

УДК 541.427.6

DOI 10.53403/9785951505170\_2021\_26\_2\_138

# Кинетическая модель термического разложения пластифицированного взрывчатого вещества бензотрифуроксана

П. С. Белухина, С. А. Вахмистров,  
С. Э. Гребенникова, Н. А. Мирошниченко,  
А. А. Старостина, Ю. В. Шейков

*Представлены результаты расчетно-экспериментальных исследований кинетики термического разложения пластифицированного взрывчатого вещества (ВВ) бензотрифуроксан (БТФ). На основании данных, полученных методом дифференциально-сканирующей микрокалориметрии, построена модель кинетики термического разложения пластифицированного ВВ БТФ, учитывающая давление, реализуемое в результате физико-химических процессов, происходящих в реакционной системе при нагреве данного ВВ. Показано, что модель кинетики термораспада пластифицированного ВВ БТФ, построенная на основании кинетических кривых разложения микронавески ВВ (~2 мг), дает удовлетворительный прогноз при оценке реакционной способности образцов из этого ВВ существенно большей массы.*

## Введение

В РФЯЦ-ВНИИЭФ в последние годы уделяется особое внимание расчетно-теоретическим работам по созданию моделей термораспада ВВ, которые могут быть использованы для прогнозирования поведения этих ВВ в изделиях различной геометрии и при разного рода тепловых воздействиях. Данное направление связано с решением вопросов об определении реакционной безопасности ВВ и сроков их хранения и эксплуатации. При построении расчетных моделей используются кинетические параметры термораспада ВВ, которые определяют по данным экспериментальных исследований. На сегодняшний день одним из наиболее распространенных методов исследования кинетики термораспада ВВ является метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), который позволяет исследовать этот процесс с высокой точностью и с учетом многостадийности реакции.

Одним из наиболее важных этапов в практике исследования термического разложения ВВ является создание кинетической модели реакции термораспада на основе экспериментальных данных. Первым из условий для создания кинетической модели термического разложения ВВ является наличие экспериментальных откликов, полученных при разных температурно-временных режимах их исследования. Не менее важным является использование результатов опытов, проведенных при разных степенях заполнения реакционного объема. Данное обстоятельство объясняется тем, что термораспад ВВ катализируется продуктами его разложения, скорость диффузии которых в реагирующем веществе определяется соотношением общего давления в реакционном объеме и парциального давления паров ВВ. Это особенно важно, когда речь идет о ВВ, обладающем высокой летучестью, поскольку скорость реакции ВВ в газовой фазе может превосходить этот же параметр ВВ в конденсированном состоянии в десятки или сотни раз. Так, например, БТФ, являясь термостойким ВВ, обладает существенно большей летучестью при повышенных температурах по сравнению, например, с гексогеном или октогеном.

Цель данной работы состояла в разработке кинетической модели термического разложения пластифицированного ВВ БТФ, учитывающей влияние давления, реализуемого внутри реакционного объема, на кинетику термораспада этого ВВ.

### ***Экспериментальное исследование кинетики термического разложения ВВ***

При построении кинетической модели термического разложения пластифицированного ВВ БТФ использовали экспериментальные данные, полученные с применением дифференциально-сканирующего микрокалориметра DSC 111 фирмы Setaram (Франция). Допустимое давление в реакционном объеме прибора (герметичный тигель) в зависимости от температурного диапазона проведения опыта не должно превышать 50–100 бар, что обеспечивается степенью заполнения свободного объема ВВ в ДСК экспериментах 4–6 % (в реальных изделиях этот показатель может составлять 80 % и более). Малая степень заполнения реакционного объема ДСК обусловлена безопасностью проведения экспериментов, так как образование большого количества газов (более 25 моль/кг) при разложении ВВ не исключает разрыв тигля и вывод из строя исследовательской аппаратуры.

Исследование пластифицированного ВВ БТФ проводили методом ДСК. ВВ подвергали нагреву со скоростью 2 °С/мин в стальных герметичных калориметрических ячейках. Температурный интервал исследований составлял от 20 до 500 °С. Эксперименты проводили для двух степеней заполнения реакционного объема ( $\sigma$ )  $\sigma_1 \sim 0,02 \text{ г/см}^3$  и  $\sigma_2 \sim 0,2 \text{ г/см}^3$ . Увеличение степени заполнения осуществляли путем уменьшения внутреннего объема за счет вкладышей, выполненных из стекла.

Фрагменты полученных кинетических кривых, описывающих процесс термораспада пластифицированного ВВ БТФ при разной степени заполнения реакционного объема, представлены на рис. 1.

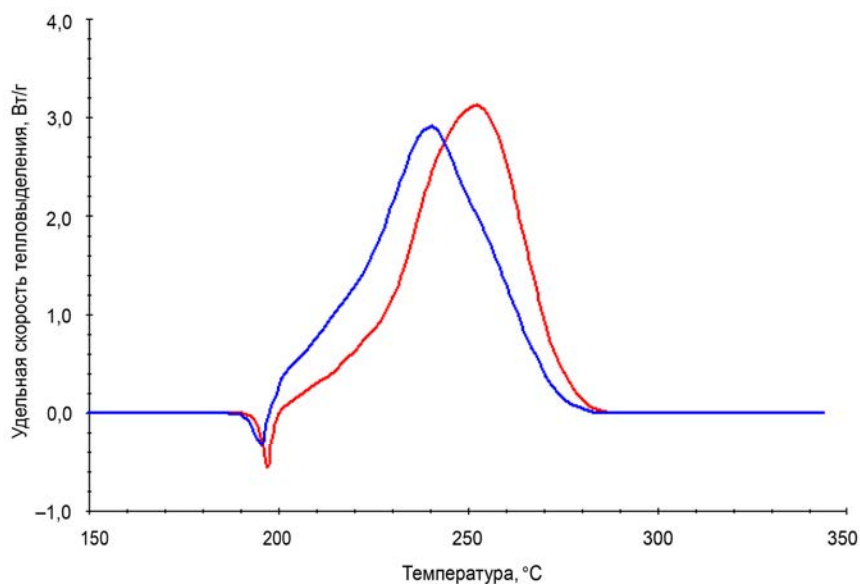


Рис. 1. Фрагменты ДСК-кривых термического разложения пластифицированного ВВ БТФ при скорости нагрева 2 °С/мин с разной степенью заполнения реакционного объема: — степень заполнения 0,02 г/см<sup>3</sup>, — степень заполнения 0,2 г/см<sup>3</sup>

На рис. 1 видно, что увеличение степени заполнения объема приводит к смещению характерных пиков ДСК-кривой в область меньших значений температуры.

В табл. 1 приведены результаты ДСК экспериментов при скорости нагрева ВВ 2 °С/мин с разной степенью заполнения реакционного объема.

Таблица 1

Результаты исследования пластифицированного ВВ БТФ методом ДСК

Степень заполнения реакционного объема, г/см <sup>3</sup>	$T_{пл}, °C$	$T_{нир}, °C$	$Q_{разл}, Дж/г$
~0,02	194	224	3200
~0,2	191	214	3000

Как видно из таблицы, при увеличении степени заполнения реакционного объема в 10 раз значение температуры начала интенсивного разложения пластифицированного ВВ БТФ смещается в сторону более низких значений на ~10 °С. Это можно объяснить следующим образом: в начальный момент времени при нагреве ВВ разлагается с одинаковой скоростью, образуя при этом равное количество газообразных продуктов разложения. Однако, из-за разницы в свободных объемах в случае меньшего объема давление газообразных продуктов (совокупность продуктов разложения и паров ВВ) будет больше. При этом повышенное давление химически активных газов играет двоякую роль:

– с одной стороны, с увеличением давления повышается доля обратимых реакций разложения ВВ и скорость разложения при этом на какое-то время замедляется;

– с другой – при повышении давления в реакционной ячейке (особенно после начала плавления ВВ) разложение ВВ может сопровождаться образованием реакционноспособных промежуточных продуктов, катализирующих процесс термораспада ВВ.

Учитывая вышесказанное, можно с уверенностью говорить о влиянии давления газообразных продуктов внутри реакционного объема на кинетику термического разложения пластифицированного ВВ на основе БТФ.

### ***Построение формальной кинетической модели разложения пластифицированного ВВ БТФ***

Из представленного выше очевидно, что для повышения достоверности расчетных оценок реакционной способности исследуемого ВВ при построении кинетической модели его термического разложения следует учитывать давление газообразных продуктов внутри реакционного объема.

На основании результатов комплексного исследования кинетики термораспада ВВ БТФ, для описания процесса его термического разложения с учетом давления газообразных продуктов в реакционном объеме выбрана структура модели, включающая две макростадии: первая стадия соответствует плавлению ВВ, вторая – описывается уравнением обобщенного автокатализа:

$$r = k_0 (1 + P)^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^{n_1} (z(T) + \alpha^{n_2}), \quad (1)$$

где  $r$  – скорость реакции;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $\alpha$  – глубина термического разложения компонентов;  $n_1, n_2$  – порядки реакций;  $m$  – порядок реакции по давлению;  $z(T)$  – параметр автокатализа, зависящий от температуры:

$$z(T) = z_0 \exp\left(-\frac{E_z}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $z_0$  – предэкспоненциальный автокаталитический множитель;  $E_z$  – энергия активации автокатализа.

Параметр, характеризующий давление в реакционном объеме, описывается следующим уравнением:

$$P(T) = MG(t) \frac{T}{V}, \quad (3)$$

где  $M$  – масса исследуемого вещества;  $G(t)$  – удельное газообразование;  $V$  – свободный объем реакционного сосуда;  $T$  – температура;  $t$  – время.

Система уравнений кинетической модели, описывающих скорость реакций, дополняется уравнением, которое связывает процесс с наблюдаемым откликом – выделением тепла:

$$\frac{dQ}{dt} = Q_{пл} r_{пл} + Q_p r, \quad (4)$$

где  $Q_{пл}$  – удельное тепловыделение стадии плавления;  $r_{пл}$  – скорость плавления;  $Q_p$  – удельное тепловыделение стадии разложения;  $r$  – скорость реакции разложения, описываемая уравнением (1).

Определение значений параметров для выбранной структуры модели проводили с применением программного модуля Fork, являющегося одним из составляющих программного обеспечения «Thermal Safety Software» (TSS) [1, 2], которое используется в Институте физики взрыва РФЯЦ-ВНИИЭФ при моделировании физико-химических процессов, протекающих в ВВ при тепловых воздействиях.

Для проведения расчетов с учетом зависимости скорости реакции от давления в программу вводили данные по полному удельному газообразованию ВВ БТФ при его разложении ( $G$ ). Из-за отсутствия полной информации о конечном удельном газообразовании исследуемого ВВ в условиях, повторяющих ДСК-эксперимент, в качестве области значений для  $G$  рассматривали диапазон, характерный для большинства энергетических материалов: от 22 до 30 моль/кг [3].

Оценку параметров кинетической модели проводили одновременно по двум экспериментальным кинетическим кривым, полученным при нагреве ВВ со скоростью 2 °С/мин, для двух степеней заполнения реакционного объема  $\sigma_1 \sim 0,02 \text{ г/см}^3$  и  $\sigma_2 \sim 0,2 \text{ г/см}^3$ .

В результате параметрической идентификации кинетической модели установлено, что при значении полного удельного газообразования  $G = 27,93$  моль/кг эта модель удовлетворительно описывает экспериментальные ДСК-кривые, полученные для обоих значений свободного объема ячейки, с одним набором параметров (рис. 2).

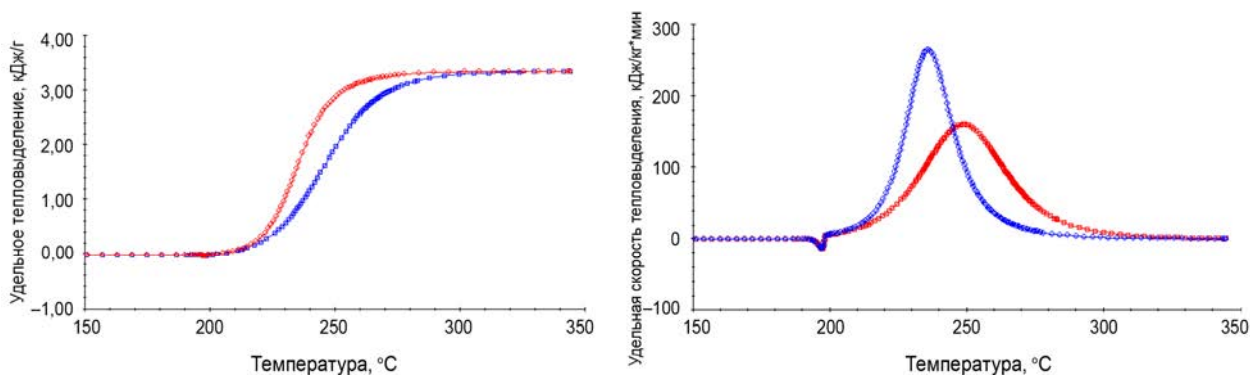


Рис. 2. Описание интегральных и дифференциальных откликов термического разложения пластифицированного ВВ БТФ формальной моделью при скорости нагрева 2 °С/мин при разных степенях заполнения реакционного объема: — — пластифицированный БТФ  $\sigma = 0,02 \text{ г/см}^3$  (расчет),  $\circ$  – пластифицированный БТФ  $\sigma = 0,02 \text{ г/см}^3$  (эксперимент), — — пластифицированный БТФ  $\sigma = 0,2 \text{ г/см}^3$  (расчет),  $\square$  – пластифицированный БТФ  $\sigma = 0,2 \text{ г/см}^3$  (эксперимент)

В табл. 2 представлены результаты параметрической идентификации кинетической модели термического разложения исследуемого ВВ, учитывающей давление газообразных продуктов.

Таблица 2

Значения параметров кинетической модели термического разложения пластифицированного ВВ БТФ, учитывающей давление газообразных продуктов

Стадия	Обозначение параметра	Размерность	Значение параметра
1. $A_{ТВ} \rightarrow A_{Ж}$	$Q_{пл}$	кДж/кг	-21,53
2. $A_{Ж} \rightarrow B$ Автокатализ	$\ln(k_0)$	$\ln(c^{-1})$	33,41
	$E$	кДж/моль	175,00
	$n_1$	–	2,19
	$n_2$	–	$1,01 \cdot 10^{-4}$
	$\ln(z_0)$	–	-3,53
	$Ez$	кДж/моль	$6,84 \cdot 10^{-3}$
	$m$	–	1,00
	$Q_p$	кДж/кг	3371,61
	$G$	моль/кг	27,93

Оценку влияния давления газообразных продуктов при разложении пластифицированного БТФ на кинетику его термического разложения проводили расчетным методом, изменяя свободный объем реакционной ячейки. Данный подход на практике используют при наличии ограниченный допустимого давления в тигле ДСК. Для этого с использованием построенной кинетической модели проводили моделирование ДСК-экспериментов, в которых, не изменяя массы ВВ, уменьшали свободный объем в тигле. В итоге получили набор кинетических кривых, которые представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, давление газообразных продуктов при разложении пластифицированного БТФ, которое определяется соотношением массы ВВ и свободного объема в тигле, существенным образом влияет на развитие интенсивного разложения ВВ. По мере уменьшения свободного объема удаленность пиков плавления ВВ от пиков его разложения сокращается.

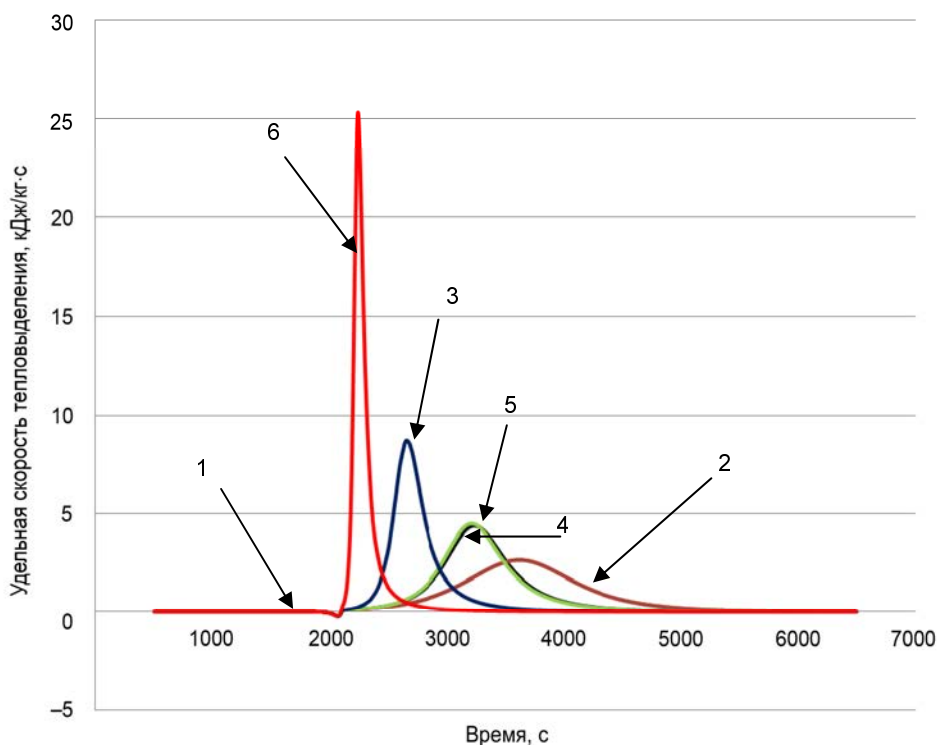


Рис. 3. Моделирование дифференциальных откликов термического разложения пластифицированного ВВ БТФ формальной моделью при скорости нагрева 2 °С/мин и разных степенях заполнения реакционного объема: 1 (рыжий) –  $\sigma = 0,02 \text{ г/см}^3$  (эксперимент), 2 (коричневый) –  $\sigma = 0,02 \text{ г/см}^3$  (расчет), 3 (синий) –  $\sigma = 2 \text{ г/см}^3$  (расчет), 4 (черный) –  $\sigma = 0,2 \text{ г/см}^3$  (расчет), 5 (зеленый) –  $\sigma = 0,2 \text{ г/см}^3$  (эксперимент), 6 (красный) –  $\sigma = 20 \text{ г/см}^3$  (расчет)

Результат обработки кривых (см. рис. 3) представлен в табл. 3. При обработке кинетических кривых в качестве контролируемых параметров выбраны температура и время начала интенсивного разложения ВВ.

Таблица 3

Расчетные значения температуры и времени до начала интенсивного разложения пластифицированного ВВ БТФ в тигле ДСК при разной степени заполнения реакционного объема

Параметр начала интенсивного разложения	Степень заполнения реакционного объема $\sigma$ , г/см <sup>3</sup>			
	~0,02	~0,2	~2	~20
Время, с	2691	2424	2302	2194
Температура, °С	217,2	208,8	204,7	201,2

Как видно из табл. 3, с увеличением степени заполнения реакционного объема имеет место снижение температуры начала интенсивного разложения. Для выявления возможной причины этого явления провели исследование молекулярного состава газовой фазы, образующейся при динамическом нагреве пластифицированного БТФ совмещенными методами ДТ-ТГ-ИКС анализ.

Было установлено, что в интервале температур от 140 до 225 °С в исследуемом ВВ происходят физико-химические процессы, сопровождающиеся образованием смеси газообразных веществ: паров БТФ и первичных продуктов его распада. Уменьшение свободного объема в тигле приводит к повышению парциального давления в реакционной зоне и, соответственно, повышает растворимость в расплавленном ВВ газообразных продуктов его термораспада, являющихся катализаторами этого процесса.

### *Моделирование теплового взрыва с использованием кинетической модели термического разложения пластифицированного ВВ БТФ*

Построенная кинетическая модель термического разложения ВВ использована для прогнозирования реакционной способности пластифицированного БТФ в виде цилиндрических образцов  $\varnothing 15 \times 15$  и  $20 \times 40$  мм. Использован метод математического моделирования теплового взрыва в ВВ [2, 4], в основу которого заложены теории Франк-Каменецкого, Семенова и др. [5, 6]. Они дают удобные аналитические выражения для расчетов критических параметров, когда начало самоподдерживающейся реакции (в частности – термический взрыв) развивается в твердом теле (теория Франк-Каменецкого) и жидкостях (теория Семенова для хорошо перемешанных систем). С использованием программного обеспечения TSS проведена визуализация формирования очага теплового взрыва в образцах  $\varnothing 15 \times 15$  и  $20 \times 40$  мм при скоростях нагрева 1,4 и 0,5 °С/мин соответственно. Нагрев осуществлялся со всех сторон детали. Результаты моделирования представлены на рис. 4 и 5 в виде цветоразностной схемы поля температур по сечению образца вдоль оси симметрии (ось симметрии образца ориентирована вертикально).

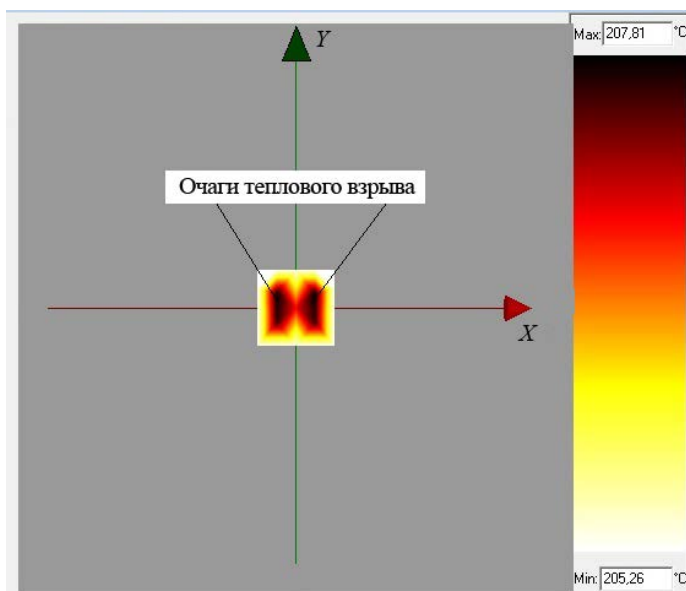


Рис. 4. Распределение температурного поля в осевом сечении цилиндрического образца из пластифицированного ВВ БТФ  $\varnothing 15 \times 15$  мм при скорости нагрева 1,4 °С/мин



Из рис. 4 видно, что область максимального перегрева в ВВ формируется по образующей детали на равном удалении как от центра, так и от ее поверхности.

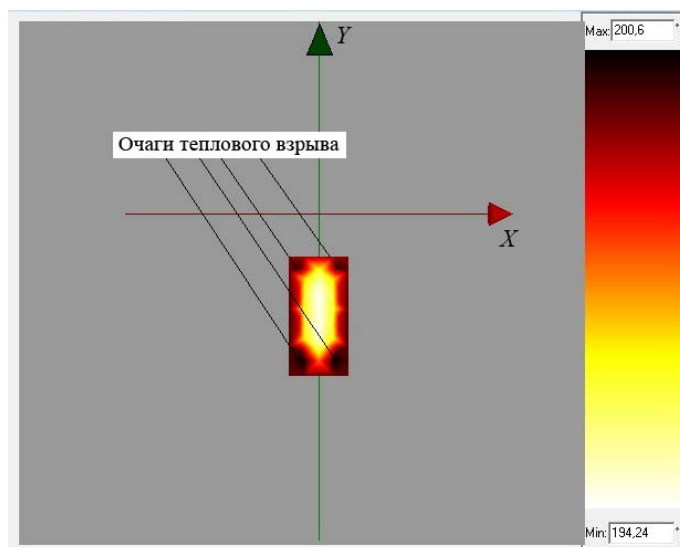


Рис. 5. Распределение температурного поля в осевом сечении цилиндрического образца из пластифицированного ВВ БТФ  $\varnothing 20 \times 40$  мм при скорости нагрева  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

По результатам моделирования теплового взрыва в образцах  $\varnothing 20 \times 40$  мм установлено, что формирование зоны перегрева происходит ближе к торцевым поверхностям в виде кольцевых очагов. При этом следует отметить, что в момент образования очагов теплового взрыва в центре образца температура ВВ близка к температуре его плавления.

В табл. 4 представлены экспериментальные данные и результаты расчета параметров теплового взрыва в исследуемых образцах пластифицированного БТФ, полученные с применением программного модуля TSS ThermEx-Pro [7].

Таблица 4

Расчетно-экспериментальные значения времени и температуры возникновения теплового взрыва в цилиндрических образцах из пластифицированного ВВ БТФ

Параметр теплового взрыва	Расчет	Эксперимент
Образец $\varnothing 15 \times 15$ мм, скорость нагрева $1,4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$		
Время $t$ , с	7767	7860
Температура $T$ , $^\circ\text{C}$	201,8	202,7
Образец $\varnothing 20 \times 40$ мм, скорость нагрева $0,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$		
Время $t$ , с	22950	23875
Температура $T$ , $^\circ\text{C}$	199,1	205,0

Как следует из данных, представленных в табл. 4, расхождение расчетных и экспериментальных значений контролируемых параметров теплового взрыва в образцах из пластифицированного ВВ БТФ при использовании кинетической модели, учитывающей давление газообразных продуктов, составляет:

- для образца  $\varnothing 15 \times 15$  мм – по температуре  $\sim 0,5$  %, по времени  $\sim 1$  %;
- для образца  $\varnothing 20 \times 40$  мм – по температуре  $\sim 3$  %, по времени  $\sim 4$  %.

Таким образом, по результатам моделирования теплового взрыва в цилиндрических образцах из пластифицированного ВВ БТФ можно сделать вывод, что кинетическая модель термораспада пластифицированного БТФ, построенная на основе кинетических кривых разложения микронавески ВВ ( $\sim 2$  мг) и учитывающая влияние давления, возникающего внутри реакционного объема, на кинетику термораспада ВВ, дает удовлетворительный прогноз при оценке реакционной способности образцов из этого ВВ существенно большей массы ( $\sim 20$  г). Следует отметить, что при существенном ( $\sim$  в  $10^4$  раз) увеличении массы моделируемого образца ВВ относительно массы ВВ в ДСК-эксперименте, на основе которого построена кинетическая модель, достоверность прогноза возникновения теплового взрыва снижается, но расчетные значения контролируемых параметров при этом работают в «запас».

## *Заключение*

Методом ДСК в условиях линейного нагрева со скоростью  $2$  °С/мин и степенях заполнения реакционного объема  $0,02$  и  $0,2$  г/см<sup>3</sup> получена серия кинетических кривых для построения кинетической модели термораспада пластифицированного ВВ БТФ. По результатам анализа этих экспериментов сделан вывод, что для повышения достоверности расчетных оценок реакционной способности исследуемого ВВ при построении кинетической модели его термического разложения следует учитывать давление, возникающее в результате физико-химических процессов, происходящих в реакционной системе при нагреве данного ВВ.

Построена кинетическая модель термического разложения пластифицированного БТФ с кинетическими параметрами, рассчитанными одновременно для двух степеней заполнения. Проведена расчетная оценка реакционной способности исследуемого ВВ в условиях неизотермического нагрева при других скоростях нагрева. Результаты расчетов проверены экспериментально.

Показано, что кинетическая модель термораспада пластифицированного ВВ БТФ, построенная на основе кинетических кривых разложения микронавески ВВ ( $\sim 2$  мг) и учитывающая влияние давления, возникающего внутри реакционного объема, на кинетику термораспада ВВ, дает удовлетворительный прогноз при оценке реакционной способности образцов из этого ВВ до  $20$  г.

## Список литературы

1. Kossoy A., Koludarova E. Specific features of kinetics evaluation in calorimetric studies of runaway reactions // *J. Loss Prev. Process Ind.* 1995. Vol. 8, N 4.
2. Бенин А. И., Малинина И. В., Рипачев В. И. Программная система «Кинетика-1» для построения кинетического описания химических реакций в конденсированной фазе. Автоматизация разработки технологических процессов. Л.: ГИПХ, 1984.
3. Методы создания кинетических моделей, учитывающих влияние давления: Методические рекомендации. Санкт-Петербург: ЗАО «Химинформ», 2017.
4. Коссой А. А., Шейман И. Применение кинетически основанных приближений для моделирования термического взрыва. С.- Петербург: ГИПХ, 2003.
5. Frank-Kamenetskii D. A. Diffusion and heat exchange in chemical kinetics. New York: Plenum Press, 1969.
6. Merzanov A. G., Dubovitski F. I. Quasi-stationary theory of thermal explosion of self-accelerating reactions // *J. Phys. Chem.* 1960. Vol. 34, N 10. P. 2235.
7. Моделирование теплового взрыва в твердом веществе, претерпевающем плавление: Методические рекомендации. Санкт-Петербург: ЗАО «Химинформ», 2013.

## Kinetic Model of Thermal Decomposition of Plasticized Explosive BTF

P. S. Belukhina, S. A. Vakhmistrov, S. E. Grebennikova, N. A. Miroshnichenko,  
A. A. Starostina, Yu. V. Sheikov

*Presents the results of the computational and experimental studies of the thermal decomposition kinetics of plasticized BTF. Based on differential scanning microcalorimetry's dates, the thermal decomposition kinetic model of the plasticized BTF was constructed. This model account the pressure realized as a result of the physical and chemical processes existing in a reaction system on heating of this explosive. It was shown that the thermal decomposition kinetic model of plasticized BTF constructed on the basis of kinetic curves of the EM microparticle (~2 mg) decomposition, gives a satisfactory prediction when evaluating the reactivity of samples made of this EM with a significantly larger mass.*