

6. Марголин А. Д., Крукин В. Г., Хубаев В. Г. и др. ФГВ, 1978, 14, 6.
7. Денисюк А. П., Архипов А. Г., Калашников И. В. и др. ФГВ, 1984, 20, 5.
8. Александров В. В., Болдырева А. В. и др. Докл. АН СССР, 1973, 210, 1, 161.
9. Александров В. В., Тухтаев Р. К. и др. ФГВ, 1974, 10, 4.
10. Архипов А. Г., Денисюк А. П., Кондриков Б. Н. ФГВ, 1987, 23, 3.

г. Москва

Поступила в редакцию 17/IV 1989

УДК 541.124 : 547

А. Е. Фогельзанг, В. Ю. Егоршев, В. П. Синдицкий, М. Д. Дугов

## ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ГОРЕНИЯ

Исследование горения твердых органических азидов представляет несомненный интерес, поскольку горение производных азотисто-водородной кислоты распространяется за счет тепла, выделяющегося в результате протекания первичной реакции разложения азидной группы, а не вторичной реакции окисления — восстановления, как это происходит в случае нитросоединений. Поэтому можно ожидать, что в отличие от нитросоединений именно устойчивость азидов будет определять скорость их горения.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей горения нитропроизводных азидобензолов, для которых известно [1], что взаимное расположение азидной и нитрогрупп влияет на устойчивость соединения, изменяя ее в сотни и тысячи раз. Кроме того, положение групп  $N_3$  и  $NO_2$  в молекуле определяет механизм разложения и, как следствие этого, тепловой эффект первичной реакции (рис. 1).

Распад нитроазидобензолов (НАБ), не содержащих нитрогруппы в *орто*-положении к азидной, начинается с отщепления молекулы азота и образования чрезвычайно реакционноспособного промежуточного соединения нитрена  $R\ddot{N}$  [2] (нитренный механизм), дальнейшее превращение которого (в основном внедрение по связям  $C-N$  и  $C-C$ ) приводит к выделению практически всей энергии ( $\sim 280$  кДж/моль), запасенной в азидной группе.

Разложение *о*-нитроазидобензолов протекает через стадию внутримолекулярной циклизации, приводящей к образованию фуроксана и выделению молекулы азота [1, 2] (фуроксанный механизм). На первой стадии высвобождается только 30—50 % энергии, запасенной в азидной группе, а остальная энергия выделяется лишь после разложения образовавшегося относительно устойчивого фуроксанового цикла. Отметим,

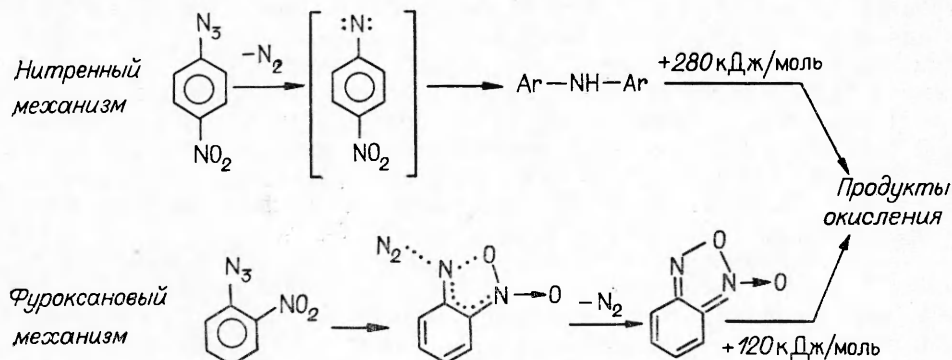


Рис. 1. Механизмы разложения НАБ.

Таблица 1

Соединение	$T_{пл}^*$ , К	Механизм*	Данные по термическому разложению [1,12—14], $k=B \cdot \exp(-E/RT)$			$T_{г}^*$ , К (расчет при $p=10$ МПа)	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$p$ , МПа	$b^*$	$v$	$u$ , см/с ( $p=10$ МПа)
			$\lg B$	$\frac{E, \text{кДж}}{\text{моль}}$	$k \cdot 10^4$ (373 К), с <sup>-1</sup>						
<i>o</i> -Нитроазидобензол	326	ф	12,3	109,8	8,2	2170	1510	0,3—36	0,22	0,74	1,2
<i>m</i> -Нитроазидобензол	328	н				2170	1520	0,1—36	0,63	0,73	3,4
<i>n</i> -Нитроазидобензол	347	н	16,8	170,1	0,001	2170	1560	0,1—36	0,65	0,72	3,4
2,4-Динитроазидобензол	339	ф	—	93,4	308	2510	1520	0,5—36	0,20	0,80	1,3
2,6-Динитроазидобензол	353	ф	—	—	2,2	2510	1720	0,4—36	0,33	0,77	1,9
3,5-Динитроазидобензол	369	н	—	—	—	2510	1580	0,1—36	0,89	0,67	4,1
4,6-Динитро-2-азидофенол	337	н	—	—	—	2150	1650	0,1—2,3 2,3—36	1,17 1,41	0,72 0,50	—
2,4,6-Тринитроазидобензол	366	ф	—	—	17,7	3140	1850	0,2—36	0,36	0,83	2,4
4,6-Динитро-1,3-диазидобензол	372	ф	—	—	—	2960	1650	0,1—36	2,05	0,70	10,3
2,4,6-Тринитро-1,3,5-триазидобензол	403	ф	12,1	108,8	7,1	4490	1650	0,1—0,17 0,17—0,66 0,66—36	2,68 1,53 1,88	0,65 0,34 0,82	12,4
6-Нитро-5-азидобензофураксан	362	н				2940	1660	0,1—36	1,85	0,71	9,5

\* Ф означает, что вещество разлагается по фураксановому механизму, а н — по нитренному;  $T_{пл}$ ,  $T_{г}$  — температуры плавления и горения соответственно. Закон горения —  $u = bp^v$  [см/с].

что при  $T = 373$  К скорость разложения *o*-нитроазидобензола в  $10^4$  раз превосходит скорость распада *para*-изомера.

В настоящей работе были исследованы *o*-, *m*- и *n*-нитроазидобензол, 2,4-, 2,6- и 3,5-динитроазидобензол, 4,6-динитро-2-азидофенол, 2,4,6-тринитроазидобензол, 4,6-динитро-1,3-диазидобензол, 2,4,6-тринитро-1,3,5-триазидобензол и 6-нитро-5-азидобензофураксан.

Скорость горения измеряли фотографическим методом. Заряды готовили прессованием исследуемых веществ в трубки из оргстекла с внутренним диаметром 4 и толщиной стенки 2 мм. Для 4,6-динитро-1,3-диазидобензола и 2,4,6-тринитро-1,3,5-триазидобензола использовали методику изготовления зарядов в виде тонких пластин [3]. Распределение температуры в волне горения измеряли ленточными вольфрам-рениевыми П-образными микротермопарами толщиной 5 мкм. Влияние начальной температуры на скорость горения исследовали в электротермостате. Состав газообразных продуктов горения анализировали на газовом хроматографе ЛХМ-8Д. Основные свойства исследованных веществ приведены в табл. 1.

Зависимость скорости горения  $u$  от давления  $p$  для изомеров мононитроазидобензола приведена на рис. 2, а. Сравнение скоростей горения НАБ и нитропроизводных бензола [4, 5] показывает, что введение азидной группы в нитробензол приводит к росту  $u$  в 10—25 раз во всем исследованном интервале  $p$ , причем все моонитроазидобензолы горят быстрее ди- и даже тринитробензола. Положение нитрогруппы в молекуле НАБ оказывает существенное влияние на величину скорости горения (см. табл. 1), но ожидаемой корреляции между устойчивостью со-

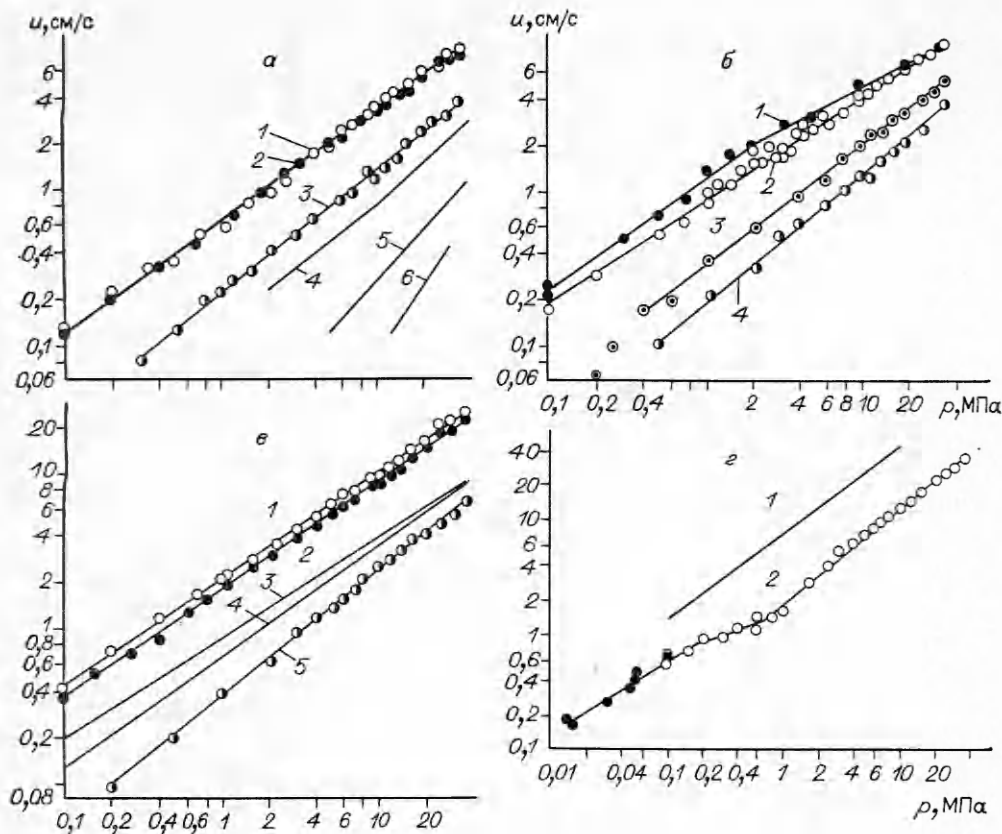


Рис. 2. Зависимость скорости горения НАБ от давления.

а) *n*-(1), *m*-(2) и *o*-нитроазидобензол (3), 1, 3, 5-тринитробензол (4), 1, 3-динитробензол (5), нитробензол (6); б) 4, 6-динитро-2-азидофенол (1), 3, 5-динитроазидобензол (2), 2, 6-динитроазидобензол (3), 2, 4-динитроазидобензол (4); в) 4, 6-динитро-1, 3-диазидобензол (1), 3-нитро-5-азидобензофуоксан (2), 3, 5-динитроазидобензол (3), *n*-нитроазидобензол (4), 2, 4, 6-тринитроазидобензол (5); г) циануртриазид (1), 2, 4, 6-тринитро-1, 3, 5-триазидобензол (2) (темные точки на кривой 2 — данные работы [7]).

единения и скоростью горения нет. Так, наименее устойчивый из трех изомеров — *o*-нитроазидобензол при  $p = 0,1 \div 36$  МПа горит в 2,5—3,0 раза медленнее более устойчивых *мета*- и *пара*-изомеров.

Известно, что введение каждой дополнительной нитрогруппы в молекулу нитросоединения приводит к увеличению скорости горения в 2—3 раза [5, 6]. Совершенно иная картина наблюдается в случае мононитроазидобензола. 2,4-Динитроазидобензол и *o*-нитроазидобензол горят с одинаковой скоростью (рис. 2, б), т. е. введение в *o*-нитроазидобензол в *пара*-положение к азидной группе дополнительной нитрогруппы, не влияющей ни на устойчивость, ни на механизм разложения соединения, не изменяет скорости его горения, хотя расчетная температура горения НАБ возрастает на 300 К (см. табл. 1). В то же время 2,4-динитроазидобензол можно рассматривать как *n*-нитроазидобензол, в молекулу которого введена вторая нитрогруппа в *орто*-положение к азидной. При таком подходе дополнительная нитрогруппа, уменьшающая термическую устойчивость соединения в  $3 \cdot 10^5$  раз и изменяющая нитренный механизм разложения на фуоксановый, приводит к снижению скорости горения азиды почти в 3 раза. 3,5-Динитроазидобензол горит практически с той же скоростью, что и *m*-нитроазидобензол, т. е. и в этом случае вторая нитрогруппа, не изменяющая механизм распада азиды, не влияет на скорость его горения. Примерно с такой же скоростью, как и 3,5-динитробензол, горит 4,6-динитро-2-азидофенол, не содержащий нитрогруппы в *орто*-положении к азидной и разлагающийся по нитренному механизму.

Наличие в молекуле 2,6-динитроазидобензола второго заместителя в *орто*-положении к азидной группе оказывает тормозящее пространственное влияние на реакцию образования фуроксана [1]. Поэтому 2,6-динитроазидобензол обладает большей термической устойчивостью, чем 2,4-динитроазидобензол, и, в отличие от последнего, частично разлагается по нитренному механизму. Возможно, именно с этим связано то, что 2,6-динитроазидобензол горит быстрее 2,4-динитроазидобензола, но медленнее 3,5-динитроазидобензола.

При введении в молекулу *n*-нитроазидобензола двух нитрогрупп в *орто*-положение к азидной образуется 2,4,6-тринитроазидобензол (пикрилизид), который, в отличие от *n*-нитроазидобензола, разлагается по фуроксановому механизму. Интересно отметить, что при переходе от *n*-нитроазидобензола к пикрилизиду термическая устойчивость соединений уменьшается в  $1,7 \cdot 10^4$  раз, теплота взрывчатого превращения возрастает в 1,5 раза и, несмотря на это, скорость горения падает (рис. 2, *в*).

Увеличение числа азидных групп в молекуле НАБ, в отличие от нитрогрупп, приводит к росту скорости горения. Так, 4,6-динитро-1,3-дiazидобензол во всем исследованном диапазоне давлений горит в 2—3 раза быстрее 3,5-динитроазидобензола (см. рис. 2, *в*). Следует отметить, что несмотря на то, что обе азидные группы в 4,6-динитро-1,3-дiazидобензоле имеют в *орто*-положении нитрогруппу, одна азидная группа всегда распадается по нитренному механизму, так как образование линейного бензодифуроксана невозможно [1]. 6-Нитро-5-азидобензофуроксан, образующийся из 4,6-динитро-1,3-дiazидобензола, во всем исследованном интервале давлений имеет почти такую же скорость горения, что и исходный diaзид. По всей видимости, скорости их горения определяются распадом одной и той же азидной группы.

Из веществ, содержащих три азидные группы, исследован 2,4,6-тринитро-1,3,5-триазидобензол. Зависимость  $u(p)$  в интервале 0,1—36 МПа (рис. 2, *г*) продолжает зависимость, полученную при  $p = 0,006$ —0,1 МПа [7]. Известно, что 2,4,6-тринитро-1,3,5-триазидобензол способен легко разлагаться при нагревании с образованием бензотрифурооксана [1]. Вероятно, этим объясняется сравнительно невысокая скорость горения  $u = 12$  см/с при  $p = 10$  МПа. В то же время циануртриазид, который также содержит в молекуле три азидные группы, но разлагается по нитренному механизму, горит при  $p = 10$  МПа с  $u = 44$  см/с [3].

Таким образом, исследование ароматических нитроазидов показало, что строение соединений оказывает решающее влияние на величину  $u$ . Особенно отчетливо это заметно при сопоставлении скоростей горения изомеров. В этой связи измерено распределение температуры в волне горения *о*-, *м*- и *п*-нитроазидобензола. Температуры поверхности  $T_n$  и первого пламени  $T_1$  ( $T_1$  достигается в непосредственной близости от поверхности горения) для *орто*-изомера при одинаковых условиях всегда ниже, чем для *мета*- и *пара*-изомеров (табл. 2). Измеренная температура горения  $T_r$  *мета*- и *пара*-изомеров до  $p = 4$  МПа также выше, чем  $T_r$  *орто*-изомера. При более высоких  $p$  значения  $T_r$  *орто*- и *пара*-изомеров практически равны, но они на 300—400 К ниже расчетной (2170 К при 10 МПа). На температурных профилях, полученных при горении *орто*-изомера при  $p = 4$  и 7 МПа, отчетливо видно два пламени: после достижения  $T_1$  имеется участок, где  $dT/dx = 0$ . При горении *мета*- и *пара*-изомеров четкой границы между пламенами нет. При  $p < 1$  МПа на осциллограммах, полученных при горении всех изомеров, виден широкий расплавленный слой: участок от температуры плавления до  $T_n$ . В расплавленном слое наблюдаются интенсивные пульсации температуры, что, по-видимому, связано с протеканием в нем экзотермической реакции с образованием газообразных продуктов.

Можно было предположить, что расхождение между расчетными и измеренными температурами горения связано либо с тем, что активный кислород, находящийся в молекуле НАБ, не успевает полностью про-

Таблица 2

Соединение	$p$ , МПа	$u$ , см/с	$T_{II}^*$ , К	$T_I$ , К	$T_{II}$ , К
<i>o</i> -Нитроазидобензол	0,45	0,12	557±8	830	990
	1,0	0,25	584±15	870	1100
	4,0	0,60	635±13	1120	1780
	7,0	0,84	655±12	1200	1800
	10,0	1,20	685±26	1320	1850
<i>n</i> -Нитроазидобензол	0,1	0,12	581±22	1070	1200
	0,3	0,27	584±34	1130	1320
	0,6	0,44	604±21	1160	1340
	1,0	0,63	626±30	1200	1330
	4,0	1,70	—	1360	1750
	33,0	8,0	—	—	1740 **
<i>m</i> -Нитроазидобензол	0,1	0,12	568±6	1080	1220
	1,0	0,63	616±13	1200	1340

\* Доверительная вероятность 95 %. Число параллельных опытов 3—7.

\*\* Измерено термопарами толщиной 20 мкм.

реагировать с горючим даже при  $p = 30$  МПа, либо с тем, что не полностью выделяется энергия, запасенная в азидной группе. Проведенный анализ газообразных продуктов, образующихся при сгорании *n*-нитроазидобензола, показал, что даже при атмосферном давлении в продуктах горения отсутствуют оксиды азота.

Были рассчитаны температуры горения НАБ в предположении, что в продуктах остаются непрореагировавшими группы <sup>1</sup> C=N, NO<sub>2</sub>, NO, фуроксановый или фуразановый цикл. Данные расчетов подтвердили, что низкие температуры горения не связаны с образованием оксидов азота. Сопоставление полученных результатов расчета с измеренными температурами и данным по механизму распада [1] позволило предложить схему превращения НАБ и в волне горения, представленную на рис. 3.

При горении *o*-нитроазидобензола на первой стадии (в *k*-фазе и вблизи поверхности) отщепляется азот и образуется фуроксан. Протекание этой реакции обеспечивает повышение температуры <sup>2</sup> до 837—

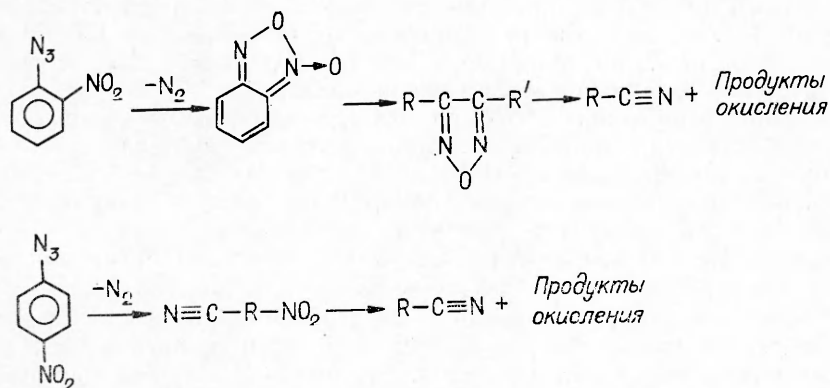


Рис. 3. Схема превращения НАБ в волне горения.

<sup>1</sup> Известно, что при распаде органических азидов и фуроксанов одним из продуктов может быть  $R-C\equiv N$  [2].

<sup>2</sup> Здесь и далее первое значение расчетной температуры соответствует  $p = 0,1$  МПа, а второе — 30 МПа.

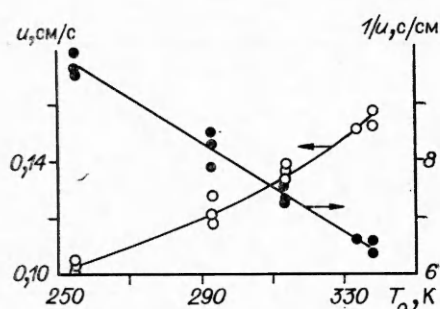


Рис. 4. Зависимость скорости горения *p*-нитроазидобензола от начальной температуры.

молекулу НАБ, остается в нитрильной группе. Это приводит к снижению  $T_r$  на 400–430 К, что и наблюдается в эксперименте.

Путь превращения *m*- и *p*-нитроазидобензола несколько иной. На первой стадии происходит разложение азидной группы с образованием нитрильного производного, содержащего непрореагировавшую нитрогруппу. Это соответствует  $T = 967 \div 1116$  К, наблюдаемой в термодинамических измерениях. Затем нитрогруппа восстанавливается. Нитрильная группа, так же как и в первом случае, не разлагается.

Сравнение температур первого пламени *o*- и *p*-нитроазидобензола показывает, что реально тепловой эффект ведущей реакции горения *p*-нитроазидобензола  $Q = c_p(T_1 - T_0)$  превышает тепловой эффект реакции *орто*-изомера не в 2 и более раз, как следует из схемы, приведенной на рис. 1, а лишь в 1,5 раза. Это объясняется образованием уже на первой стадии превращения *p*-нитроазидобензола соединений, содержащих энергоемкие нитрильные группы.

Для *p*-нитроазидобензола получена зависимость  $u$  от начальной температуры  $T_0$  в интервале  $T = 253 \div 333$  К (рис. 4). Провести аналогичное исследование для *орто*-изомера не удалось из-за его малой термической устойчивости. Температурный коэффициент скорости горения *p*-нитроазидобензола  $\beta$ , полученный из зависимости  $u(T_0)$ , оказался равным  $5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Критерий устойчивости Зельдовича [8],  $Z = \beta(T_{\pi} - T_0 + L/c_p) = 1,88$ , где  $L = 115$  кДж/кг — теплота плавления (вычислена из соотношения  $L/T_{\pi} = 54,4$  Дж/(моль · К)),  $c_p = -1,3$  кДж/(кг · К) — теплоемкость конденсированного вещества.

Если ведущая реакция протекает в конденсированной фазе ( $Z > 1$ ) и  $T_{\pi} = \text{const}$  ( $T_{\pi} = T_{\text{кнп}}$ ), то зависимость  $u(T_0)$  в координатах  $1/u - T_0$ , согласно [8], прямая линия, которая отсекает на оси абсцисс отрезок, равный  $T_{\pi} - L/c_p$ . Значение  $T_{\pi} = 590$  К, полученное из зависимости  $u(T_0)$ , практически совпадает с экспериментальным.

Можно предположить, что при горении *o*-нитроазидобензола, так же как и *p*-нитроазидобензола, ведущая реакция протекает в к-фазе. В этом случае зависимость  $u(T_{\pi})$  в координатах  $\ln u - 1/T_{\pi}$  — прямая линия. Экспериментальные точки ложатся на прямую, тангенс угла наклона которой отвечает энергии активации ведущей реакции 120 кДж/моль, что практически совпадает с энергией активации разложения *o*-нитроазидобензола (см. табл. 1).

Рассчитаем скорости горения *o*- и *p*-нитроазидобензола, используя данные термодинамических измерений (см. табл. 2) и кинетику медленного термического разложения (см. табл. 1), полагая, что ведущая реакция протекает либо в конденсированной, либо в газовой фазе (г-фазе). Если ведущая реакция протекает в к-фазе, выражение для скорости горения имеет вид [9]

$$u_{\text{м}} = \frac{1}{c_p(T_{\pi} - T_0) + L} \sqrt{2\lambda_{\text{к}} Q \rho_{\text{к}} (RT_{\pi}^2/E) B \exp(-E/RT_{\pi})},$$

996 К. Затем фуросан восстанавливается до фуразана, что позволяет получить  $T = 1115 \div 1348$  К, которая совпадает с измеренной  $T_1$ . Первая стадия отчетливо видна на температурных профилях только в области низких давлений. При повышении  $p$  эти стадии трудно различить, но появляется третья стадия, на которой весь кислород, содержащийся в молекуле, используется на окисление. Состав продуктов горения отличается от термодинамически равновесного тем, что один из атомов азота, входящих в

Таблица 3

Соединение	p, МПа	u <sub>м</sub> , кг/(м <sup>2</sup> ·с)			Соединение	p, МПа	u <sub>м</sub> , кг/(м <sup>2</sup> ·с)		
		Эксперимент	Расчет				Эксперимент	Расчет	
			к-фаза	г-фаза				к-фаза	г-фаза
o-Нитроазидобензол	0,45	1,8	2,0	2,0	n-Нитроазидобензол	0,1	1,8	1,1	23
	1,0	3,8	3,6	4,3		0,3	4,2	1,3	67
	4,0	9,1	10,2	50		0,6	6,9	2,2	121
	7,0	12,7	14,3	100		1,0	9,8	4,0	212
	10,0	18,1	23,2	204					

а для г-фазы [9]

$$u_m = \frac{2RT_1^2}{E} \sqrt{\frac{\lambda_k \rho_k B \exp(-E/RT_1)}{Q(T_1 - T_0)}}$$

где  $u_m$  — массовая скорость горения;  $E$  — энергия активации ведущей реакции;  $B$  — предэкспоненциальный множитель;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\lambda_k, \lambda_g$  — коэффициенты теплопроводности к- и г-фаз;  $\rho_k, \rho_g = \mu p/RT_1$  — плотности к- и г-фаз;  $\mu$  — молярная масса вещества;  $Q$  — теплота ведущей реакции (рассчитана исходя из  $T_1$ ). При расчетах принимали  $\lambda_k = 0,16$  Дж/(м·с·К),  $\lambda_g = 0,08$  Дж/(м·с·К),  $c_p = 1300$  Дж/(кг·К),  $\mu = 0,164$  кг/моль.

Как видно из табл. 3, предположение о реакции в к-фазе приводит к расчетным значениям  $u$ , хорошо согласующимся с экспериментальными. Таким образом, есть все основания считать, что ведущая реакция при горении *o*- и *n*-нитроазидобензола протекает в к-фазе. Однако это не объясняет, почему более устойчивые *мета*- и *пара*-изомеры, разлагающиеся по нитренному механизму, во всем интервале давлений горят в 2,5—3,0 раза быстрее, чем *орто*-изомер. Из табл. 2 видно, что при одинаковых условиях значения  $T_n$  и  $T_1$  для *m*- и *n*-нитроазидобензола всегда выше, чем для *o*-изомера. Предложенная схема превращения НАБ в волне горения объясняет только более высокую  $T_1$  *мета*- и *пара*-изомеров. Однако ведущая реакция протекает не в газовой, а в к-фазе, поэтому определяет скорость горения  $T_n$ . Можно предположить, что при горении *n*-нитроазидобензола, так же как и при горении тетрила [10],  $T_n = T_{кип}$ . На это косвенно указывает вид зависимости  $u(T_0)$ .

В случае *o*-нитроазидобензола картина, вероятно, несколько иная. Из-за меньшего по сравнению с *n*-нитроазидобензолом теплового эффекта ведущей реакции температура поверхности *o*-изомера ниже температуры его кипения, а поверхность образуется в тот момент, когда концентрация газообразных продуктов разложения вещества достигает определенного предела. Здесь следует оговориться, что предельно допустимое содержание газообразных продуктов в к-фазе существенно превышает то, которое может раствориться в ней, так как процесс разложения вещества в волне горения идет с очень большой скоростью, а для образования новой фазы (пузырька газа) необходимо значительное время. Если бы температура поверхности определялась растворимостью газообразных продуктов разложения в расплавленном слое к-фазы, то, согласно [11], коэффициент  $\nu$  в законе горения  $u = br^\nu$  был бы больше единицы, что не наблюдается (см. табл. 1).

Таким образом, скорость горения НАБ зависит от взаимного расположения нитро- и азидогруппы. Более устойчивые соединения, содержащие нитрогруппу в *мета*- и *пара*-положении к азидной, горят быстрее менее устойчивых *орто*-изомеров. Значение  $u$  зависит от теплового эффекта ведущей реакции, в данном случае — распада азидной группы, протекающего в к-фазе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хмельницкий Л. И., Новиков С. С., Годовикова Т. И. Химия фуроксапов (строение и синтез).— М.: Наука, 1981.
2. Аткинсон Р. С. Общая органическая химия/Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса.— М.: Химия, 1982.— Т. 3.
3. Фогельзанг А. Е., Егоршев В. Ю., Пименов А. Ю. и др. Докл. АН СССР, 1985, 282, 6, 1449.
4. Смагин Н. П., Кондриков Б. Н. // Взрывное дело.— М.: Недра, 1982.— № 84/41.
5. Кондриков Б. Н., Свиридов Е. М. ФГВ, 1971, 7, 2, 204.
6. Кондриков Б. Н., Райкова В. М., Самсонов Б. С. ФГВ, 1973, 9, 1, 84.
7. Беляев А. Ф., Беляева А. Е. Докл. АН СССР, 1947, 56, 491.
8. Зельдович Я. Б. ЖЭТФ, 1942, 12, 11/12, 498.
9. Беляев А. Ф. ЖФХ, 1938, 12, 1, 93.
10. Марголин А. Д., Фогельзанг А. Е. ФГВ, 1966, 2, 2, 10.
11. Якушева О. Б., Максимов Э. И., Мержанов А. Г. ФГВ, 1966, 2, 3, 125.
12. Dyall L. K., Kemp J. E. J. Chem. Soc., 1968, B, 9, 976.
13. Patai S., Gotshal Y. J. Chem. Soc., 1966, B, 6, 489.
14. Корсунский Б. Л., Апина Т. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, 9, 2080.

г. Москва

Поступила в редакцию 21/VI 1989

УДК 614.841.12

*С. Г. Цариченко, Ю. Н. Шебеко, А. Я. Корольченко,  
О. Я. Еременко, В. Д. Келлер*

### ВЛИЯНИЕ ТУРБУЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ БЕДНЫХ ВОДОРОДОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ В ЗАМКНУТОМ СОСУДЕ БОЛЬШОГО ОБЪЕМА

Внимание многих исследователей привлекают вопросы взаимодействия распространяющегося по газозвушной смеси пламени с турбулизирующими препятствиями. Помимо теоретического интереса изучение данной проблемы имеет большое прикладное значение в связи с задачей обеспечения пожаро- и взрывобезопасности технологического оборудования и производственных помещений. В ряде работ обнаружено существенное ускорение пламени при взаимодействии с турбулизирующими препятствиями [1—6]. При этом опыты выполнялись либо в открытом пространстве [1, 2], либо в полуограниченных объемах [3—6], когда возможно истечение свежей смеси и продуктов сгорания за счет их расширения. В то же время влияние турбулизаторов на распространение пламени в замкнутых сосудах изучено недостаточно. Здесь следует отметить работу [7] по исследованию влияния решеток на сгорание водородовоздушных смесей различного состава, результаты которой, по мнению самих ее авторов, носят предварительный характер.

Цель настоящей работы — исследование влияния турбулизаторов различных типов на сгорание бедных водородовоздушных смесей в замкнутом сосуде большого объема.

Экспериментальный стенд создан на основе цилиндрического реакционного сосуда объемом 20 м<sup>3</sup> (диаметр  $d = 2,2$  м, высота 5,5 м), рассчитанного на давление до 1,0 МПа, и включал в себя, помимо сосуда системы вакуумирования, подачи компонентов смеси и перемешивания, зажигания и регистрации давления. Перед опытом реакционный сосуд вакуумировали, затем подавали в него требуемые количества водорода и воздуха и перемешивали смесь вентиляторами. В предварительных опытах показано, что однородность смеси достаточно высока (максимальная разница в концентрациях водорода  $c_{H_2}$  не превышает 0,3 % (по объему), в том числе и в области расположения турбулизаторов). Турбулизаторы испытывали в двух сериях опытов.

© 1990 Цариченко С. Г., Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Еременко О. Я., Келлер В. Д.