

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ
ПРИГОДНОСТИ 1,1'-ДИОКСИД-7,7'-
БИС(ТЕРФУРАЗАН[3,4-В:3,4'-D:3'',4''-
F]АЗЕПИНА КАК КОМПОНЕНТА ТОПЛИВА
ДЛЯ ПВРД**

А.И. Казаков¹, Д.Б. Лемперт¹, А.В. Набатова¹,
Д.В. Дашко², В.В. Разносчиков^{1,3}, М.Б.Кислов¹,
Л.С. Яновский^{1,3,4}, С.М. Алдошин^{1,4}

¹*Институт проблем химической физики РАН,*

²*ФГУП СКТБ "Технолог",*

³*ФГУП «Центральный институт авиационного
моторостроения имени П.И. Баранова»*

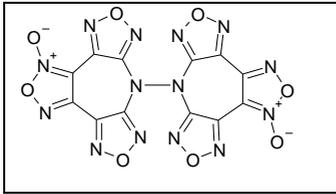
⁴*Московский государственный университет им. М.В.
Ломоносова*

В процессе эксплуатации и хранения различных видов энергетических композиций они подвергается температурному воздействию, при этом разброс температур эксплуатации и хранения может быть от -50 до 280° С, что может приводить к

изменению состава композиции за счет протекания экзотермических реакций термораспада, а при недостаточном теплоотводе даже к воспламенению. Поэтому для определения условий безопасного и эффективного функционирования топливных составов очень важно знать кинетические характеристики тепловыделения при термическом разложении этих систем.

В публикациях последних лет анализируется возможность повышения энергетической эффективности твердых топлив для прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД) за счет организации двухстадийного термического превращения топлива: 1-я стадия – газификация в газогенераторе (ГГ), 2-я стадия - горение диспергированных продуктов, образовавшихся в ГГ, в потоке горячего воздуха в камере дожигания.

В работе [1] предложено использовать в качестве одного из перспективных диспергаторов такого рода топлив высокоэнтальпийное полиазотистое органическое соединение – 1,1'-диоксид-7,7'-бис(терфуразан[3,4-b:3,4'-d:3'',4''-f]азепин $C_{12}N_{14}O_8$ (ДФО),



имеющее энтальпию
образования 1519.1 ± 5.6 и
энтальпию сгорания -
 6241.3 ± 5.6 кДж/моль [2].

В работе поставлена задача установить кинетические закономерности тепло-выделения в реакции термического разложения ДФО и его топливного состава с синтетическим каучуком изопреновым СКИ-3 в соотношении 64:36%, т.е. в композиции, обеспечивающей максимальную дальность маршевого прямолинейного горизонтального полета авиационной ракеты "воздух-воздух" с РПД большой дальности, в котором основным окислителем при горении твердого топлива является воздух [1]. Установленные кинетические закономерности смогут стать базой для расчета граничных условий возникновения теплового взрыва при аэродинамическом нагреве изделий, в том числе, неоднократном.

На рис. 1,2 приведены зависимости скорости тепловыделения dQ/dt от количества тепла, выделившегося к данному моменту времени Q_t ,

пропорционального глубине реакции, при разложении ДФО и топлива на его основе.

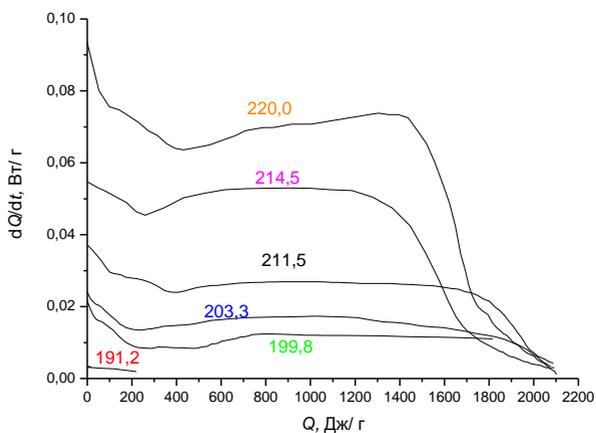


Рис. 1. Зависимость dQ/dt от Q_t , при термическом разложении ДФО, цифры у кривых – температуры в эксперименте.

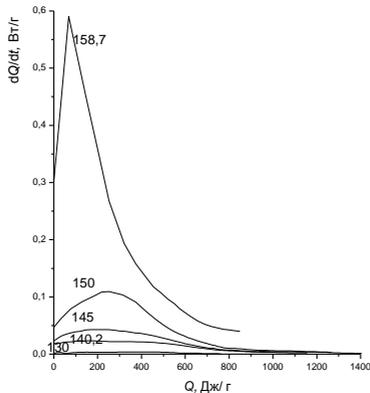


Рис. 2. Зависимость dQ/dt от Q_t при термическом разложении топлива на основе ДФО, цифры у кривых – температуры в эксперименте.

При обработке экспериментальных данных с помощью программы Origin установлено, что кинетические интегральные кривые тепловыделения $Q(t)$ при разложении ДФО в интервале температур $199.8 \div 231.4^\circ\text{C}$ описываются суммой уравнений для двух параллельных реакций: 1-го порядка с тепловым эффектом $Q_{1,0} = 420 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ и константой скорости k_1 и автокаталитической, также 1-го порядка, с тепловым эффектом $Q_{2,0} = 1680 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ и константой

скорости некаталитической реакции k_2 и константой скорости каталитической реакции k_3 :

$$Q_t = Q_{1,0}(1 - \exp(-k_1 t)) + (Q_{2,0} k_2 / k_3) (\exp((k_2 + k_3) t) - 1) / (1 + (k_2 / k_3) \exp((k_2 + k_3) t)) \quad (1)$$

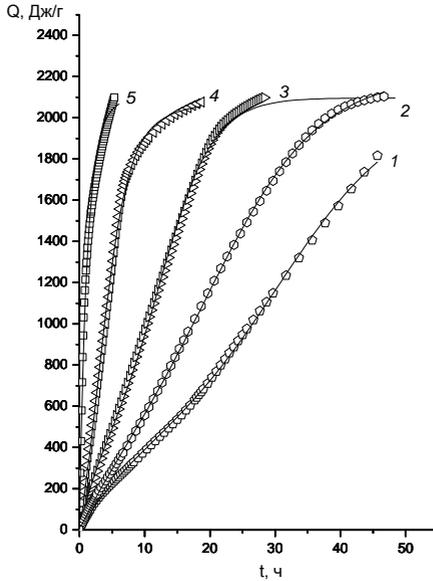


Рис. 3. Кинетические зависимости тепла Q_t , $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ выделившегося при разложении топлива, от времени t , ч при различных температурах: 1 – 199.8; 2 – 203.3; 3 - 211.5; 4 - 221.0; 5 - 231.4°C; точки - эксперимент, сплошные кривые - расчет по уравнению (1).

В этом случае зависимость скорости тепловыделения от глубины разложения описывается уравнением:

$$dQ/dt = Q_{1,0} k_1 (1-\eta_1) + Q_{2,0} k_3 (1-\eta_2)(\eta_2 + k_2/k_3),$$

где $\eta_1 = Q_{1,t}/Q_{1,0}$ – глубина реакции 1-го порядка, $\eta_2 = Q_{2,t}/Q_{2,0}$ – глубина автокаталитической реакции 1-го порядка.

Выражения для соответствующих констант получены в следующем виде :

$$k_1 = 10^{12.9 \pm 0.5} \exp((-37,9 \pm 1,3) \cdot 10^3/RT), \text{ с}^{-1}$$

$$k_2 = 10^{32.4 \pm 3.6} \exp((-82,8 \pm 7,9) \cdot 10^3/RT), \text{ с}^{-1}$$

$$k_3 = 10^{6.3 \pm 1.1} \exp((-23,2 \pm 2,4) \cdot 10^3/RT), \text{ с}^{-1}, R = 1.987$$

кал/моль град.

Стабильность ДФО в топливном составе резко снижается по сравнению с разложением в чистом виде, разложение протекает при более низких температурах по закону автокаталитической реакции 1-го порядка с тепловым эффектом $Q_{3,0}$ примерно 1300 Дж/г.

$$dQ/dt = Q_{3,0} k_5 (1-\eta)(\eta + k_4/k_5),$$

где $\eta = Q_t/Q_{3,0}$ – глубина автокаталитической реакции 1-го порядка.

Для констант k_4 и k_5 получены следующие выражения:

$$k_4 = 10^{28.5 \pm 0.8} \exp((-59,7 \pm 1,4) \cdot 10^3/RT), \text{ с}^{-1}$$

$$k_5 = 10^{18.8 \pm 1.0} \exp((-40,4 \pm 1,9) \cdot 10^3/RT), \text{ с}^{-1}$$

Установленные кинетические закономерности тепловыделения в реакции термического разложения ДФО и топлив на его основе будут использоваться при проведении расчетов по определению гарантийных сроков хранения и взрыво- пожаробезопасных условий эксплуатации топлива при неоднократном аэродинамическом нагреве.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН в рамках выполнения госзаданий (№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9 и АААА-А19-119100800130-0)

1. Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., ЖПХ, **2019**, 92, 3, 322
2. Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Набатова А.В., Дашко Д.В., Степанов А.И., Шилов Г.В., Алдошин С.М.: Термохимические и энергетические характеристики димеров терфуразаноазепинов. ФГВ. 2020. вып.6 (в печати)