

Приведенное рассуждение требует подтверждения по двум пунктам: нужно показать, что образование широкого слоя расплава приводит к погасанию, и проверить экспериментально, образуется ли такой широкий слой.

Указанный механизм снижения предельного давления горения добавками, конечно, не является универсальным. Добавки могут быть катализаторами, поглотителями некоторых промежуточных продуктов и так далее.

Рассмотренный путь влияния излучения, а следовательно, и поглощающих свет добавок на пределы горения не является единственным. Излучение может существенно влиять на передачу энергии из одних зон горения в другие, на потерю энергии. Поглощающие свет добавки способны увеличить поток энергии из зоны пламени к поверхности конденсированной фазы за счет повышения коэффициента черноты пламени и, наоборот, отсекают поток излучения; увеличивать потери энергии из зоны пламени или отсекают это излучение. Возможность такого сложного влияния добавок на устойчивость горения увеличивается, если добавка поглощает свет и каталитически активна. Известно [6], например, что малые количества (0,1—1,3%) хромита меди повышают нижнее предельное давление горения перхлората аммония, по-видимому, из-за увеличения потерь тепла из зоны горения за счет повышения излучательной способности вещества, а большие количества (3—5%) той же добавки снижают пределы давления, по-видимому, за счет каталитического влияния.

Авторы выражают благодарность Н. Ф. Пятакову, осуществившему синтез исследуемого вещества.

*Поступила в редакцию
22/III 1970*

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Bachman, W. Horton, *a. o. J. Amer. Soc.*, 1957, 73, 2769.
2. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. *ФГВ*, 1967, 3, 1.
3. Л. Д. Ландау. *ЖЭТФ*, 14, 240, 1944.
4. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
5. Н. Д. Лебедева, В. Л. Рядненко. *ЖФХ*, 1968, 42, 9, 2318.
6. I. V. Levy, R. Friedeman. 8-th Symposium on Combustion, N. Y., 1962, p. 663.

УДК 662.311.1+662.312.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ДИНИТРОКСИДИЭТИЛНИТРАМИНА

*Э. И. Максимов, Ю. М. Максимов, В. Ф. Чуков
(Москва)*

В работах, посвященных исследованию термического разложения и теплового взрыва динитроксидиэтилнитрамина (дины) [1—3], было показано, что при температурах 150—170°С имеет место экзотермическое разложение в конденсированной фазе. Учитывая, что значения температур кипения органических веществ подобных дине не являются высокими,

можно предполагать, что при ее горении реакция в конденсированной фазе будет сопровождаться испарением исходного вещества. По механизму горения вещества с одновременным протеканием разложения и испарения конденсированной фазы относят к труднолетучим [4]. Поскольку теория горения труднолетучих веществ в настоящее время не разработана, изучение веществ, подобных дине, представляет научный интерес. Исследование горения дины, на наш взгляд, интересно также в методическом отношении. Так как дина горит с малой скоростью [5], то фронт горения ее должен быть достаточно широким. Эта особенность выгодно отличает горение дины от большинства взрывчатых веществ и позволит, как будет показано ниже, получить достоверные сведения о температурном профиле фронта горения.

В настоящей работе предпринята попытка всестороннего изучения закономерностей горения дины с помощью различных экспериментальных методов.

Методика экспериментов

Перед опытами дина предварительно плавилась при температуре 60°C и заливалась в стеклянные стаканчики с внутренним диаметром $0,9\text{ см}$ и высотой 3 см . Толщина стенки стаканчика составляла $0,1\text{ см}$.

При изучении горения дины применялись следующие методики.

1. Для снятия зависимости скорости горения от давления сжигание образцов проводилось в бомбе постоянного давления в атмосфере азота. Скорость горения определялась фоторегистрацией процесса на движущуюся пленку фоторегистра ФР-П. Каждая экспериментальная точка, приведенная на графиках, является средней 5—7 опытов.

2. Характер и особенности горения дины фиксировались с помощью съемки кинокамерой «Конвас».

3. Для записи температурного распределения фронта горения дины при давлении 9 кг/см^2 применялись вольфрам-рениевые термопары. Термопара, представляющая собой прокатанную ленту толщиной 10 мк и шириной 150 мк , натягивалась в стаканчике, в котором предварительно проделывались отверстия диаметром 1 мм . Отверстия в стаканчике замазывались смесью каолина с жидким стеклом, после чего стаканчик заполнялся расплавленной диной.

В опытах при атмосферном давлении с целью избежания ошибок, связанных с возмущением фронта горения термопарой, использовалась установка, позволяющая вводить термопару во фронт горения как со стороны исходного вещества (прямой ход), так и со стороны пламени (обратный ход). Общий вид установки по определению температурного профиля в режиме прямого и обратного хода термопары представлен на рис. 1. Концы прокатанной термопары пропускались через тонкие керамические трубки, которые крепились к держателю. Держатель подвешивался на нити, которая наматывалась на ось электродвигателя СД-2 с числом оборотов $n=2\text{ об/мин}$. Для выдерживания строгой вертикальности движения держатель двигался в направляющих. Термопара вводилась в стаканчик с жидкой диной, начальная температура которой составляла 55°C . Вещество поджигалось, и записывался температурный профиль от начальной температуры до максимальной. Затем включался электродвигатель и термопара начинала догонять фронт горения дины со скоростью $0,04\text{ см/сек}$, что приближенно составляет удвоенную скорость горения дины, и процесс записывался в обратном порядке. Такая манипуляция повторялась несколько раз. Таким образом, в условиях

одного опыта производилась многократная запись температурного распределения в режимах прямого и обратного хода термопары.

5. Для выяснения роли различных зон при горении дины ряд экспериментов был проведен при перегрузках. Перегрузки создавались вращением бомбы постоянного давления емкостью 5 л. Эта установка позволяла изучать процесс при давлениях от 1 до 40 кГ/см^2 , перегрузках до $a=1000\text{ g}$ (g — ускорение свободного падения) и температуре вещества 20°C .

Действие перегрузки было направлено со стороны продуктов реакции к фронту горения дины. Схема установки представлена на рис. 2. Стеклоянный стаканчик с диной крепился в бомбе, которая затем заполнялась азотом и приводилась во вращение до нужной скорости электрическим двигателем, число оборотов которого регулировалось изменением напряжения. Контроль скорости вращения осуществлялся тахогенератором.

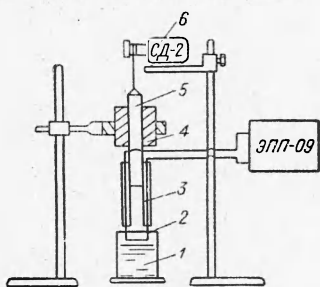


Рис. 1. Схема установки по определению температурного профиля.

1 — стаканчик с жидкой диной; 2 — термопара; 3 — керамические трубки; 4 — направляющие; 5 — держатель; 6 — электрический двигатель.

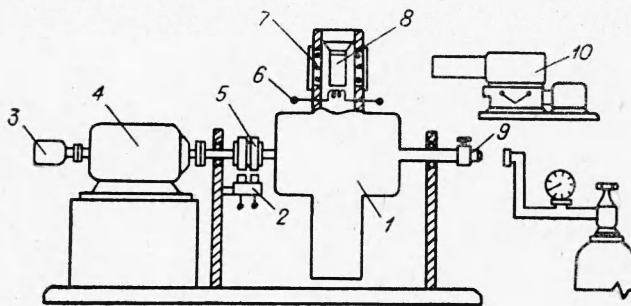


Рис. 2. Схема установки для изучения горения веществ при перегрузках.

1 — вращающаяся бомба постоянного давления; 2 — контакты системы зажигания; 3 — тахометр; 4 — электродвигатель; 5 — токосъемник; 6 — электрическая спираль; 7 — окна камеры; 8 — стаканчик с диной; 9 — штуцер для подвода азота; 10 — фоторегистр.

ром и вольтметром. Зажигание дины производилось спиралью, на которую подавалось напряжение через скользящий контакт. Скорость горения определялась по фоторегистрации процесса на движущуюся пленку регистра. Качество изображения было хорошим, несмотря на прерывистую запись процесса горения. Управление установкой дистанционное. На пульте управления располагалась система регулировки оборотов мотора, счетчик числа оборотов, система поджигания, управление фоторегистром.

Экспериментальная часть

1. Зависимость скорости горения от давления была исследована при начальных температурах 20 и 55°C . Результаты представлены на рис. 3.

Опыты при $T_0=20^\circ\text{C}$ (дина в этом случае находилась в твердом состоянии) проводились в диапазоне давлений от 1 до 100 кГ/см^2 . Эмпирически зависимость $u(p)$ можно выразить формулой

$$u = (0,03 + 0,008 p) \text{ см/сек.}$$

Зависимость скорости горения от давления при $T_0=55^\circ\text{C}$ (дина была в жидком состоянии) снималась в диапазоне давлений

5—25 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$. В этом случае зависимость $u(p)$ может быть представлена в виде

$$u = (0,045 + 0,0125 p) \text{ см/сек.}$$

2. Исходя из начальных температур 20 и 55° С были вычислены значения температурного коэффициента $\beta = \frac{\partial \ln u}{\partial T_0}$ для ряда давлений по приближенной формуле

$$\beta = \frac{\Delta u}{u_{\text{ср}} \left(\Delta T_0 + \frac{Q_{\text{пл}}}{C_p} \right)},$$

где $\Delta u = u_1 - u_2$ — разность скоростей горения при начальных температурах 55 и 20° С для данного давления, $u_{\text{ср}} = \frac{u_1 + u_2}{2}$, ΔT_0 — разность начальных температур.

Поскольку начальные температуры брались по разные стороны от температуры фазового перехода, то в ΔT_0 необходимо внести поправку, равную $\frac{Q_{\text{пл}}}{C_p}$, где $Q_{\text{пл}}$ — теплота плавления, C_p — удельная теплоемкость. Значения теплоты плавления ($Q_{\text{пл}} = 23,5 \text{ ккал/г}$) и удельной теплоемкости ($C_p = 0,38 \text{ ккал/г} \cdot \text{град}$) взяты из [6].

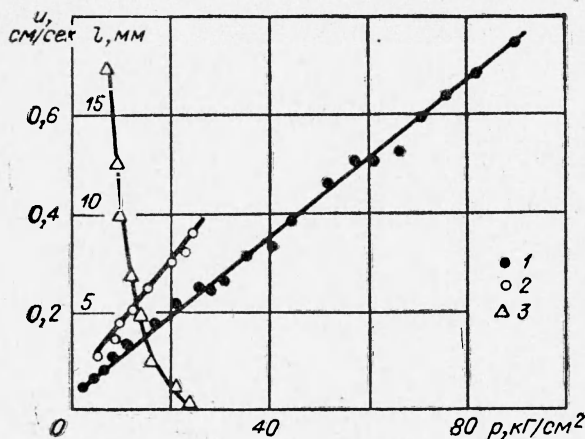


Рис. 3. Зависимость скорости горения дины при начальной температуре 20 (1), 55° С (2) и расстояния от нижней кромки пламени до поверхности конденсированной фазы (3) от давления.

В таблице приведены значения температурного коэффициента скорости горения дины β для некоторых давлений. Как видно, температурный коэффициент практически не зависит от давления.

3. Было замечено, что, начиная с 8 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$, при начальной температуре 20° С, на некотором удалении от поверхности жидкой фазы появлялось ярко-белое пламя. При повышении давления пламя приближалось к конденсированной фазе и при $p = 25 \kappa\Gamma/\text{см}^2$ сливалось с поверхностью. Зависимость расстояния от нижней кромки пламени до поверхности конденсированной фазы от давления представлена на рис. 3 и может быть описана формулой

$$l = \frac{700}{p^{2,5}} \text{ см.}$$

4. Для исследования структуры зоны реакции с помощью кино съемки проводилось наблюдение за поверхностью горения дины. Вещество предварительно плавилось при температуре 60° С и заливалось в стеклянный стаканчик диаметром 16 мм. Съемка велась через дно стаканчика из оптически прозрачного стекла. Просмотр кино пленки показал, что на поверхности горящей дины

$p, \kappa\Gamma/\text{см}^2$	$\beta, 1/\text{град}$
9	$4,35 \cdot 10^{-3}$
10	$4,42 \cdot 10^{-3}$
15	$4,76 \cdot 10^{-3}$
20	$4,73 \cdot 10^{-3}$
25	$4,5 \cdot 10^{-3}$

образуются, растут и разрушаются пузырьки. Мгновенная фотография поверхности горения дины представлена на рис. 4.

5. Была осуществлена запись температурного профиля горения дины прямым и обратным ходом термопары при $p=1 \text{ атм}$ и $T_0=55^\circ\text{С}$ (рис. 5). Прямая и обратная записи дали практически одинаковые результаты. Это дает право утверждать, что температурные измерения были выполнены корректно. Как видно из рис. 5, ширина фронта горения в этом случае составляет примерно 10 мм. В профиле температуры можно различить два участка, разделенных резким перегибом кривой. Температура точки перегиба с точностью до $\pm 10^\circ\text{С}$ является постоянной и составляет $T_n = 235^\circ\text{С}$. Максимальная температура составляет $T_r = 880 \pm 50^\circ\text{С}$. Ширина зоны, на которой температура повышается от T_0 до T_n , равна примерно 3 мм.

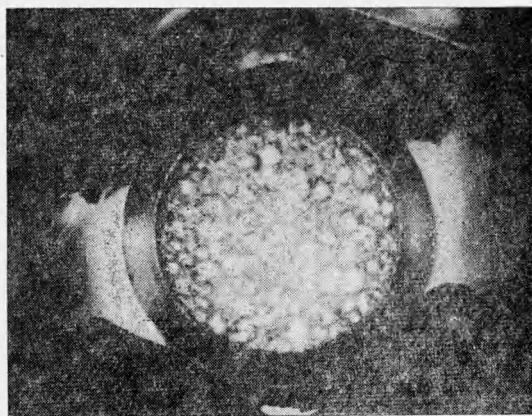


Рис. 4. Фотография поверхности горения дины. Увеличено в 2,7 раза.

6. Проведены исследования температурного профиля горения дины при давлении 9 кг/см^2 и начальной температуре 50°С . Для горения дины при этом давлении характерно появление яркого пламени. Поскольку в опытах термопара сгорала, то запись проводилась по отдельным участкам. Так при замере температуры в конденсированной фазе и вблизи ее применялись прокатанные непокрытые термопары. На участке от конденсированной фазы до зоны пламени использовались непрокатанные термопары, на которые наносился защитный слой. Непосредственно в зоне пламени

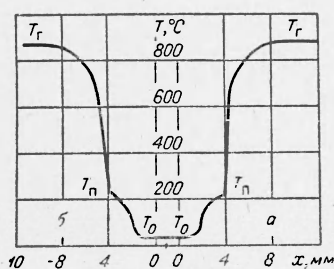


Рис. 5. Запись температурного профиля горения дины прямым (а) и обратным (б) ходом термопары при $p=1 \text{ атм}$.

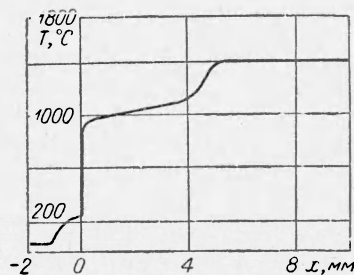


Рис. 6. Температурный профиль горения дины при $p=9 \text{ кг/см}$.

температура измерялась термопарами, вставленными в кварцевый капилляр. Приведенный на рис. 6 температурный профиль есть результат многих опытов. Как видно из рис. 6, максимальная температура, достигаемая при горении в этом случае, составляет $T_{\text{max}} = 1400^\circ\text{С}$ с точностью до $\pm 100^\circ\text{С}$. Для распределения температуры характерно, что она не сразу растет до своего максимального значения, а имеет ступеньку

в области от $T_r = 980 \pm 70^\circ \text{C}$ до температуры $1150 \pm 70^\circ \text{C}$. Температура точки перегиба составляет $T_n = 280 \pm 10^\circ \text{C}$. Ширина фронта, на котором температура повышается от T_0 до T_n равна 1 мм, а на участке от температуры T_n до T_r ширина фронта составляет 0,5 мм.

7. Изучение скорости горения дины во вращающейся бомбе постоянного давления проводилось при давлениях 10, 30, 40 $\text{кг}/\text{см}^2$. Как показали опыты (рис. 7), скорость горения, в данном интервале давлений, не зависит от перегрузки до определенных ускорений, выше которых дина не горит. Так при 10 $\text{кг}/\text{см}^2$ скорость горения оставалась неизменной примерно до $a_{пр} = 9g$. Для давления 30 $\text{кг}/\text{см}^2$ предельная перегрузка устойчивого горения дины составляла примерно $a_{пр} = 35g$, для 40 $\text{кг}/\text{см}^2$ соответственно $a_{пр} = 80g$.

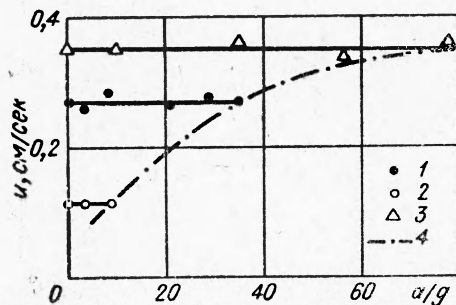


Рис. 7. Зависимость скорости горения дины от перегрузки.
 p , $\text{кг}/\text{см}^2$: 1 — 30, 2 — 10, 3 — 40; 4 — граница раздела области горения дины от области, где дина не горит.

При приближении перегрузки к предельной имело место частое недогорание образцов. Скорость горения недогоревших образцов дины не отличалась от скорости горения в случае полного их сгорания. Следует заметить, что значения предельных перегрузок устойчивого горения взяты для случаев, когда из серии опытов при данном давлении сгорало полностью примерно 50% образцов.

Каждая экспериментальная точка на приведенном графике является средней 10—12 опытов, разброс результатов при данной перегрузке лежал в пределах 10%.

Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют сделать определенные выводы по механизму горения дины.

Из температурного профиля (см. рис. 6) можно заключить, что имеются три пространственно разделенные зоны тепловыделения.

Первая зона соответствует интервалу температур от 200°C до 250°C . В этой зоне протекает экзотермическая реакция разложения конденсированной фазы до газообразных продуктов. Как видно из наблюдений (см. рис. 3), реакция разложения конденсированной фазы сопровождается выделением пузырьков, состоящих из продуктов разложения, а также, по-видимому, из паров дины. Температуру точки перегиба T_n мы связываем с температурой кипения дины. Можно предположить, что от зоны тепловыделения конденсированной фазы до температуры T_n существует дисперсная (двухфазная) зона, состоящая из газообразных продуктов и жидкой дины.

Вторая зона тепловыделения находится в температурном интервале $900—950^\circ \text{C}$ и отстоит от T_n на расстоянии 0,2 мм. По-видимому, здесь происходит экзотермическое превращение паров жидкой дины с температурой T_r до промежуточных продуктов. Третья зона появляется при давлениях больших 8 $\text{кг}/\text{см}^2$, в которой происходит окончательное экзотермическое превращение промежуточных продуктов, сопровождаемое ярким пламенем. Расстояние до третьей зоны (назовем ее зоной пламени) от точки кипения T_n составляет (при $p = 9 \text{ кг}/\text{см}^2$) около 5 мм. Интервал температур, в котором протекает реакция в зоне пламени, со-

ставляет 1350—1400°С. Учитывая отдаленность третьей зоны от первых двух и то, что тепловой поток от нее за счет теплопроводности мал, можно заключить, что тепловое влияние этой зоны на остальные сравнительно невелико. Об этом свидетельствует также отсутствие каких-либо изломов на кривой скорости горения от давления (см. рис. 3) с появлением пламени при 8 кг/см². Поэтому можно заключить, что зона пламени возникает в режиме самовоспламенения, теория которого рассмотрена в работах [7, 8].

Следовательно, закономерности изменения скорости горения определяются процессами в первых двух зонах тепловыделения. Учитывая то, что из двух зон обычно одна является ведущей [7], можно предположить, что это положение относится к данному случаю.

Какая же из двух зон (зона разложения конденсированной фазы или зона превращения паров дины с температурой T_r) является ведущей? На этот вопрос дают ответ опыты, проведенные во вращающейся бомбе постоянного давления. Если бы ведущей была зона разложения конденсированной фазы, то воздействие массовых сил, создаваемых вращением бомбы, деформировало бы дисперсную зону. А это, в свою очередь, приводило бы к изменению скорости горения, как это наблюдалось при горении ряда веществ [9, 10]. Так как скорость горения не зависела от величины перегрузки, то можно заключить, что ведущей зоной является зона горения паров дины.

Итак, механизм горения дины относится, несмотря на значительное разложение конденсированной фазы, к механизму горения летучих веществ Беляева—Зельдовича [11]. Однако наличие реакции разложения конденсированной фазы приводит к появлению некоторых особенностей при горении, например, существует предельная величина перегрузки, выше которой дина не горит. Можно дать следующее объяснение наличию предельной перегрузки устойчивого горения. Как показал Я. Б. Зельдович [11], стационарный режим горения при постоянном давлении устойчив, если величина

$$K = (T_1 - T_0) \left(\frac{\partial \ln u}{\partial T_0} \right)$$

меньше единицы (T_1 — температура поверхности конденсированной фазы, T_0 — начальная температура вещества, u — скорость горения).

В начале рассмотрим случай отсутствия перегрузки.

Если принять, что T_1 совпадает с температурой кипения дины T_n , как принято для летучих взрывчатых веществ, то, например, для давления $p=9$ кг/см² получаем $K=1,4$. Однако дина при этом давлении горит устойчиво. Это, по-видимому, связано с тем, что в действительности T_1 гораздо ниже T_n , так как газообразование происходит при более низких температурах.

При малой скорости горения дины существенное влияние на движение пузырьков газа оказывает подъемная сила. С ростом перегрузок подъемная сила возрастает, что приводит к более быстрому удалению газа из жидкости. Следствием этого является увеличение эффективной температуры конденсированной фазы. Действительно, если бы газообразные продукты уводились мгновенно, то температура конденсированной фазы совпала бы с температурой кипения. Поэтому с увеличением перегрузок наступает предел устойчивого горения дины согласно приведенному выше критерию.

Поступил в редакцию
30/VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Дубовицкий, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 6, 1124.
2. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов и др. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 6, 1926.
3. Н. Г. Самойленко, А. А. Винокуров и др. ЖФХ, 1970, 44, 1, 39.
4. A. G. Merzhanov. Combustion and Flame, 1969, 13, 2.
5. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1624.
6. W. Chute, K. Herring. a. o. Can. J. Res, 1948. 26B, 89.
7. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 143.
8. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Изв. АН СССР, сер. хим. наук, 1964, 8, 1509.
9. Э. И. Максимов, Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1967, 3, 3, 323.
10. Э. И. Максимов, Б. Б. Серков, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1968, 4, 4, 600.
11. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12, 498.

УДК 662.236+536.46

ГОРЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Б. Н. Кондриков, Е. М. Свиридов

(Москва)

Нитропроизводные ароматического ряда находят широкое применение в качестве ВВ, промежуточных продуктов для синтеза красителей, лекарственных препаратов, высокомолекулярных соединений и т. п. Многие из них в той или иной мере способны к самостоятельному, без доступа воздуха, горению за счет кислорода нитрогрупп, однако далеко не для всех этот процесс воспроизведен и изучен. Данные по скорости нормального горения и зависимости ее от давления получены лишь для давно применяемых вторичных ВВ — тротила, тетрила и пикриновой кислоты [1]. Для тринитробензола, тринитроксилола и стифниновой кислоты имеются лишь отрывочные результаты. Другие члены ряда практически не затрагивались.

В данной работе изучалось горение гексанитропроизводных дифенила, дифениламина и дифенилсульфида; тринитропроизводных бензола, анилина, хлорбензола, бензойной кислоты, *m*-ксилола и резорцина; динитропроизводных бензола, толуола, резорцина, дифенила и нафталина, а также парамононитротолуола (см. таблицу). Для всех этих соединений, в том числе и для последнего, получено устойчивое горение и установлена зависимость его скорости от давления.

Опыты проводились в бомбе постоянного давления [2] в атмосфере азота с зарядами, полученными прессованием вещества до относительной плотности $\gamma=0.95$ в плексиглазовые трубки внутренним диаметром 7, наружным 10 и высотой 35 мм. Воспламенение осуществлялось накаливаемой электрическим током нихромовой проволокой. Свечение при горении регистрировалось с помощью барабанного фоторегистра.

Данные по скорости горения нитросоединений на основе бензола и однозамещенных производных толуола, анилина, бензойной кислоты и хлорбензола приведены в логарифмическом масштабе на рис. 1. Для сравнения здесь же кривыми без точек даны зависимости $\lg u_{\infty}$ ($\lg p$) для тротила и тетрила. Легко заметить, что для всех изучавшихся тринитросоединений кривые состоят из двух участков: линейная зависимость, близкая к прямой пропорциональности в области высоких давле-