

ИК-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЕЖЕННОГО ФАКЕЛА ПЛАМЕНИ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПХА

Е. Л. Давидчук, В. М. Мальцев, Ю. М. Петров

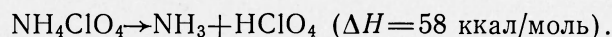
(Москва)

В работе исследованы спектры излучения пламен ПХА и модельных составов ПХА+ПММА при давлениях 750 и 400 тор в диапазоне длин волн 0,5+5,5 мкм. С помощью оптического метода [1] были измерены максимальные температуры пламен. Для изменения распределения по факелу абсолютных интенсивностей излучения различных продуктов и полупродуктов использована ИК-спектральная установка [2]. В пламенах обнаружены основные излучающие молекулы Н₂О (2,5 мкм), СО₂ (4,37 мкм), СО (4,62 мкм), НСl (3,5 мкм), N₂O (2,26 мкм). Расчет термодинамического состава продуктов и температуры горения для выбранных смесей и ПХА был проведен на ЭВМ (см. таблицу).

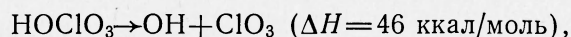
В факеле ПХА были обнаружены Н₂О, N₂O и НСl, имеющие общий максимум распределения излучения по высоте факела. Исследования с помощью масс-спектрометрии [3] подтверждают наличие значительных количеств N₂O и малых количеств NO в продуктах высокотемпературного разложения ПХА. В то же время термодинамический расчет показывает, что количества N₂O в продуктах горения ПХА меньше 10⁻⁵ моль/моль исходного вещества. Это противоречие между расчетом и экспериментом, характерное и для смесей ПХА+ПММА, говорит о том, что при расчете температуры и состава продуктов горения необходимо учитывать термодинамические и кинетические характеристики процессов горения.

Сформулируем возможную схему химических реакций при горении ПХА. Из большого числа предлагавшихся в литературе стадий разложения и горения ПХА в рассматриваемую схему отобраны стадии, приводящие к образованию Н₂О, ОН, НСl и N₂O и малых количеств NO (по меньшей мере [N₂O]/[NO] ≈ 100), обнаруженных экспериментально в данной работе.

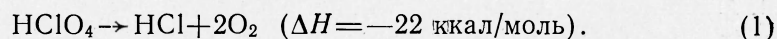
На поверхности горящего образца ПХА сублимируется с распадом на аммиак и хлорную кислоту [4, 5]



Рассмотрим дальнейшее разложение хлорной кислоты в газовой фазе [6]



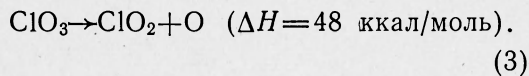
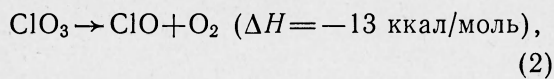
а также гетерогенное разложение [7]



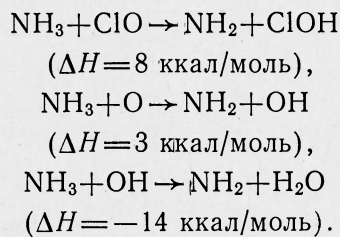
В работе экспериментально показано появление НСl на ранних стадиях горения, что согласуется с реакцией (1). В последующих стадиях горения ПХА основную роль, по-видимому, играют окислы хлора. Трехокись хлора очень неустойчива и разлагается либо бимолекулярно [8]



либо мономолекулярно [9]

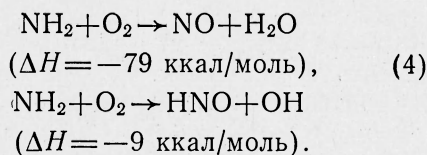
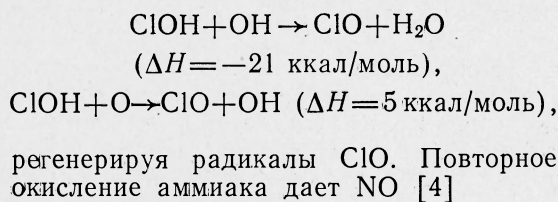


Реакции (2) и (3) дают радикалы ClO и атомы кислорода. Предполагается [10], что далее ClO₂ может разлагаться по цепному механизму с образованием ClO. Следующей стадией, очевидно, является взаимодействие радикалов ClO и, возможно, OH и атомов кислорода с молекулами аммиака, что приводит к появлению NH₂ [4].

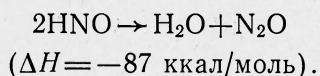


Появление радикалов OH на ранних стадиях горения ПХА установлено экспериментально в [11]; появление H₂O — в данной работе.

Далее ClOH может реагировать с атомами кислорода или радикалами OH [4]



Экспериментально обнаруженная в данной работе закись азота образуется, возможно, по реакции [12]



В данной работе экспериментально установлено появление N₂O и не обна-

Результаты численного расчета продуктов горения и температуры пламени

Топливо	p, ата	α	T, К	Концентрация продуктов горения в молях на моль исходного вещества						K ₁	K ₂	K ₃
				H ₂ O	HCl	NO	CO	CO ₂				
ПХА	0,526 0,987	2,25 2,25	1382,8 1384,8	12,896 12,925	8,2448 8,1865	0,011628 0,011756	— —	— —	1,565 1,577	0 0	0 0	
ПХА+ПММА 93,7+6,3%	0,526 0,987	1,5 1,5	2183,37 2198,06	14,714 14,697	6,9982 7,0889	0,14864 0,1539	0,056346 0,045613	3,0759 3,0866	2,11 2,07	0,209 0,21	0,003 0,003	
ПХА+ПММА 85,1+14,9%	0,526 0,987	1,0 1,0	2594,1 2641,7	15,634 15,712	5,9759 6,0675	0,13835 0,14515	2,3835 2,2871	5,0924 5,1886	2,62 2,59	0,325 0,33	0,153 0,14	
ПХА+ПММА 63,1+36,9%	0,526 0,987	0,5 0,5	1598,4 1598,4	7,745 7,745	5,3698 5,37	— —	15,747 15,747	2,68 2,68	1,44 1,44	0,346 0,346	2,03 2,03	

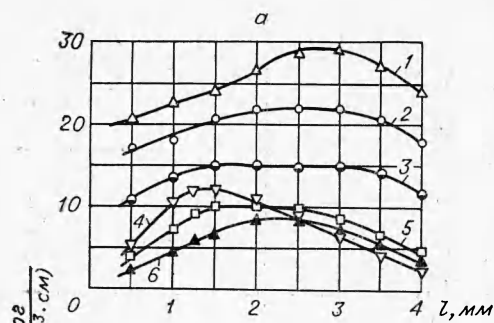
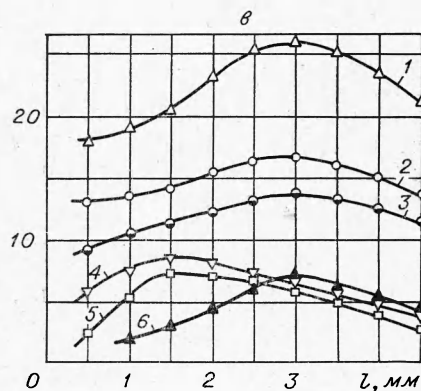
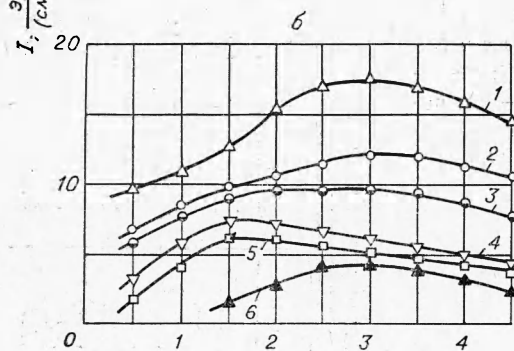
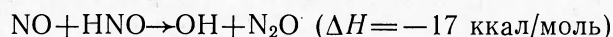


Рис. 1. Распределение плотности излучения продуктов горения смеси ПХА+ПММА по высоте факела ($p=750$ тор, l — расстояние от поверхности горения).

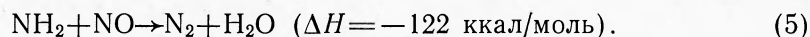
1 — CO_2 , $\lambda=4,37$ мкм, масштабный коэффициент $M=1$; 2 — $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$, $\lambda=2,8$ мкм, $M=0,5$; 3 — H_2O , $\lambda=2,5$ мкм, $M=0,5$; 4 — N_2O , $\lambda=2,26$ мкм, $M=0,3$; 5 — HCl , $\lambda=3,5$ мкм, $M=0,5$; 6 — CO , $\lambda=4,62$ мкм, $M=0,5$.



ружена NO . Этот факт можно объяснить возможным быстрым расходом образующейся по реакции (4) окиси азота в реакции с HNO [13]



либо в реакции с NH_2 [14]



Реакция (5), видимо, контролирует образование азота.

Переходя к рассмотрению профилей излучения продуктов горения по высоте факела ПХА+ПММА (рис. 1, $a-v$), заметим, что для всех изученных пламен ($\alpha=1(a)$, $1,5(b)$, $0,5(v)$) характерно наличие двух максимумов излучения. Вблизи поверхности горячей конденсированной системы ПХА+ПММА наблюдается максимум интенсивности излучения N_2O и HCl . Далее по высоте пламени наблюдается второй максимум излучения CO_2 , H_2O , CO и $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$, который расположен, по-видимому, в зоне максимальных температур пламени.

Из сопоставления профилей интенсивностей излучения продуктов горения следует, что наиболее чувствительными к изменению α являются концентрации CO и CO_2 . Введем отношения интенсивностей основных продуктов горения, которые, согласно [15], соответствуют отношениям концентраций этих веществ

$$K_1 = \frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{I_{\text{HCl}}}, \quad K_2 = \frac{I_{\text{CO}_2}}{I_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad K_3 = \frac{I_{\text{CO}}}{I_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad K_4 = \frac{I_{\text{N}_2\text{O}}}{I_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

На рис. 2, $a-g$ представлена зависимость их от содержания в смесях ПХА (т. е. от коэффициента α) и от начального давления для двух характерных сечений факела пламени: h^* соответствует максимуму из-

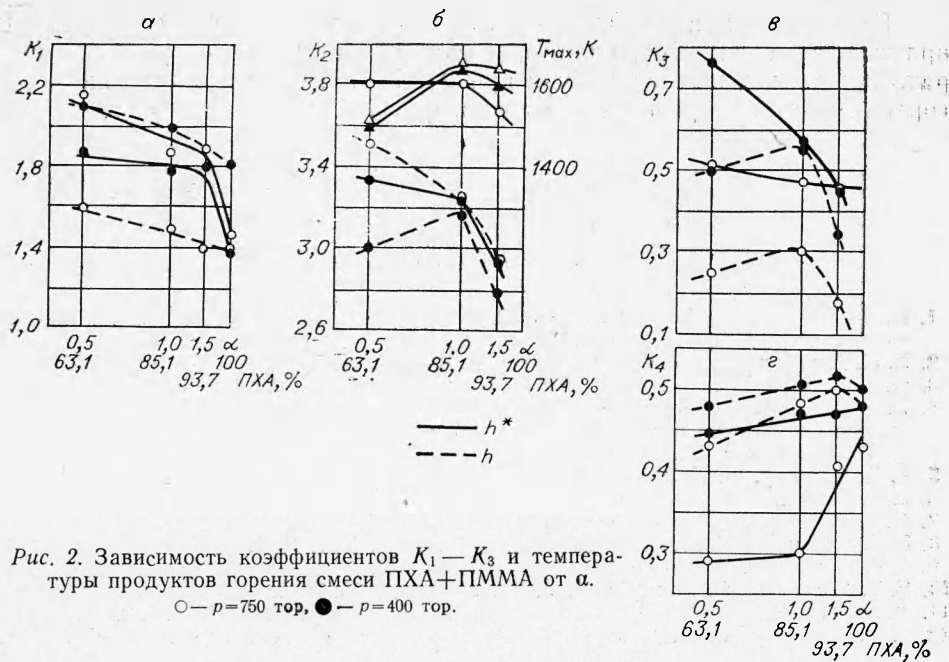


Рис. 2. Зависимость коэффициентов K_1 — K_3 и температуры продуктов горения смеси ПХА+ПММА от α .
 ○ — $p=750$ тор, ● — $p=400$ тор.

лучения всех обнаруженных продуктов горения, кроме N_2O и HCl ; h соответствует максимуму излучения N_2O и HCl .

Существование максимума концентрации N_2O в факеле пламени вблизи поверхности горения можно объяснить частичной диссоциацией закиси азота при переходе к зоне максимальных температур пламени. Другое объяснение существования максимума излучения HCl и N_2O , расположенного к поверхности горящего образца ближе, чем зона максимальных температур, дается в модифицированной теории гранулярно-диффузионного пламени (ГДП) [16]. Там полагается, что пламя аммиака с хлорной кислотой имеет конечную толщину. Таким образом, при низких давлениях (<1 атм) существуют два расположенных друг за другом предварительно перемешанных пламени (пламя аммиака около поверхности и пламя, образующееся при взаимодействии горячего с продуктами горения окислителя). В пользу такого объяснения говорит также то, что изменение α мало влияет на излучение N_2O и HCl вблизи поверхности горения и сильно влияет на излучение CO и CO_2 в зоне максимальных температур.

Из анализа данных, представленных на рис. 2, а—г, можно предположить, что с удалением от поверхности горения растут концентрации HCl , CO_2 и CO (уменьшение концентрации воды маловероятно) и уменьшается концентрация N_2O . Такое изменение концентрации рассмотренных веществ можно объяснить тем, что оба пламени в принятой модели в реальных условиях частично перекрывают друг друга, т. е. в зоне горения аммиака с хлорной кислотой происходит также частичное сгорание продуктов пиролиза ПММА, в зоне пламени продуктов пиролиза ПММА происходит, по-видимому, разложение и горение не сгоревших ранее молекул ПХА.

Из сравнения расчетных данных с результатами экспериментов в сечении h^* видно, что расчетные температуры пламени существенно выше полученных экспериментально при $\alpha=1$ и $1,5$. Из сопоставления экспериментальной и расчетной зависимостей K_1 , K_2 , K_3 от α в этом сечении можно предположить, что различие в измеренных и рассчитанных температурах обусловлено недогоранием CO и HCl и, возможно, N_2O .

Поскольку при $\alpha=0,5$ рассчитанная и измеренная температуры практически совпадают, видимо, в этом случае горючее успевает сгорать полностью, в то время как при $\alpha=1,5$ и $1,0$ сказывается кинетика горения и не все горючее успевает догорать.

Поступила в редакцию
23/VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, В. М. Зайцев. Методы исследования процессов горения и детонации. М., «Наука», 1969.
2. Е. Л. Давидчук, В. М. Мальцев. ФГВ, 1974, 10, 5.
3. G. L. Pellet, W. R. Cofe. *Dyn. Mass. Spectrometry*, 1971, 2, 217.
4. Р. В. М. Джейкобс, Х. М. Уайтехид. Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония. Под ред. О. П. Коробейничева. Новосибирск, «Наука», 1970.
5. S. H. Inam, W. H. Rosser, H. Wise. *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 5.
6. J. V. Levy. *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, 6.
7. G. S. Pearson. *Advan. Inorg. Chem.*, 1966, 8, 1.
8. H. J. Schumacher. *J. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 1957, 13, 2.
9. I. P. Fischer. *Trans. Faraday Soc.*, 1968, 64, 547.
10. E. T. McHale, G. von Elbe. *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 6.
11. В. М. Мальцев, А. Г. Стасенко, В. А. Селезнев. ФГВ, 1973, 9, 2.
12. J. V. Davies, P. W. M. Jacobs, A. Russell—Jones. *Trans. Faraday Soc.*, 1967, 63, 535.
13. M. A. A. Clyne. Tenth Symposium (International) on Combustion. The Comb. Inst., Pittsburg Pa, 1965.
14. W. G. Parker, H. G. Wolfhard. Forth Symposium (International) on Combustion. The Williams and Wilkins Co., Baltimore, Md. 1953.
15. A. D. Baer, N. W. Ryan, E. B. Schultz. *AIAA J.* 1971, 9, 5.
16. I. A. Steinz, P. L. Stang, M. Summerfield. AIAA 4-th Propulsion Joint Specialist Conf., 1968, AIAA Preprint 68—658.

УДК 536.46+532.51

О ВИХРЕВОЙ СТРУКТУРЕ БЫСТРОРАСПРОСТРАНЯЮЩИХСЯ ПОЖАРОВ

Ю. А. Гостинцев, С. С. Новиков, Л. А. Суханов

(Москва)

На основании рассмотрения уравнений гидродинамики установлено, что в первом приближении явления, происходящие в быстрых степных или верховых лесных пожарах, описываются критерием Фруда, связывающим характерные величины скорости распространения и размера вихревой зоны перед фронтом.

Предложена математическая модель, позволяющая аналитически исследовать кинематическую структуру течения вблизи быстро продвигающейся зоны горения. Показано, что перед фронтом выгорающего вещества движется пара вихрей с противоположным знаком циркуляций. Существование вихревого течения обуславливает смену направления движения воздуха, что создает предпосылки для гашения быстрого пожара встречным огнем. Исследована устойчивость предложенной модели к малым перемещениям вихревой области относительно фронта пожара.