

## ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗОН ГОРЕНИЯ НИТРОЭФИРОВ В ВАКУУМЕ

*Е. Л. Давидчук, В. М. Мальцев*

*(Москва)*

На развитие химической кинетики существенное влияние оказывают спектроскопические исследования по идентификации и количественной оценке промежуточных продуктов реакций [1—3]. В последнее время спектроскопические исследования представляют большой интерес в связи с изучением механизма реакций в факеле пламени при горении конденсированных систем.

Настоящая работа ставила перед собой задачу идентификации спектров излучения факела пламени конденсированных систем, установление распределения по высоте факела пламени обнаруженных продуктов, а также выявление их роли в процессе горения.

Исследовались спектры излучения факела пламени нитроглицерина, нитроклетчатки и пороха Н. Горение образцов осуществлялось в вакуумном объеме установки в интервале давлений 50—750 тор<sup>1</sup>. Выбор такого интервала давлений объясняется стремлением получить лучшее пространственное разрешение зон горения. Кроме того, при этих давлениях менее интенсивно, чем при повышенных давлениях 10÷60 атм (обычных для горения этих веществ на практике), протекают процессы обмена энергией между возбужденными продуктами горения, которые и являются основными излучателями в пламенах.

Основные продукты и полупродукты горения данных конденсированных систем являются простыми двух- и трехатомными молекулами и радикалами. Принимая во внимание температуры, развиваемые пламенами названных веществ, для исследования был выбран ближний инфракрасный диапазон спектра (0,5÷5,5).

Для решения поставленных задач была создана специальная установка [7]. Образцы нитроклетчатки представляли собой параллелепипеды 15×7×7 мм. Для поддержания горения при давлениях 100÷300 тор образец предварительно подогревался кольцевой электрической печью. Температура подогрева контролировалась заделанной в образец термпарой медь—константан. Нитроклетчатка содержала 12% азота. Аналогично проводились опыты с образцами пороха Н. Нитроглицерин сжигался в тонкостенных кварцевых стаканчиках диаметром 3 мм [4].

В работе получены инфракрасные спектры излучения пламен нитроклетчатки, нитроглицерина и пороха Н в диапазоне 0,5÷5,5 от 50 до 750 тор начального давления. Основные результаты представлены в виде графиков абсолютных интенсивностей полос по высоте факела пламени. В выбранном диапазоне длин волн обнаружено 14 характеристических полос. Большинство из них отнесены рядом авторов [3, 8, 9] к излучению паров H<sub>2</sub>O (1,4; 1,85; 2,5 мк) и CO<sub>2</sub> (2,8; 4,37 мк). Определенные трудности возникли при интерпретации полос 2,7; 2,4 и 2,26 мк, основные из которых заключались в том, что все полосы перекрываются несколькими веществами. Однако, следуя авторам [8—12] и принимая во внимание поведение полос индивидуальных веществ, участвующих в перекрытии данной длины волны, оказалось возмож-

<sup>1</sup> Горение этих веществ при повышенных давлениях (1—60 атм) исследовалось в работах [4—6].

ным интерпретировать и эти полосы. Например, полоса 2,7 мк, перекрываемая  $H_2O$ ,  $CO_2$  и  $NO$ , видимо, в значительной степени принадлежит  $NO$ ; полоса 2,4 мк отнесена к  $CO$ ; полоса 3,34 мк — к связи  $C-H$ ; полоса 2,26 мк, перекрываемая  $N_2O$  и  $CO$ , — к  $N_2O$ . Ввиду недостатка литературных данных неотнесенными оставлены полосы 1,66; 1,77 и 0,78 мк. Полосы при 4,18; 3,77 и 4,26 мк, видимо, обусловлены поглощением излучения нагретых диспергированных частиц горящего вещества углекислым газом атмосферы.

На рис. 1—3 представлены распределения интенсивностей полос основных продуктов горения: 1— $CO_2$  (4,37 мк), 2— $NO$  (2,7 мк), 3— $CO$  (2,4 мк), 4— $H_2O+CO_2$  (2,82 мк), 5— $H_2O$  (2,5 мк), 6— $N_2O$

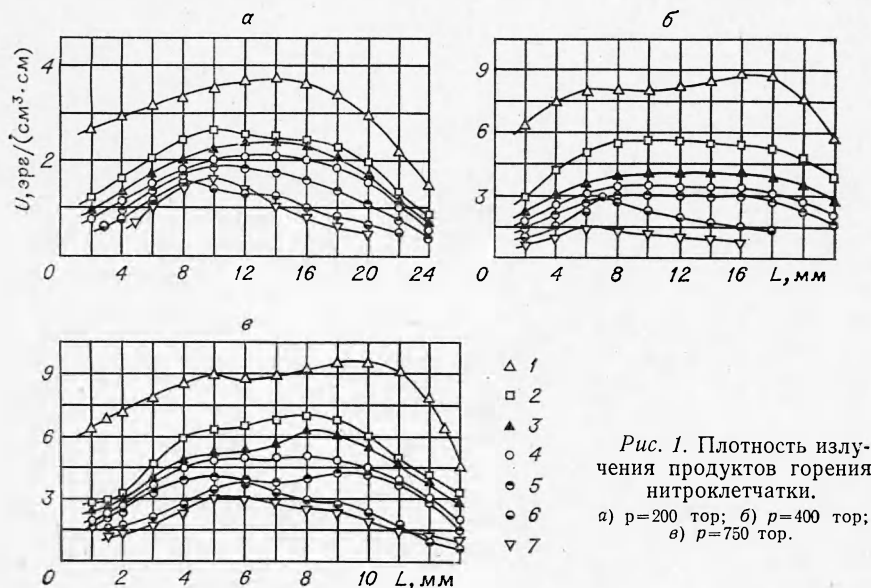


Рис. 1. Плотность излучения продуктов горения нитроцеллючатки.  
а)  $p=200$  тор; б)  $p=400$  тор;  
в)  $p=750$  тор.

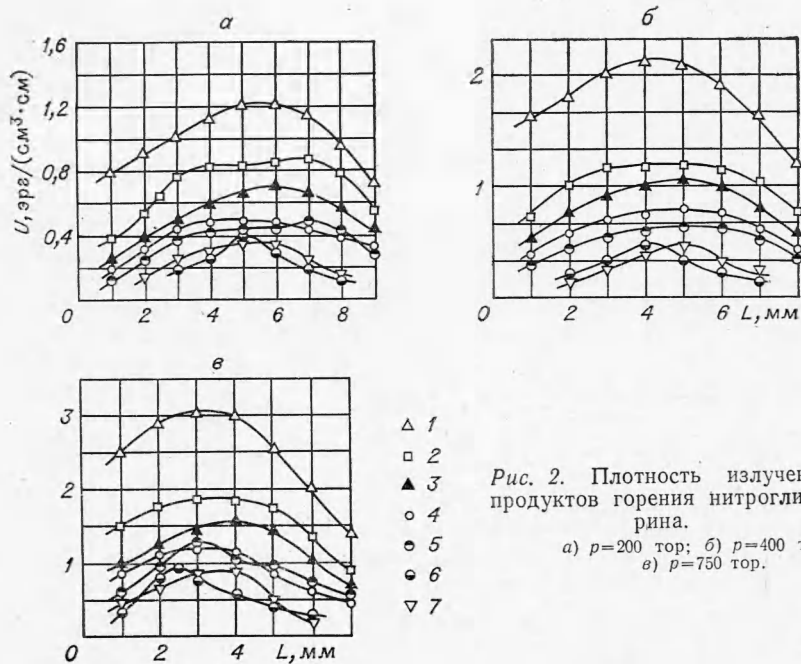


Рис. 2. Плотность излучения продуктов горения нитроглицерина.  
а)  $p=200$  тор; б)  $p=400$  тор;  
в)  $p=750$  тор.

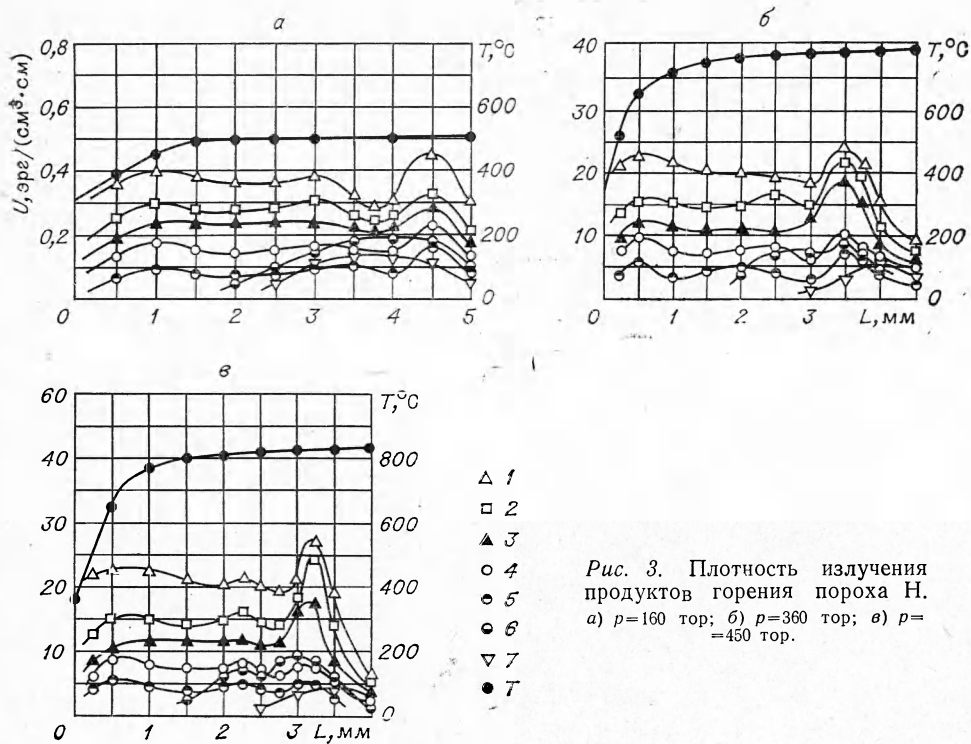


Рис. 3. Плотность излучения продуктов горения пороха Н. а)  $p=160$  тор; б)  $p=360$  тор; в)  $p=450$  тор.

(2,26 мк), 7 — связи С — Н (3,34 мк) для нитроклетчатки, нитроглицерина и пороха Н по высоте факела пламени. По оси абсцисс отложено расстояние от поверхности горения  $L$ , а по оси ординат — плотность излучения  $u$ .

Анализ результатов опытов с нитроклетчаткой показал, что с увеличением начального давления уменьшается роль теплового континуума в длинноволновой области спектра, который для давлений порядка 100 тор вносит основной вклад в излучение. Замечено также, что излучение С — Н интенсивнее при больших давлениях и при давлениях около 200 тор имеет довольно малую пространственную протяженность.

Исследование зон горения нитроглицерина показывает прежде всего существенно меньшую протяженность зон, чем у нитроклетчатки. Характерно также значительно более слабое свечение зон горения нитроглицерина по сравнению с нитроклетчаткой. (При начальных давлениях около 100 тор обнаружить излучение С — Н не удалось.)

Как и следовало ожидать, наиболее сложный характер имеют зависимости интенсивностей полос для пороха Н. На всех полученных графиках характерно наличие трех максимумов излучения (для всех полос, кроме  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$ ). Излучение С — Н наблюдается на относительно больших расстояниях от поверхности горения. При малых давлениях (50–100 тор) излучение С — Н и  $\text{N}_2\text{O}$  зарегистрировать не удалось.

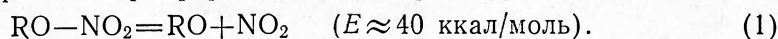
Можно заключить, что для всех исследованных веществ характерно:

- 1) зона максимальной яркости полос с увеличением давления приближается к поверхности горения;
- 2) максимум излучения  $\text{N}_2\text{O}$  всегда находится ближе к поверхности горения, чем максимум излучения  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{CO}_2$ ;
- 3) максимум излучения С — Н приблизительно совпадает с максимумом излучения  $\text{N}_2\text{O}$ .

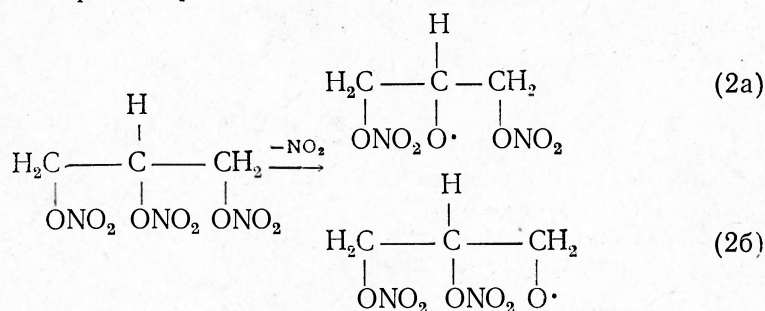
Если за меру концентрации продуктов горения взять яркости излучения их характеристических полос, то важнейшим выводом из полученных экспериментальных данных является то, что  $N_2O$  выделяется на более ранних стадиях горения по сравнению с  $CO$ ,  $NO$  и  $CO_2$ .

На основе полученных данных о высвечивании продуктов горения ( $N_2O$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $CO_2$ ) и данных других авторов [13, 14] можно предположить последовательность химических превращений по высоте факела пламени исследуемых составов.

Из работ [13—15] известно, что первым актом химических превращений при горении нитроэфиров является отрыв группы  $NO_2$ .

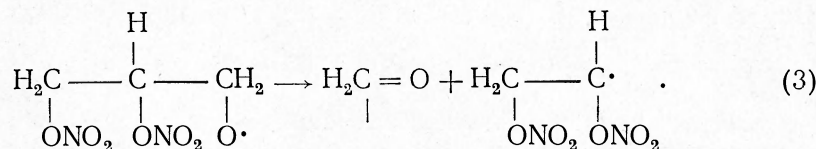


Или на примере нитроглицерина

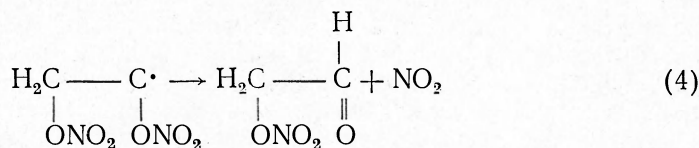


Оба радикала дают одни и те же продукты, поэтому рассмотрим только (2б).

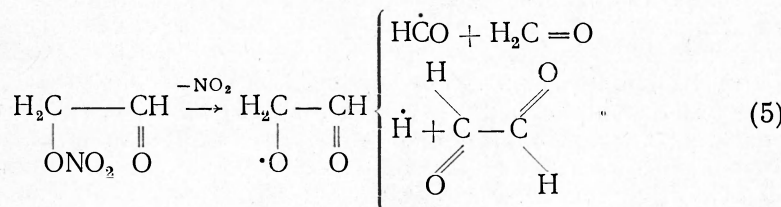
Следующим шагом разрушения нитроэфиров может быть либо разрыв связи  $C-H$ , либо разрыв связи  $C-C$ . Поскольку связь  $C-C$  слабее, то реакция идет, видимо, так:



Полученный нестабильный радикал распадается по слабой связи  $O-N$

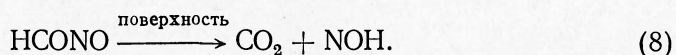
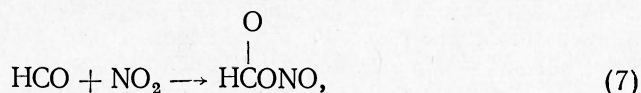
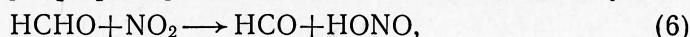


и затем

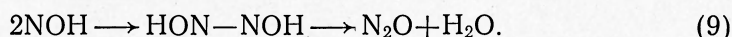


Двуокись азота  $NO_2$ , полученная в результате реакций (1), (4), 5), а также формальдегид  $H_2CO$ , полученный из реакций (3), (5), были обнаружены в работах [13, 16]. (Установка, примененная в данной работе, не позволяла обнаружить эти вещества.) По-видимому, обнаруженные в данной работе  $N_2O$ ,  $CO$ ,  $CH$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  являются продуктами дальнейших реакций.

Энергия активации окисления формальдегида составляет всего 21 ккал/моль, что может способствовать быстрому протеканию этой стадии вслед за предыдущими. Модифицировав механизм окисления формальдегида Шеера [17] посредством замены  $O_2$  на  $NO_2$ , получим:

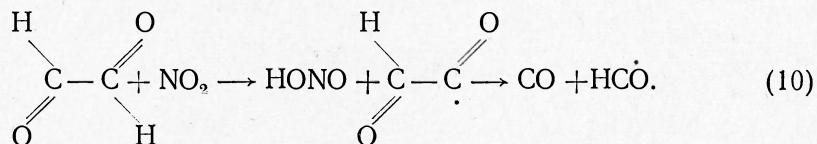


Катализирующей поверхностью могут служить диспергированные частицы топлива. Образованный на этой стадии нитроксил образует  $N_2O$ .



(Димер  $HON-NOH$  нестабилен при повышенных температурах и поэтому не обнаружен.)  $N_2O$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ , видимо, являются продуктами реакций (8) и (9), а появление  $CO$  и  $NO$  можно объяснить реакциями окисления глиоксаля.

Реакции для глиоксаля, полученного в реакции (5), аналогичны реакциям для формальдегида.



Энергия активации реакции с  $NO_2$  составляет около 20 ккал/моль. Образующийся в (10)  $CO$ , видимо, быстро реагирует с  $NO_2$



Следует отметить, что концентрация  $CO_2$  в соответствии с излагаемым механизмом разложения нитроэфиров может возрастать, так как  $CO_2$  может образовываться в результате окисления как формальдегида, так и глиоксаля, что подтверждается нашими экспериментальными результатами (см. рис. 1—3). Изменения концентрации  $N_2O$  по высоте факела пламени обусловлены реакцией (9). Полученный по реакции (6)  $HONO$ , как и  $HNO_2$ , нестабилен в отношении связи  $O-H$ , и распадается на  $NO$  и  $OH$ , давая в конечном счете  $H_2O$ .

В работе также рассматривался вопрос о природе возбуждения свечения продуктов горения. В пользу термического происхождения свечения говорит то, что оно увеличивается с начальным давлением горения. В случае хемилюминесценции с увеличением давления должно было бы происходить тушение свечения [1, 18]. Кроме того, проведенные нами оценки тепловых эффектов [19] реакций показывают, что их значения недостаточны для возбуждения хемилюминесценции. Например, в реакциях, дающих обнаруженные продукты горения  $NO_2 + CO = CO_2 + NO$ , тепловой эффект мал и составляет  $-54,8$  ккал/моль, а для  $2NOH = N_2O + H_2O$   $\Delta H = -85,8$  ккал/моль.

Вместе с тем проведенные исследования говорят о том, что продукты реакций горения не находятся в состоянии полного термодинамического равновесия.

Поступила в редакцию  
26/III 1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. Изд. АН СССР, 1944.
2. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. Изд. АН СССР, 1958.
3. А. Г. Гейдон. Спектроскопия пламен. М., ИЛ, 1959.
4. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
5. Л. Брайс, Б. Крауфорд и др. ВРТ, 1951, 4.
6. В. М. Мальцев, А. Г. Стасенко и др. ФГВ, 1973, 9, 2.
7. Е. Л. Давидчук, В. М. Мальцев. ФГВ, 1974, 10, 5.
8. Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
9. Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М., «Мир», 1969.
10. W. M. Mal'tsev. Gen. Sem. Dep. Chem. Eng. Un. Utah, 1972.
11. R. F. Nightingale, A. R. Downie et al. J. Phys. Chem., 1954, 53, 1047.
12. E. Zirkind. 11-th Symp. Int. on Comb. Berkeley, 1966, p. 613.
13. H. A. Bent, B. Crawford. J. Phys., Chem., 1959, 63, 941.
14. П. Ф. Похил. Докт. дисс. ИХФ АН СССР.
15. H. A. Bent, B. Crawford. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 1793.
16. D. P. Needham, J. Powling. Proc. Roy. Soc. (London), 1955, 232A, 337.
17. N. D. Scheer. 5-th Symp. Int. on Comb. N. Y., 1955, p. 435.
18. В. Я. Шляпнотх, О. Н. Карпухин и др. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М., «Наука», 1966.
19. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. Глушко. М., 1962.

УДК 662.2+536.46

## О КРИТИЧЕСКОМ ДИАМЕТРЕ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

*Б. Н. Кондриков, Б. В. Новожилов*

*(Москва)*

Вопрос о влиянии теплотерь на возможность существования стационарного режима горения и на его устойчивость теоретически рассматривался в [1—5]. В [1] исследовалось горение газов, причем было показано, что понижение температуры в зоне горения из-за теплоотвода обратно пропорционально квадрату скорости горения. Это обстоятельство приводит к тому, что при достаточно больших теплотерях (малых диаметрах образца) и сильной зависимости скорости горения от температуры в зоне химической реакции происходит срыв горения — стационарный режим вообще не существует. В [2] указано, что при горении конденсированных веществ неадиабатичность процесса приводит к потере устойчивости стационарного режима. Граница возможности его существования не достигается. Связь скорости горения на пределе устойчивости со скоростью в адиабатических условиях и выражение для критического диаметра найдены в [3]. Отметим, что в [2, 3] горение рассматривалось в предположении, что температура поверхности горящего вещества не зависит от начальной температуры.

В [4, 5] исследовалось влияние теплотерь на возможность существования и устойчивость стационарного режима горения безгазовых систем. Установлено, что в таких системах при увеличении теплоотвода может осуществляться как срыв горения (отсутствие стационарного режима), так и потеря устойчивости. Та или иная возможность реализуется в зависимости от значений начальной температуры и температурного коэффициента скорости горения.