

Авторы выражают благодарность Н. А. Белкиной за помощь в оформлении рисунков.

Поступила в редакцию
13/VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Варшавский. Тр. БНТ НКАП, № 6. М., 1945.
2. Д. Сполдинг. Сб. «Вопросы горения и детонационных волн», М., Оборонгиз, 1958.
3. Г. Годсейв. Сб. «Вопросы горения и детонационных волн», М., Оборонгиз, 1958.
4. Ф. А. Вильямс. Теория горения. М., «Наука», 1971.
5. Изода, Кумагаи. Вопросы горения. Матер. VI и VII международных симпозиумов по горению. Пер. с англ. Под ред. С. А. Гольденберга. М., 1963.
6. S. Kotake, T. Okazaki. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1969, 12, 5.
7. A. S. M. Nuzuzaman, J. M. Beer. Combust. Science and Technology, 1971, 3, 17—24.
8. A. B. Hedlei, A. S. M. Nuzuzaman. Prog. Review Journal of the institute of Tuel, 1971, XLIV. 360.
9. В. Н.Bloshenko, А. Г. Мержанов и др. «Горение и взрыв». Матер. Третьего Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1972.
10. Ю. М. Григорьев, Б. И. Хайкин и др. ЖФХ, 1970, XIV, 3.
11. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
12. С. Е. Polimeropoulos, R. L. Peskin. Combust. Flame, 1969, 13, 166—172.

УДК 536.46

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗОН ГОРЕНИЯ ФАКЕЛА ПЛАМЕНИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

*В. М. Мальцев, А. Г. Стасенко, В. А. Селезнев,
П. Ф. Похил
(Москва)*

Спектроскопические исследования по идентификации и количественной оценке промежуточных продуктов в процессе горения оказали существенное влияние на развитие теории цепных реакций и химической кинетики [1—3]. В настоящее 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 спектра излучения факела пламени конденсированных систем, установления распределения по высоте факела пламени обнаруженных продуктов, а также по возможности выявление степени их участия в процессе горения.

Исследовались спектры излучения факела пламени гексогена, модельного смесового состава на основе перхлората аммония с полиметилметакрилатом, нитроклетчатки. Горение образцов исследуемого состава изучалось в бомбе постоянного давления в интервале от 1 до 40 атм в среде азота и аргона.

Для оценки характера горения (размеров зон горения, структуры факела) производилось фотографирование горящего образца. Исследование пламени, образующегося при горении, производилось двумя спектральными методами — фотографическим и фотоэлектрическим [4]. Фотографический метод наиболее полезен для получения общей картины спектра при измерениях длин волн и при идентификации спектров. Фотоэлектрический метод применялся в основном для количественных измерений интенсивности спектра.

В работе использовались два спектрографа: ИСП-51 (рабочий диапазон 3600—10 000 Å) и ИСП-28 (диапазон длин волн 2000—6000 Å). Спектр излучения, полученный на выходе спектрографа, мог фиксироваться на пленку или на барабанную приставку, которая приводилась в движение через редуктор от двигателя.

Помимо идентификации спектров излучения, в данной работе предусматривалось установление распределения обнаруженных продуктов на высоте факела пламени. Используемый для этого фотографический метод состоял в том, что горящий образец топлива освещался сзади ртутным источником света через интерференционный фильтр, вырезающий узкую спектральную область вблизи линии 4358 Å. Образец топлива и изображение ртутного источника фокусировались на щель спектрографа. Одновременная регистрация спектра факела пламени топлива и ртутной линии осуществлялась через щель спектрографа с определенным временем экспозиции. По перекрытию света ртутной лампы несгоревшей частью образца определялось положение поверхности топлива на фотопленке. Путем сравнения положения начала излучения компонентов пламени с положением начальной точки излучения ртутной линии можно получить пространственную границу между компонентом и поверхностью топлива.

Горение конденсированных систем

Характерной особенностью горения конденсированных систем является многостадийный характер превращения исходного вещества в конечные продукты.

На рис. 1 представлено распределение температуры по высоте факела пламени нитроклетчатки, полученное методом инфракрасной пирометрии [5]. Быстрый подъем температуры вблизи поверхности заряда нитроклетчатки обусловлен завершением реакции разложения диспергируемой массы конденсированной фазы [6], что согласуется с результатами по измерению прозрачности факела пламени [7]. Во второй зоне пламени наблюдается незначительный рост температуры («темная зона»), выше которой (уже в третьей зоне) существует значительное увеличение температуры, что обусловлено экзотермическими реакциями с большой скоростью тепловыделения. В третьей зоне температура достигает максимального значения. Характерно наличие на температурных кривых плато, которое при повышении давления возникает в едва заметный перегиб и при более высоких давлениях полностью исчезает. При этом зона максимальной температуры приближается к поверхности образца — топлива.

Обработка профилей температуры, полученных термпарной методикой [8] в конденсированной фазе топлива и с помощью инфракрасной пирометрии [5] в дымогазовой и газовой зонах факела пламени [4], позволила рассчитать тепловыделение вследствие химических реакций в каждой из зон факела пламени, а также подвод тепла из дымогазовой зоны в конденсированную фазу в зависимости от давления. Из рассмотрения кривой $g(T)$ на рис. 1 видно, что скорость тепловы-

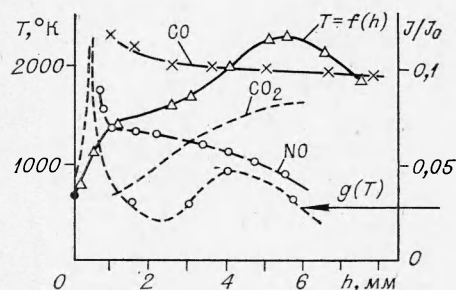


Рис. 1. Распределение температуры, функции $g(T)$ и относительной интенсивности CO , CO_2 , NO по высоте факела пламени нитроклетчатки, $p=30$ атм.

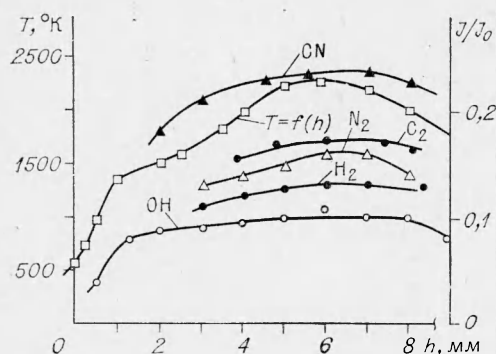
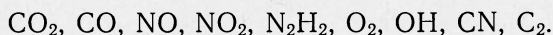


Рис. 2. Распределение температуры и относительной интенсивности CN, N₂, H₂, OH по высоте факела пламени нитроцеллюлозы, $p=30$ атм.

деления достигает своего первого максимума в реакционном слое конденсированной фазы топлива. Вторым максимум скорости тепловыделения расположен на определенном расстоянии от поверхности заряда и обусловлен интенсивным разложением диспергируемой массы топлива. Затем значение функции уменьшается и вновь возрастает, достигая своего третьего максимума в зоне максимальной температуры факела пламени.

Нитроцеллюлоза. Исследования кинетики разложения нитроцеллюлозы [9] показали, что первым возможным актом разложения является отрыв NO₂ от молекулы нитроцеллюлозы, в результате чего двуокись азота и атомарный кислород, который получается при разрыве цепочки O—NO₂, вступают в реакцию с пороховым остатком и дают другие продукты разложения—NO₂, CO₂, CO, H₂O, N₂. Состав и количественный выход продуктов разложения нитроцеллюлозы исследованы в работе [10]. В работе [9] спектроскопически было определено содержание NO₂ в продуктах разложения нитроцеллюлозы в токах инертного газа при температуре 135°С и показано, что 40—50% азота содержится в виде NO₂. Следует отметить, что, поскольку нитроцеллюлоза при температуре распада находится в твердом состоянии, в ней возможен токохимический распад, связанный с локальным образованием и развитием его зародышей [11]. Установлены основные испускающие агенты пламени:



Существенным при рассмотрении вопроса об излучении пламени является определенное положение начала высвечивания тех или иных компонентов в продуктах по отношению к поверхности образца. На рис. 1, 2 приведено распределение основных компонентов по высоте факела пламени нитроцеллюлозы при давлении 30 атм (I/I_0 —отношение интенсивности исследуемой спектральной линии к интенсивности линии ртутного источника $\lambda=4358 \text{ \AA}$). По высоте факела пламени на расстоянии от поверхности горения 0,5—0,7 мм высвечивает радикал OH. В «темной зоне» на высоте 1,5—2 мм интенсивно высвечивается радикал CN. Это связано, по-видимому, с повышенным содержанием связанного азота в продуктах разложения нитроцеллюлозы. Появление радикала C₂ наблюдается вблизи зоны максимальной температуры. Кроме указанных радикалов, фиксируется уменьшение CO и NO и увеличение концентрации CO₂, H₂, N₂ по высоте факела.

Спектр излучения факела пламени нитроцеллюлозы сильно отличается от спектра исследуемых составов значительным возрастанием интенсивности конти-

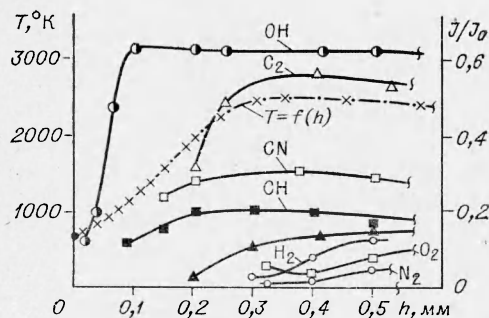


Рис. 3. Распределение температуры и относительной интенсивности OH, C₂, CN, CH, H₂, O₂, N₂ по высоте факела гексогена, $p=30$ атм.

ниума, соответствующего реакциям $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$ и $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + h\nu$. Это объясняется присутствием в продуктах разложения нитроклетчатки значительного количества окислов азота, а также CO и CO_2 .

Гексоген. Данные термического разложения гексогена [12] говорят о том, что в интервале давлений до 1 атм при температурах от 213 до 299°С основными продуктами разложения являются H_2 , NO, CO_2 , N_2O , N_2 , CO. Распределение температуры и обнаруженных продуктов горения по высоте факела гексогена при давлении 30 атм приведено на рис. 3. Непосредственно у поверхности горения образца гексогена наблюдается интенсивное излучение радикала OH. На расстоянии 0,1 мм интенсивность излучения достигает максимального значения и в дальнейшем по высоте факела пламени изменяется слабо. Высвечивание радикалов C_2 , CN, CN появляется на расстоянии 0,1—0,2 мм от поверхности горения и заметно возрастает по мере приближения к зоне максимальной температуры факела пламени.

Кроме указанных полос наблюдаются сплошные спектры в областях 5200—6000 Å и 3400—4500 Å. Первый спектр можно отнести к реакции $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$, а второй к реакции $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + h\nu$.

Перхлорат аммония+полиметилметакрилат. Термическому разложению перхлората аммония посвящено большое количество экспериментальных исследований [13, 14]. Основными продуктами разложения можно считать Cl_2 , O_2 , H_2O , NO, HCl, HClO. На рис. 4 показано распределение температуры и основных обнаруженных продуктов горения по высоте факела пламени. Следует отметить, что вблизи поверхности заряда наблюдается интенсивное излучение радикала OH, превосходящее излучению радикалов C_2 , CN. Значительную интенсивность полосы OH можно объяснить интенсивным образованием O и H как активных промежуточных продуктов разложения смеси. В спектре излучения, как и при горении нитроклетчатки и гексогена, обнаружено наличие двух интенсивных континуумов в областях 3400—4500 и 4000—6000 Å.

Обсуждение результатов

В процессе разложения конденсированной фазы исследуемых составов образуется горючая смесь, а окислительно-восстановительные реакции, идущие между ее компонентами со значительным выделением тепла, инициируют возникновение пламени, создавая протяженную зону горения с определенным температурным распределением. Обратимся теперь к механизму реакций в газовой фазе.

В. Н. Кондратьев [1] предполагает наличие двух различных механизмов окисления углеводородов в области горения и области медленного окисления. Так как для излучения обычных горячих пламен углеводородов характерны полосы OH, CN, C_2 , а также CO, свидетельствующие о наличии в зоне горения атомарного кислорода, то в развитии реакций в газовой фазе в пламенах углеводородов главное участие принимают атомы и радикалы.

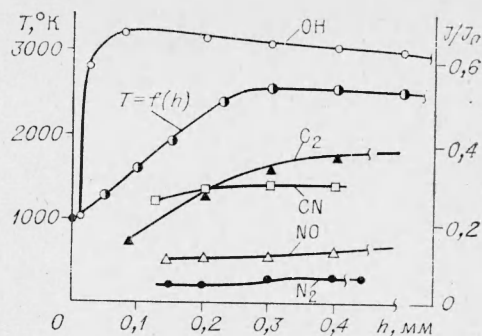


Рис. 4. Распределение температуры и относительной интенсивности OH, C_2 , CN, NO, N_2 по высоте факела пламени состава перхлорат аммония+полиметилметакрилат.

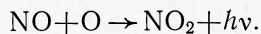
Наличие такого стадийного механизма было установлено и спектроскопически по присутствию в пламени как продуктов полного окисления, так и промежуточных продуктов. Такая стадийность, по мнению В. Н. Кондратьева, носит вероятностный характер, заключающийся в том, что в условиях медленного окисления углеводородов наблюдаются процессы, идущие с наименьшей затратой энергии, в частности процесс прямого присоединения (процессы образования свободных радикалов и атомов в этом случае оказываются подавленными). В условиях же горячего пламени протекают процессы с участием свободных радикалов и атомов, так что при больших концентрациях активных центров относительная вероятность процессов, идущих с участием атомов и радикалов, становится настолько большой, что дает качественное изменение механизма реакции. С этой точки зрения следует приписать атомам и радикалам ведущую роль в механизме горения. Реакции с их участием сопряжены с небольшими энергиями активаций, необходимыми, согласно квантово-механическим представлениям об элементарном химическом акте, для перехода активированного комплекса из одного квантового состояния в другое. Механизм превращения химической энергии, освобождающейся при элементарном химическом акте, в электронную энергию возбуждения в настоящее время не представляется в полной мере ясным.

В работе [2] рассматриваются два механизма превращения химической энергии в электронную энергию возбуждения. Условием, определяющим какой-либо из указанных механизмов возбуждения, является достаточность теплового эффекта реакций для возбуждения соответствующего излучения. Это особенно существенно в случае обменного механизма, где процесс возбуждения связан с разрывом химических связей, т. е. затратой энергии. Поэтому такой механизм следует предполагать лишь в тех случаях, когда в нем принимают участие химически непрочные молекулы.

Приведенные в работе экспериментальные результаты по идентификации спектра излучения факела пламени конденсированных систем (нитроклетчатка, гексоген, перхлорат аммония+полиметилметакрилат) показывают существование в пламени радикалов OH, CH, CN, C₂, NH и конечных продуктов, которые свойственны излучению пламени углеводородов.

Рассмотрим общие спектральные закономерности, наблюдаемые в продуктах горения гексогена, нитроклетчатки и перхлората аммония+полиметилметакрилат.

В спектрах излученных пламен наблюдается непрерывный континуум излучения от 4000 до 6000 Å, а также континуум от 3400 до 4500 Å. В работе [3] было показано, что излучение континуума 4000—6000 Å связано с реакцией между окисью азота и свободными атомами кислорода



Энергия, освобождающаяся при этой реакции, составляет 72 ккал/моль. Реакция имеет и более общий интерес, поскольку появление континуума в спектре излучения является индикатором, позволяющим судить о наличии в пламени атомарного кислорода.

Высвечивание второго континуума в продуктах горения можно отнести к реакции $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + h\nu$, позволяющей также судить о наличии в пламени свободного атомарного кислорода.

Далее следует остановиться на вопросе возникновения свободного кислорода в факеле пламени. Некоторые авторы [1] считают достаточным для возникновения атомарного кислорода любого случайного про-

