчеты показали, что поведение решений

уравнений Навье–Стокса строго следует сценарию Ландау–Хопфа [3].

Уравнения многомоментной гидродинамики позволяют сделать следующий шаг на пути продвижения по шкале Рейнольдса. Решения уравнений многомоментной гидродинамики удовлетворительно воспроизводят наблюдаемые неустойчивые регулярные течения, последовательно возникающие после того, как основное течение теряет свою устойчивость (периодические пульсации зоны закручивания и два режима вихревого испускания) [4].

Сравнение результатов прямого численного интегрирования уравнений Навье–Стокса и уравнений многомоментной гидродинамики с наблюдаемой турбулентностью в задаче обтекания сферы привело к следующему выводу. Детерминистические решения этих уравнений совершенно безперспективны для интерпретации хаотического турбулентного режима [5]. Этот вывод и есть причина интереса к исследованию влияния стохастических факторов на возникновение и развитие турбулентности.

В результате многолетних наблюдений за различными турбулентными процессами установлено, что турбулентные картины течения изобилуют наличием крупных вихрей (когерентных структур) [6]. Эти картины течения породили представление о том, что движение огромного количества регулярных когерентных структур следует отождествлять с турбулентностью [7]. Решения детерминистических уравнений классической гидродинамики позволяют успешно справиться с воспроизведением устойчивого движения регулярных когерентных структур, а решения уравнений многомоментной гидродинамики — с воспроизведением неустойчивого движения. Способность решений детерминистических уравнений к воспроизведению движения регулярных когерентных структур позволяет надеяться на способность решений этих уравнений к воспроизведению турбулентности. Несостоятельность детерминистических уравнений (уравнений классической и многомоментной гидродинамики), проявляющаяся при попытке воспроизведения турбулентности в простейшей задаче гидродинамики, задаче обтекания сферы, развеивает эту надежду.

В работах [5, 8, 9] предложено искать возможность приведения детерминистических уравнений к пригодному для интерпретации турбулентности виду на пути включения в эти уравнения стохастических составляющих, поэтому эти уравнения дополняются стохастическими членами. Статистические характеристики стохастических составляющих коррелируют с характеристиками неупорядоченных возмущений, возникающих в набегающем на неподвижную сферу потоке за счет внешнего воздействия. Исследование показало,

что при определенных условиях интенсивность неупорядоченных возмущений резко возрастает. Резкий рост создает хаотическую картину течения в следе за сферой [5, 8, 9]. Сценарий возникновения и развития турбулентности, которому следует поведение решений уравнений многомоментной гидродинамики, дополненных стохастическими составляющими, качественно отличается от классического сценария Ландау–Хопфа.

Данные экспериментов, выполненных при умеренно высоком отклонении состояния среды от состояния статистического равновесия, показывают, что интенсивность возмущений набегающего потока, характеризуемая коэффициентом турбулентности, является одним из ключевых факторов, влияющих на формирование турбулентной картины течения в следе за сферой. Напротив, результаты линейного анализа и прямого численного интегрирования уравнений Навье–Стокса показывают, что коэффициент турбулентности не оказывает заметного воздействия на переход от ламинарной картины течения к турбулентной. Существенное влияние интенсивности возмущений набегающего потока на формирование турбулентной картины течения обнаружено при интегрировании детерминистических уравнений многомоментной гидродинамики, дополненных стохастическими составляющими [5, 8, 9].

С давних времен известно, что число Re является показателем перехода от ламинарной картины течения к турбулентной. Число Рейнольдса характеризует степень отклонения состояния среды от состояния статистического равновесия. Данные экспериментов показывают, что переход ламинарного движения в турбулентное начинается после достижения некоторого критического значения Re . Более того, критическое значение числа Рейнольдса очень сильно зависит от интенсивности возмущений набегающего потока. В свою очередь, наблюдаемое воздействие коэффициента турбулентности на формирование турбулентной картины течения очень сильно зависит от числа Re . Таким образом, при интерпретации возникновения и дальнейшего развития турбулентности необходимо учитывать взаимное влияние этих двух факторов. Проблема взаимного влияния ключевых факторов осталась за рамками исследований [5, 8, 9]. Эта проблема решается в настоящем исследовании. Изучается зависимость степени воздействия коэффициента турбулентности на формирование турбулентной картины течения от числа Рейнольдса. Исследование осуществляется посредством численного интегрирования детерминистических уравнений многомоментной гидродинамики, дополненных стохастическими составляющими.

В разд. 1 кратко описан способ введения стохастических составляющих, ответственных за не-

упорядоченные возмущения, в детерминистические уравнения многомоментной гидродинамики. Представлены результаты численного исследования взаимного влияния коэффициента турбулентности и числа Рейнольдса на переход от ламинарного неустойчивого течения вокруг сферы к турбулентному. В разд. 2 проводится сравнение результатов расчетов, выполненных в рамках существующих подходов, с данными эксперимента.

1. ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТУРБУЛЕНТНОСТИ В НЕУСТОЙЧИВОМ РЕЖИМЕ ОБТЕКАНИЯ

Уравнения многомоментной гидродинамики [10, 11] используются для воспроизведения регулярных режимов обтекания сферы. Спектральный метод решения уравнений многомоментной гидродинамики приводит к замкнутой нелинейной системе, состоящей из n дифференциальных уравнений 1-го порядка для безразмерных коэффициентов $\hat{C}_i(t)$, которые зависят от времени t [12]:

$$\frac{\partial \hat{C}_i}{\partial t} = F_i(\hat{C}_1, \dots, \hat{C}_n), \quad i = 1, \dots, n. \quad (1)$$

Решение $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, нелинейной системы (1), состоящей из 20 уравнений, описывает первый неустойчивый режим: периодические пульсации зоны закручивания в следе за сферой — $\mathbf{V}_0^{exp}(t, \mathbf{x})$. Здесь $\hat{C}_i^{(0)}$ есть стационарная составляющая этого решения, $\delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$ — регулярная флуктуация стационарного решения $\hat{C}_i^{(0)}$. Решение $\hat{C}_i^{(0)}(t)$, $i = 1, \dots, 20$, дает возможность рассчитать распределения всех гидродинамических величин. Коэффициент $\hat{C}_{20}^{(0)}(t)$ несет ответственность за осесимметричное распределение скорости течения [12].

В работе [5] детерминистические уравнения для регулярных коэффициентов $\hat{C}_i(t)$ дополнены членами, ответственными за эволюцию стохастических отклонений. Стохастические отклонения отождествлены с неупорядоченными возмущениями, появляющимися в каждой точке $\mathbf{x} = \mathbf{x}(x, y, z)$ среды за счет внешнего воздействия. Неупорядоченные возмущения возникают в экспериментальных установках, на промышленных предприятиях, в окружающей среде. Само оборудование промышленных и экспериментальных установок неизбежно вносит неупорядоченные возмущения. Неупорядоченные возмущения могут содержаться в резервуарах со средой, создающих течение в установке. Они могут быть внесены искусственно по воле экспериментатора. Шероховатость поверхности сферы также является источником неупорядоченных возмущений [3].

Флуктуация детерминистического коэффициента $\hat{C}_{20}^{(0)}$ представлена в виде линейной комбинации двух независимых составляющих:

$$\begin{aligned} \hat{C}_{20,i}^{(0)}(t, \mathbf{x}) &= \hat{C}_{20}^{(0)}(t) + \delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x}), \\ \delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x}) &= \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t) + \delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x}). \end{aligned} \quad (2)$$

В этом уравнении $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$ является неупорядоченным возмущением стационарного решения $\hat{C}_{20}^{(0)}$, отвечающим i -компоненте скорости течения, $i = x, y, z$. Неупорядоченное возмущение $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$ отвечает модулю скорости течения.

Стохастические отклонения $\delta \hat{C}_i^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$ остальных детерминистических коэффициентов $\hat{C}_i^{(0)}$, $i = 1, \dots, 19$, ищутся по аналогии со стохастическим отклонением коэффициента $\hat{C}_{20}^{(0)}$. Подстановка выражений для гидродинамических величин, учитывающих вклад неупорядоченных возмущений, в уравнение сохранения импульса (см. [13, Гл. 5]) приводит к линейному дифференциальному уравнению для коэффициентов $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$ и $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$ [5].

Интенсивность неупорядоченных возмущений набегающего потока характеризуется коэффициентом турбулентности $\bar{K}_d$. Коэффициент есть отношение характерной, средней во времени и в пространстве, величины модуля неупорядоченного возмущения скорости набегающего потока, $\Delta \bar{U}_0^{(d)}$, к самой скорости течения перед сферой, U_0 : $\bar{K}_d = \Delta \bar{U}_0^{(d)} / U_0 \ll 1$. В следе за сферой неупорядоченные возмущения скорости течения $\Delta \bar{U}_0^{(d)}$ могут быть проинтерпретированы посредством введения модуля неупорядоченного возмущения коэффициента $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)}$: $\Delta \bar{U}_0^{(d)} = U_0 \operatorname{Re} \delta \hat{C}_{20}^{d(0)}$ и $\bar{K}_d = \operatorname{Re} \delta \hat{C}_{20}^{d(0)}$ [5].

Численное решение уравнения сохранения импульса позволяет провести исследование поведения во времени неупорядоченных возмущений $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$ в разных точках $\mathbf{x}$ неустойчивой зоны закручивания, т.е. при $\operatorname{Re} \geq \operatorname{Re}_0^*$ (в расчете используется критическое значение числа Рейнольдса $\operatorname{Re}_0^* = 129.1$). При расчете пространство в следе за сферой разделяется на элементарные ячейки с характерным линейным размером $\delta l \ll a$. Подробности расчета приведены в работе [5].

На рис. 1 представлены картины течения в неустойчивой зоне закручивания, прочерченные материальными линиями. Рисунок 1а дает рассчитанную для $\bar{K}_d = 0.03\%$ при $\operatorname{Re} = 300$ картину течения, которая крайне слабо отличается от ре-

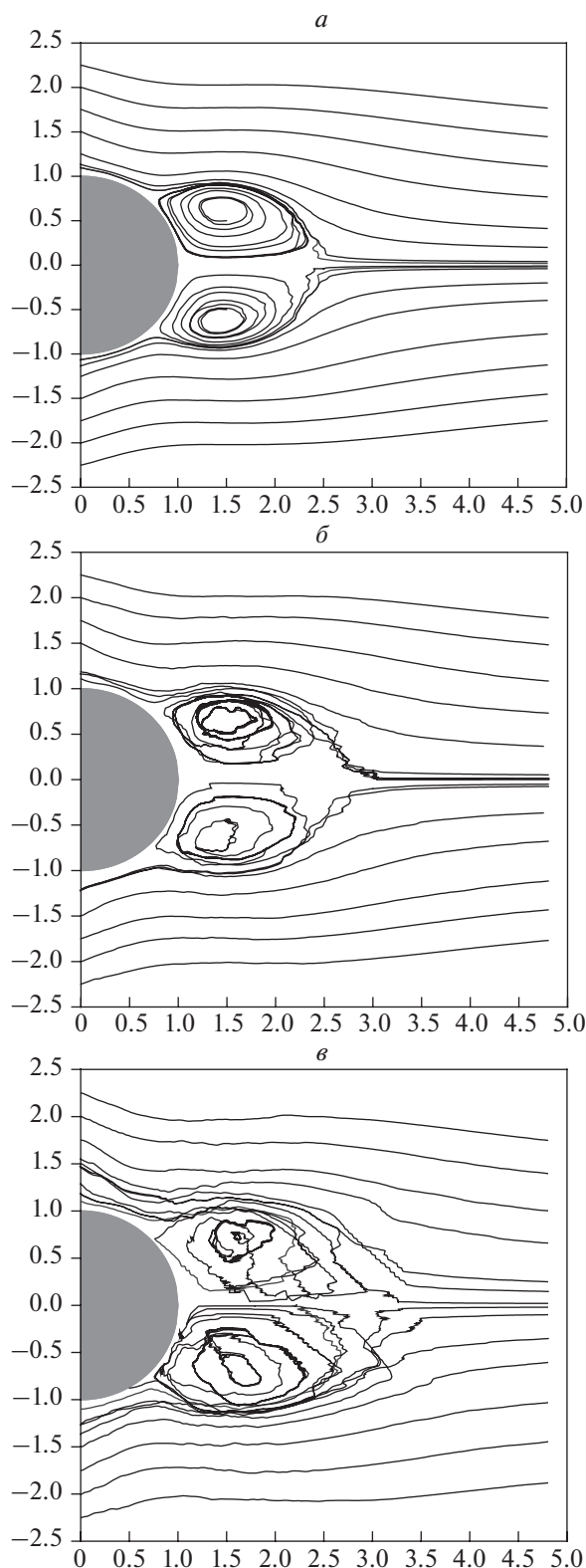


Рис. 1. Воздействие неупорядоченных возмущений на картину течения в ближнем следе за сферой: *а* – $Re = 300$, $\bar{K}_d = 0.03\%$; *б* – $Re = 400$, $\bar{K}_d = 0.4\%$; *в* – $Re = 500$, $\bar{K}_d = 2\%$.

гулярной картины. Назовем такое искажение слабо выраженным. Нарастание искажения регулярной картины течения имеет место при повышении $\bar{K}_d$ и Re . Назовем искажение регулярной картины течения в ближнем следе за сферой, представленное на рис. 1б для $\bar{K}_d = 0.4\%$ при $Re = 400$, заметным искажением. На рис. 1в представлено искажение регулярной картины течения, рассчитанное для $\bar{K}_d = 2\%$ при $Re = 500$. Назовем такое искажение сильно выраженным. Сильно выраженное искажение создает ярко выраженную турбулентную картину течения. Дальнейшее увеличение значений $\bar{K}_d$ и Re ведет систему в направлении развитой турбулентности.

Расчеты показали, что характерная величина модуля локального неупорядоченного возмущения скорости течения в следе за сферой, $\Delta U_0^{(d)}$, несет ответственность за искажение регулярной картины течения, $\Delta U_0^{(d)} = U_0 Re \delta \hat{C}_{20}^{d(0)}$ [5]. В соответствии с уравнением (1) неупорядоченное возмущение $\delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}$ накладывается на регулярную флуктуацию $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$. Таким образом, интерпретация искажения регулярной картины течения будет проведена в терминах абсолютной величины расхождения суммарного вклада регулярных флуктуаций и неупорядоченных возмущений $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$ в разных ячейках следа за сферой, т.е. при разных $\mathbf{x}$. Поэтому коэффициент $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$ становится тем фактором, который будет характеризовать переход ламинарного движения в турбулентное. Представим коэффициент $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$ в виде

$$\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x}) = \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t = 0) + \Delta \delta \hat{C}_{20,i(n)}^{rd(0)}(t). \quad (3)$$

В этом уравнении номер ячейки n определяет ее место в пространстве: $n = n(\mathbf{x})$; $\Delta \delta \hat{C}_{20,i(n)}^{rd(0)}(t)$ есть отклонение коэффициента $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$ от некоторого среднего для всех точек $\mathbf{x}$ значения, отождествляемого с регулярной флуктуацией $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$ в момент времени $t = 0$.

Выберем среднее квадратичное отклонение

$$\left\{ \left\langle \left(\Delta \delta \hat{C}_{20,i(n)}^{rd(0)}(t) \right)^2 \right\rangle \right\}^{1/2}$$

в качестве меры интенсивности расхождения коэффициентов $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$ в разных точках $\mathbf{x}$. Просуммируем квадрат отклонения по всем ячейкам следа за сферой:

$$\left\langle \left(\Delta \delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t) \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\Delta \delta \hat{C}_{20,i(n)}^{rd(0)}(t) \right)^2. \quad (4)$$

В уравнении (4) N задает количество ячеек в следе за сферой. Тогда отношение

$$Q_{rd}^{(1)} = \frac{\left\langle \left(\Delta \delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t) \right)^2 \right\rangle^{1/2}}{\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t=0)} \quad (5)$$

станет относительным средним квадратичным отклонением от среднего значения $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t=0)$.

Наряду с коэффициентом хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$ определим коэффициент хаотичности

$$Q_{rd}^{(2)} = \text{Re} \left\langle \left(\Delta \delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t) \right)^2 \right\rangle^{1/2}, \quad (6)$$

который отождествляется с абсолютным средним квадратичным отклонением от среднего значения $\delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t=0)$.

На рис. 2а и рис. 3а представлена зависимость соответственно коэффициентов хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$ (уравнение (5)) и $Q_{rd}^{(2)}$ (уравнение (6)) от коэффициента турбулентности $\bar{K}_d$ при фиксированном значении числа Re. Расчеты показали, что увеличение интенсивности неупорядоченных возмущений в набегающем потоке (увеличение $\bar{K}_d$) сопровождается ростом как коэффициента $Q_{rd}^{(1)}$, так и $Q_{rd}^{(2)}$. Более высокое значение Re при фиксированном значении $\bar{K}_d$ обеспечивает более высокое значение как коэффициента $Q_{rd}^{(1)}$, так и $Q_{rd}^{(2)}$. На рис. 2б и рис. 3б представлены зависимости соответственно коэффициентов хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ от числа Re при фиксированном значении $\bar{K}_d$. Расчеты показали, что увеличение Re сопровождается ростом как коэффициента $Q_{rd}^{(1)}$, так и $Q_{rd}^{(2)}$. Более высокое значение $\bar{K}_d$ при фиксированном значении Re обеспечивает более высокие значения коэффициентов $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$.

Рост величины коэффициентов хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ сопровождается нарастанием искажения регулярной картины течения. Расчеты показали, что заметные искажения регулярной картины течения имеют место при значениях коэффициента хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$, превышающих 20%. Заметные искажения проявляются при значениях коэффициента хаотичности $Q_{rd}^{(2)}$, превышающих 10%. Сильное искажение регулярной картины течения, создающее ярко выраженную турбулентную картину, имеют место при значениях коэффициента хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$, превышающих 100%. Сильные искажения проявляются при значениях

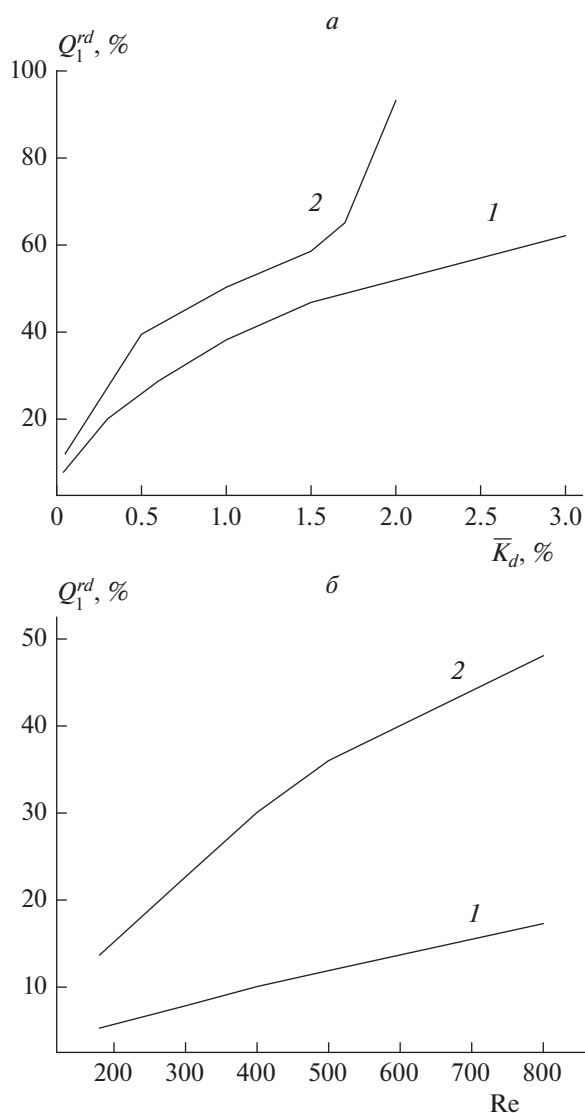


Рис. 2. Поведение коэффициента хаотичности Q_1^{rd} : а – зависимость Q_1^{rd} от $\bar{K}_d$, кривая 1 рассчитана при Re = 300, кривая 2 – при Re = 500; б – зависимость Q_1^{rd} от Re, кривая 1 рассчитана при $\bar{K}_d = 0.04\%$, кривая 2 – при $\bar{K}_d = 0.4\%$.

коэффициента хаотичности $Q_{rd}^{(2)}$, превышающих 50%. Дальнейший рост значений $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ способствует достижению развитой турбулентности. Увеличение Re при достаточно низком значении коэффициента $\bar{K}_d$ не позволяет привести к заметным искажениям регулярной картины течения (см. рис. 2б и 3б). Напротив, заметные искажения регулярной картины течения достигаются в результате роста коэффициента $\bar{K}_d$ даже при относительно низких значениях Re (см. рис. 2а и 3а).

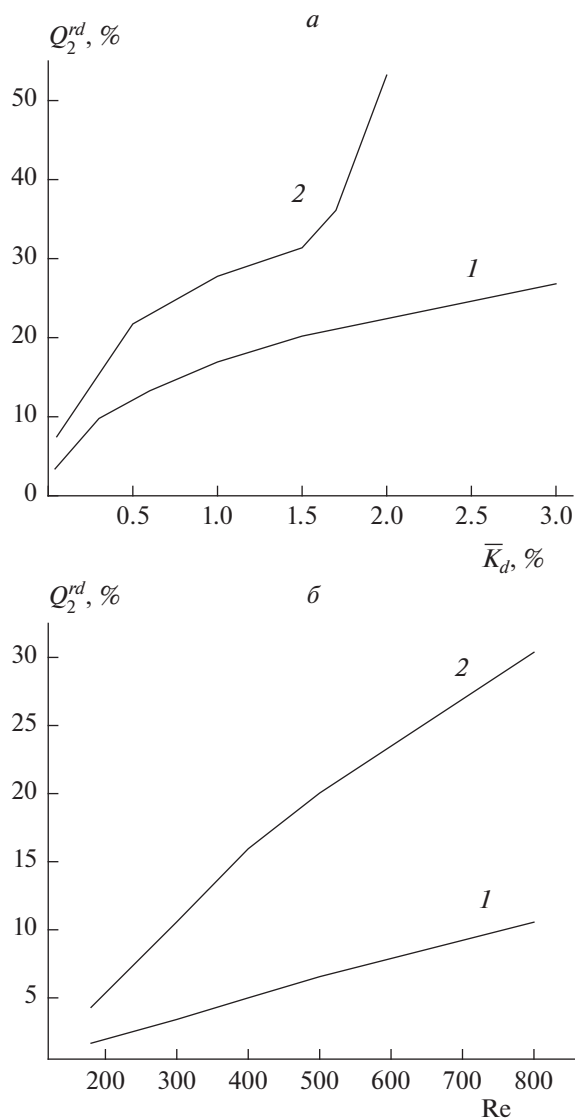


Рис. 3. Поведение коэффициента хаотичности Q_2^{rd} : а – зависимость Q_2^{rd} от $\bar{K}_d$, кривая 1 рассчитана при $Re = 300$, кривая 2 – при $Re = 500$; б – зависимость Q_2^{rd} от Re , кривая 1 рассчитана при $\bar{K}_d = 0.04\%$, кривая 2 – при $\bar{K}_d = 0.4\%$.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В эксперименте регистрируются три устойчивых состояния среды при обтекании твердой сферы: осесимметричное течение $U_0^{exp}(\mathbf{x})$, неосесимметричное течение $U_1^{exp}(\mathbf{x})$ и течение центрального типа $U_2^{exp}(t, \mathbf{x})$. По мере роста числа Re каждое из этих течений развивается в своем собственном, отличном от других направлении [3].

Основное течение $U_0^{exp}(\mathbf{x})$ теряет устойчивость после достижения первого критического значения

числа Рейнольдса, Re_0^* . При $Re > Re_0^*$ тороидальная зона закручивания в ближнем следе за сферой начинает периодически пульсировать. Пульсирующее течение $V_0^{exp}(t, \mathbf{x})$ сохраняет свою осесимметричную тороидальную форму.

Достижение второго критического значения:

$Re_0^{**} > Re_0^*$, сопровождается возникновением вихревого испускания. Периферия зоны закручивания периодически отделяется от ее ядра и устремляется вниз по потоку в виде вихревого кольца. В дальнем следе за сферой в эксперименте регистрируются разделенные значительными промежутками вихревые кольца, которые перемещаются по спиральной траектории $W_0^{exp}(t, \mathbf{x})$. Вихревые кольца испускаются с частотой, которая равна частоте спирального вращения течения в дальнем следе.

Изменение режима вихревого испускания возникает после достижения третьего критического значения числа Рейнольдса, Re_0^{***} . Начиная с Re_0^{***} , частота вихревого испускания резко возрастает по мере увеличения Re . В то же самое время рост Re не приводит к заметному изменению частоты спирального вращения течения в следе за сферой. Вихревые кольца сливаются друг с другом за счет возрастания частоты вихревого испускания, т.е. промежутки между вихревыми кольцами исчезают. В дальнем следе за сферой в эксперименте регистрируется непрерывная спиралеобразная вихревая пелена $Q_0^{exp}(t, \mathbf{x})$. На двух других направлениях развития турбулентности регистрируются еще четыре различных режима периодического вихревого испускания [3].

Экспериментальное исследование вихревого испускания проводится в стационарных граничных условиях.

Тем не менее при $Re \geq Re_0^*$ наблюдаемые картины течения изменяются во времени. Эта зависимость от времени становится причиной интерпретации наблюдаемого явления периодического вихревого испускания в терминах неустойчивых процессов. Эксперимент трактует это явление как неустойчивость Кельвина–Гельмгольца [14]. Таким образом, по мере роста Re один неустойчивый режим сменяется другим режимом, также неустойчивым. Потеряв устойчивость после достижения первого критического значения числа Re_0^* , система далее продолжает оставаться в неустойчивом состоянии [3].

Решения детерминистических уравнений мгновенной гидродинамики удовлетворительно воспроизводят как осесимметричную тороидальную зону закручивания в следе за сферой, $U_0^{exp}(\mathbf{x})$,

так и неустойчивые режимы $V_0^{exp}(t, \mathbf{x})$, $W_0^{exp}(t, \mathbf{x})$ и $Q_0^{exp}(t, \mathbf{x})$, последовательно возникающие после потери устойчивости $U_0^{exp}(\mathbf{x})$ [4]. Однако рост Re не сопровождается нарушением регулярности этих решений. Таким образом, решения уравнений многомоментной гидродинамики также не позволяют воспроизвести турбулентную картину течения. Это стало причиной введения в детерминистические уравнения стохастических составляющих, а именно составляющих, ответственных за неупорядоченные возмущения.

В экспериментах по обтеканию сферы интенсивность малых неупорядоченных возмущений в набегающем потоке, характеризуемая коэффициентом турбулентности $\bar{K}_d$, не превышает десятых долей процента. То есть интенсивность этих возмущений значительно меньше некоторого среднего для всех точек $\mathbf{x}$ значения, отождествляемого с абсолютной величиной регулярной флуктуации $\delta \hat{C}_{20}^{(0)}(t=0)$. Проведенное исследование показало, что интенсивность неупорядоченных возмущений в зоне закручивания приблизительно совпадает по абсолютной величине с $\delta \hat{C}_{20}^{(0)}(t=0)$ в случае заметного искажения регулярной картины течения (см. рис. 5 из [5]). Для ярко выраженной турбулентности интенсивность неупорядоченных возмущений в зоне закручивания в несколько раз превосходит абсолютную величину $\delta \hat{C}_{20}^{(0)}(t=0)$. Для интерпретации турбулентности в терминах неупорядоченных возмущений необходимо понимание причин роста их интенсивности в турбулентном следе за сферой.

Численное решение уравнений многомерной гидродинамики, дополненных стохастическими составляющими, позволило подробно описать эти причины [5, 8, 9]. При докритических значениях $Re < Re_0^*$ решение системы уравнений многомоментной гидродинамики стационарно и устойчиво. Неупорядоченные возмущения, возникающие в течении перед сферой, затухают на некотором масштабе, значительно меньшем масштаба изменения гидродинамических величин. Качественно иной порядок имеет место после достижения критического значения Re_0^* . Независимость в поведении неупорядоченных возмущений исчезает. В зоне закручивания уравнение сохранения импульса вынуждает неупорядоченные возмущения подстраивать свое поведение во времени и в пространстве под поведение гидродинамических величин. Отрицательно определенные неупорядоченные возмущения по-прежнему затухают, в то время как положительно определенные — нарастают. Это различие в поведении и неравномерность возникновения положительно и отрицательно опреде-

ленных неупорядоченных возмущений приводят к накоплению возмущений в зоне закручивания.

Накопление неупорядоченных возмущений, в свою очередь, приводит к качественному изменению регулярной картины течения в следе за сферой. Перемещаясь по материальной линии, жидкая частица испытывает хаотические изменения как направления своего движения, так и модуля скорости движения. В отличие от регулярных материальных линий искаженные материальные линии хаотически пересекаются в зоне закручивания. Форма последних хаотически изменяется. Хаотическое движение жидкой частицы по искаженным неупорядоченными возмущениями пересекающимся материальным линиям создает турбулентную картину течения в зоне закручивания (см. рис. 1).

Исследования, проведенные в работах [15, 16], показали, что постоянно присутствующие в реальной физической системе спонтанные флуктуации не в состоянии исказить ламинарную картину течения, потерявшего устойчивость. Таким образом, ответственность за возникновение и развитие турбулентности полностью ложится на неупорядоченные возмущения, возникающие в среде за счет внешнего воздействия.

Интерпретации роста интенсивности неупорядоченных возмущений проводится в терминах коэффициентов хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$. Коэффициенты $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ определены в разд. 1. Их расчет проводится путем суммирования абсолютной величины расхождения суммарного вклада регулярных флуктуаций и неупорядоченных возмущений, $\delta \hat{C}_{20,i}^{rd(0)}(t, \mathbf{x})$, в разных точках $\mathbf{x}$ следа за сферой. Коэффициенты $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ являются количественной характеристикой относительного и абсолютного средних квадратичных отклонений локальной скорости течения от ее регулярного значения. Рисунки 2б и 3б демонстрируют, что рост коэффициентов хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ достигается за счет увеличения Re при фиксированном значении $\bar{K}_d$. Из рис. 2б и 3б следует, что при умеренно высоких и высоких значениях коэффициента турбулентности $\bar{K}_d$ рост коэффициентов $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ при росте Re обеспечивается за счет постепенного перехода от слабо выраженного искажения регулярной картины течения (рис. 1а) к ярко выраженной турбулентной картине (рис. 1б). Такой сценарий возникновения и развития турбулентности удовлетворительно согласуется с наблюдаемой картиной течения в следе за сферой [17]. Постепенный переход от ламинарного движения к турбулентному наблюдается не только в следе за сферой, но и в других экспериментах. Одним из ярких примеров постепенного перехода является течение в сдвиговом слое за цилиндром с параболоидным носиком [18].

Рисунки 2б и 3б показывают, что при достаточно низких значениях $\bar{K}_d$ рост Re не дает возможности коэффициентам хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ достичь величин, обеспечивающих появления заметных искажений регулярной картины течения. Такое поведение коэффициентов $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ согласуется с данными эксперимента. Эксперимент регистрирует строго регулярную картину течения во всем исследуемом диапазоне значений Re (вплоть до $Re = 30000$ при движении твердой сферы в среде, находящейся в состоянии статистического равновесия [14]).

Рисунки 2а и 3а демонстрируют, что рост коэффициентов хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ достигается за счет увеличения $\bar{K}_d$ при фиксированном значении Re. Из этих рисунков следует, что высокие значения коэффициентов $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ обеспечивают достижение заметных искажений регулярной картины течения даже при относительно низких значениях Re.

Перестроение регулярных течений, устойчивых или неустойчивых, происходит после достижения критических значений числа Рейнольдса. На шкале значений Re это перестроение происходит мгновенно [4]. В отличие от перестроений регулярного течения, перестроение ламинарного течения в турбулентное обладает значительной протяженностью на шкале Re. При низких значениях коэффициентов хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ регулярные картины течения содержат элементы хаотичности, не поддающиеся визуальному наблюдению.

Рост коэффициентов $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ сопровождается нарастанием хаотических искажений. Протяженность процесса роста искажений не оставляет сомнений в нецелесообразности интерпретации возникновения и развития турбулентности посредством введения критических значений коэффициентов $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$. Изменение величины каждого из коэффициентов $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ достигается за счет вариации параметров течения Re и $\bar{K}_d$. Интерпретация возникновения и развития турбулентности посредством введения критического значения одного из параметров (числа Рейнольдса или коэффициента турбулентности) при фиксированном значении другого параметра также становится совершенно нецелесообразной из-за протяженности процесса роста искажений.

Неустойчивость течения является необходимым условием накопления неупорядоченных возмущений, обеспечивающего искажение регулярной картины течения [5]. Однако интегрирование уравнений многомерной гидродинамики, дополненных стохастическими составляющими, показывает, что потеря устойчивости течения не является до-

статочным условием для возникновения турбулентности. Искращения картины течения, потерявшего свою устойчивость, могут быть выражены крайне слабо из-за невысокого значения коэффициента хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$ или $Q_{rd}^{(2)}$. Заметные (или ярко выраженные) искажения регулярной картины неустойчивого течения проявляются лишь при достаточно высоких значениях коэффициента хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$ или $Q_{rd}^{(2)}$. Высокие значения коэффициентов $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ достигаются при достаточно высоких значениях коэффициента турбулентности $\bar{K}_d$ (или числа Re). При этом значение коэффициента $\bar{K}_d$ (или Re), обеспечивающее появление турбулентной картины течения, является функцией числа Re (или коэффициента $\bar{K}_d$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование подтвердило существующее представление о том, что возникновение турбулентности связано с появлением в среде когерентных структур (зон закручивания, вихревых дорожек и других крупных вихрей) [6, 7], а также сформированное ранее представление о природе турбулентности сдвигового течения [5, 8, 9]. Нестационарные когерентные структуры формируют регулярную составляющую турбулентности. Регулярная составляющая является результатом неустойчивого движения когерентных структур. Неупорядоченные возмущения, возникающие в среде за счет внешнего воздействия, ответственные за хаотическую (пульсационную) составляющую турбулентности. Попадая в область неустойчивости течения, слабые неупорядоченные возмущения перестают затухать. Нарастающие неупорядоченные возмущения накапливаются в области неустойчивости. На картине течения это накопление проявляется в виде непомерного роста неупорядоченных возмущений. Непомерно разросшиеся неупорядоченные возмущения создают хаотические искажения, которые накладываются на регулярную составляющую, постепенно маскируя ее. Однако хаотические искажения не могут разрушить регулярную составляющую. Регулярное движение когерентных структур, устойчивое и неустойчивое, само по себе не создает турбулентную картину течения. Турбулентная картина возникает в результате хаотического искажения неустойчивого движения когерентных структур, возникающего за счет непомерного роста неупорядоченных возмущений. Коэффициенты хаотичности $Q_{rd}^{(1)}$ и $Q_{rd}^{(2)}$ становятся количественным показателем степени искажения регулярной картины течения, т.е. степени развития турбулентности сдвигового течения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alfonci G.* // Appl. Mech. Rev. 2009. V. 62. № 040802.
2. *Sagaut P.* Large Eddy Simulation for Incompressible Flows. N.Y.: Springer, 2006.
3. *Лебедь И.В., Уманский С.Я.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 1. С. 65.
4. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 1.
5. *Kiselev A.Ph., Lebed I.V.* // Chaos Solitons Fractals. 2021. V. 142. № 110491.
6. *Taylor G.I.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1935. V. 151. P. 421.
7. *Moffatt H.K.* // J. Fluid Mech. 1981. V. 106. P. 27.
8. *Киселев А.Ф., Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 79.
9. *Киселев А.Ф., Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 80.
10. *Lebed I.V.* // Physica A. 2019. V. 515. P. 715.
11. *Lebed I.V.* // Physica A. 2019. V. 524. P. 325.
12. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 7. С. 72.
13. *Lebed I.V.* The foundations of multimoment hydrodynamics, Part 1: ideas, methods and equations. N.Y.: Nova Sci. Publ., 2018.
14. *Chomaz J.M., Bonneton P., Hopfinger E.J.* // J. Fluid Mech. 1993. V. 234. P. 1.
15. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 77.
16. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 81.
17. *Sakamoto H., Haniu H.* // J. Fluid Mech. 1995. V. 287. P. 151.
18. *Mikami F., Toyota R., Nishikawa N.* // J Phys: Conf. Ser. 2010. V. 216. № 012013.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

DOI: 10.31857/S0207401X23010156, EDN: NAKRSR

Журнал публикует оригинальные и обобщающие работы, вскрывающие физическую сущность химических превращений. **В каждой статье должна быть указана цель и решаемые для достижения этой цели задачи.** Принимаются статьи в основном по следующей тематике.

Элементарные процессы (передача энергии, перенос заряда, химические превращения).

Строение химических соединений, реакционная способность. Влияние внешних полей и среды на химическое превращение; молекулярная динамика и молекулярная организация.

Динамика и кинетика фото- и радиационно-индуцированных процессов.

Механизм химических реакций в газовой и конденсированной фазах и на межфазных границах. Цепные и тепловые процессы воспламенения, горения и детонации в газах, в двухфазных и конденсированных системах; ударные волны.

Новые физические методы исследования химических реакций, химическая физика биологических процессов; химическая физика полимерных материалов; химическая физика наноматериалов.

Статьи зарубежных авторов публикуются в английской версии журнала.

Статьи, поступившие в редакцию на русском языке, публикуются в английской версии журнала (Russian Journal of Physical Chemistry B) по решению редколлегии.

I. Схема построения статьи для журнала (набирать текст в формате DOC, DOCX, шрифт Times New Roman; 14 шрифт, 1.5 интервала для статьи, включая аннотацию, список литературы, страницу “Подписи к рисункам”):
УДК 535.71 (в левом углу, набрать курсивом)

ЗАГЛАВИЕ СТАТЬИ (набрать прописными полужирными буквами)

И. О. Фамилия (авторы)

Место работы авторов (название института и РАН (т.е. *Российской академии наук*) писать полностью, без указания почтового адреса, набрать курсивом)

E-mail: электронный адрес одного из авторов (набрать по центру курсивом)

Поступила в редакцию

после доработки

принята в печать

(верхние три строки набрать прямо, по центру, без подчеркиваний и многоточий;
даты проставляются редакцией)

Текст аннотации (**без слова “аннотация”, без абзаца**) на русском языке (14 шрифт, 1.5 интервала)
Ключевые слова: (без абзаца, 14 шрифт, 1.5 интервала; сами слова набрать прямо, в конце поставить точку)

Текст статьи (14 шрифт, 1.5 интервала; название раздела набирать прописными полужирными буквами, подраздела – строчными полужирными, подподраздела – строчными светлыми; в конце точка не ставится).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (набрать по центру светлыми прописными буквами)

В самом конце статьи расположить английскую аннотацию с названием статьи и ФИО авторов, а затем английский список литературы.

На отдельных страницах: список литературы для русской и отдельно английской версий (**нумерация без квадратных скобок**), подписи к рисункам, рисунки (каждый), таблицы (каждая), английский текст аннотации.

II. Образец оформления списка литературы (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания).

КНИГА

Ширяев А.С. Экологические и демографические проблемы здоровья. М.: Медицина, 1976. Ч. 2.

Для переводных книг одновременно с выходными данными русского перевода (в списке литературы для русской версии) даются выходные данные на языке оригинала (авторы, название, издательство, город, год) в списке литературы для английской версии.

ЖУРНАЛ

Реутов С.И., Сафронов К.Б. // *Вопр. экономики.* 1985. № 1. С. 57.

Шарапов В.Н., Васильева А.М. // *Докл. АН СССР.* 1984. Т. 279. № 2. С. 471.

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

Салонов Ю.М., Суворов В.Н. Методы оценки эффективности взаимозамещения производственных ресурсов: А.с. 163513. СССР // Б.И. 1986. № 13. С. 44.

**МАТЕРИАЛЫ СИМПОЗИУМОВ,
КОНФЕРЕНЦИЙ**

Kauffman C.W., Chuanjun Y., Nicholls J.A. et al. // Proc. 19th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Institute, 1982. P. 591.

ПАТЕНТ

Оформляется как авторское свидетельство.

ПРЕПРИНТ

Спиридонова В.И. Препринт № 453. М.: ИНИОН, 1984.

ДЕПОНИРОВАНИЕ

Спиридонова В.И. Понятие свободы у М. Крозье и его критика. М.: 1984, 24 с. Деп. в ВИНТИ 27.09.84, № 18391.

ДИССЕРТАЦИЯ, АВТОРЕФЕРАТ

Мельник Л.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1983.

Примечание: если авторов более пяти, необходимо давать *первые три фамилии и др.*

При подготовке статей необходимо соблюдать следующие правила

1. Статьи должны быть тщательно отредактированы, оформлены и распечатаны на лазерном принтере (не принимаются статьи с плохо и мелко набранными символами в формулах и индексах). **Объем статьи** не должен превышать авторский лист, **обзорной статьи** — полтора авторских листа. В объем статьи входят: аннотация, текст статьи, таблицы, список литературы, подрисовочные подписи и рисунки (*не более одного рисунка на каждые 3.5 стр. текста*, рис. 1а и 1б считаются за два рисунка); последовательность расположения перечисленного показана в образце, см. сайт журнала j.chph.ru; в тексте статьи необходимо давать (*в скобках*) оригинальное написание иностранных фамилий, кроме всемирно известных. **Авторы могут предоставить свой вариант перевода статьи.**

Ссылки на рисунки и таблицы набираются с пробелами (рис. 1, табл. 2 вместо рис.1, табл.2). Кавычки и скобки не отделяются пробелами от заключенных в них слов: (при 300 К), (а). Между знаком номера и числом ставится пробел: (№ 2).

2. Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 7 стр. (2 рис.) текста, а в “Письма в редакцию” — 2 стр.

3. **В редакцию предоставляется (jcr@chph.ras.ru) статья с полным комплектом документов.** В конце статьи ставятся подписи авторов. *К статье отдельным файлом прилагаются данные авторов* (фамилия, имя, отчество, домашним и служебным телефонами и электронным адресом), указав лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку. **Необходимые для публикации документы — акт экспертизы и направление от института**, в котором выполнена работа; справка аспиранта, если таковой присутствует среди авторов, а также договоры о передаче авторского права (*только в электронном виде отдельными файлами*), *подписанные всеми авторами статьи (дата проставляется редакцией)*: по форме, которую вы можете найти (и “скачать”) на сайте <http://j.chph.ru> или сделать запрос в редакцию по адресу jcr@chph.ras.ru. **Правила для авторов и образец оформления статьи** расположены на сайте <http://j.chph.ru>.

Заключение договора является основой для передачи рукописи в производство, поскольку указанным договором автор гарантирует не только предоставление определенных прав на ее использование, но и оригинальность статьи, передачу статьи только одному издателю.

3.1. Порядок предоставления электронной версии.

Файлы электронной версии статьи, содержащие текстовую часть (печатаются без пометок и вставок) и табличный материал, предоставляются в формате DOC, DOCX, шрифт (размер 14) Times New Roman, интервал между строками — 1.5 (сноски — 12 шрифт через 2 интервала). Поля: 3 см с левой стороны, 2 см — сверху, снизу и справа. Страницы нумеруются по порядку в правом верхнем углу без литерных наращений (т.е. 7, 8 и т.д., а не 7, 7а и т.д.). **Папке, содержащей файлы, и самим файлам статьи присвоить имя (с использованием только латинских букв) по транслитерации фамилии первого автора произведения.**

4. Рукописи, направленные авторам на доработку, подлежат возврату в редакцию по электронной почте jcr@chph.ras.ru в рекомендованный срок с произведенными изменениями и исправлениями в тексте. Подробный ответ рецензенту должен быть отдельным файлом или несколькими файлами, если рецензентов несколько, в котором на каждое замечание рецензента приводится ответ авторов.

5. **Каждая таблица** должна быть пронумерована и напечатана на отдельной странице (если в статье одна таблица, она тоже нумеруется). Слово “Таблица” и ее номер набираются светлым курсивом; название (*отдельный список не нужен*) располагается над таблицей и набирается полужирным шрифтом, в конце точка не ставится. В тексте статьи набирать — табл. 1, исключая начало предложения, где это слово пишется полностью. Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

6. В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Обращаем внимание авторов: если нет возможности дать полную ссылку, можно указать сайт данной работы. В тексте статьи ссылки обозначаются порядковой цифрой и в квадратных скобках. Не допускаются обозначения нескольких литературных источников одной цифрой. Необходимо предоставить в редакцию два варианта списка литературы, соответственно для русской и английской версий, по возможности снабдив их указанием идентификатора цифрового объекта (doi). Также необходимо предоставить аннотацию на английском языке.

7. Рисунки (и таблицы) размещаются отдельно от текста в конце статьи. Рисунки должны быть с хорошим разрешением в масштабе, позволяющем четко различать надписи, обозначения и символы точек. Закладывать рисунок в рамку не нужно. Переменные по осям желательно обозначать не длинной надписью, а символами, объясняя их значение в тексте или в подписи к рисунку (все вместе на отдельной странице). Не рекомендуется загромождать рисунок лишними деталями: вставки необходимо по возможности убрать, большинство надписей выносятся в подпись к рисунку, а на рисунке заменяется цифрами (*курсив*). Надписи и единицы измерения должны быть на русском языке. Если рисунок состоит из нескольких частей, каждая из них обозначается русскими курсивными буквами *a*, *b*, *c* и т.д. и располагается сверху по центру над каждой частью. На полях рукописи (слева) указывается место рисунка и таблицы (напротив первой ссылки на него в тексте). Подпись под рисунком: Рис. 1, на следующей строке — к статье Петрова и др. В тексте статьи следует писать сокращенно — рис. 1 (строчные светлые буквы), на странице “Подписи к рисункам” — Рис. 1. (с прописной буквы, полужирными, после цифры поставить точку). Если в статье один рисунок, он тоже нумеруется.

8. Химические и математические формулы и символы. Шрифт нижних и верхних индексов должен быть чуть меньше символов на строке. Следует избегать громоздких математических обозначений, например, дробные показатели степени вместо корней, а также $\exp$ — для экспоненциальной зависимости. Занумерованные формулы обязательно выключаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края страницы. Нумеровать нужно лишь те формулы, на которые имеются ссылки в статье. Разметка одного экземпляра распечатки: надстрочные и подстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом дугами снизу и сверху соответственно: $C^{\textcircled{g}}$, $H_{\textcircled{f}}$. Запрещается пользоваться русскими буквами в формулах, индексах и обозначениях.

9. При разметке статьи (если авторы предоставляют распечатку) нужно выполнить следующее: греческие буквы подчеркивать красным карандашом снизу (одной чертой), векторные величины — синим (без стрелки над буквой), буквы латинского рукописного шрифта следует отмечать на полях и подчеркивать желтым карандашом (например, $\gtrsim$ рукоп.).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные и строчные) буквы латинского алфавита, имеющие сходные начертания (*C*, *c*; *K*, *k*; *P*, *p*; *O*, *o*; *S*, *s*; *U*, *u*; *V*, *v* и т.д.), буквы *I*(*i*) и *J*(*j*), букву *I* и римскую единицу *I*, а также арабскую цифру *l* и римскую *I*, | (вертикальная черта), цифру *l* и штрих в индексах, латинское эль *l* и *e*. Прописные буквы подчеркиваются простым карандашом двумя черточками снизу $\underline{\underline{C}}$, а строчные — сверху ($\overset{=}{c}$).

Математические символы типа $\sin$, $\ln$, $\lim$, $\inf$, $\max$, $\exp$, ноль, а также химические элементы необходимо отмечать квадратной скобкой снизу простым карандашом (например, $\lg I = 0$, Fe).

Следует избегать значков типа $\times$ (крестик), $\bigcirc$ (кружок). Сокращения названий соединений, научных терминов и выражений, кроме общепринятых (ЭПР, ЭДС и т.д.), — не допускаются.

10. Авторы должны исключить неприемлемые практики, перечисленные ниже:

- фабрикация и фальсификация данных;
- плагиат: неправомерное использование чужих идей и работ без соответствующего указания источника и получения разрешения на их использование;
- повторная публикация: подача статей в несколько журналов;
- дублирующие публикации (самоплагиат: направление и публикация похожих или идентичных рукописей в разные журналы, часто на разных языках).

11. Все материалы, поступившие для публикации, проходят анонимное рецензирование.

12. После принятия рукописи к публикации автор не может вносить существенных изменений и дополнений.

13. Корректуры русской и английской версий высылаются только по электронной почте.

14. Оттиски русской и английской версий высылаются по электронной почте.

15. Решение о публикации или отклонении авторских материалов принимается редакционной коллегией.

16. Редакция не вступает в дискуссию с авторами отклоненных статей.

17. Рукописи не возвращаются.

18. Редакция оставляет за собой право не рассматривать статьи, оформленные не по правилам.

19. Журнал издается Pleiades Publishing, Ltd. на английском языке под названием **Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics**.