

4. А. Г. Мерджанов, А. Э. Аверсон. Современное состояние тепловой теории зажигания. Препринт ИХФ АН СССР. М., 1970.
5. А. П. Бабич, Н. М. Беляев, А. А. Рядно.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
6. A. Linan, F. A. Williams. Comb. Sci. and Tech., 1971, 3, 91.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ ОКТОГЕНА

*О. П. Коробейничев, Л. В. Куйбида, В. Ж. Мадирбаев*  
(Новосибирск)

Горению нитроаминов — гексогена и октогена, а также модельных смесей на их основе посвящено большое число работ [1—5]. Исследование горения гексогена и октогена представляет интерес в связи с проверкой применимости ряда теорий и моделей горения гомогенных конденсированных систем. В [1] для расчета скорости горения нелетучих взрывчатых веществ (в том числе гексогена) применена теория Зельдовича — Беляева. Предполагается, что скорость горения определяется реакциями в ж-фазе, температура поверхности равна температуре кипения. В последнее время предложены модели горения гексогена и октогена [2—5], учитывающие реакции в конденсированной и газовой фазах. На основе изучения кинетики, а также продуктов первичных и вторичных реакций термического разложения гексогена и октогена в конденсированной и газовой фазах [6—8] созданы модели горения, учитывающие следующие стадии:

- 1) реакции жидкофазного разложения нитроаминна и частичного испарения его в газовую фазу;
- 2) реакции газофазного разложения испарившихся молекул нитроаминна с образованием азота и его окислов  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , а также формальдегида;
- 3) реакция взаимодействия формальдегида с двуокисью азота с образованием конечных продуктов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.).

Результаты расчета [4, 5] дают следующую двухзонную структуру пламени при горении гексогена и октогена: узкую (толщиной  $\sim 5$  мкм при давлении 1 МПа) «темную» зону разложения (стадия 2) испаренного нитроаминна (с максимальной температурой 800 °С) и широкую светящуюся зону пламени (стадия 3). Отсутствие экспериментальных данных по химической структуре пламени гексогена и октогена не позволяло осуществить проверку этих моделей.

Для изучения химической структуры пламени октогена применялся метод масс-спектрометрического зондирования пламен конденсированных систем [9]. Эксперименты проводились на комплексе [10], включающем установку с молекулярно-пучковым отбором пробы и детектированием пучка с помощью времяпролетного масс-спектрометра (ВПМС) и автоматизированную систему сбора и обработки данных с ВПМС на основе аппаратуры КАМАК и ЭВМ «Саратов-2».

Опыты проводили при давлении  $p = 0,05 \div 0,1$  МПа в атмосфере аргона с таблетками октогена диаметром 1 см (плотностью 1,8 г/см<sup>3</sup>), спрессованными из частиц диаметром 50 мкм. Скорость горения составляла 0,45 и 0,2 мм/с при  $p = 0,1$  и 0,05 МПа соответственно.

В опытах с давлением 0,05 МПа использовали кварцевые отборники [10], а при  $p = 0,1$  МПа — специально разработанные пробоотборники. Они имели вид алюминиевого конуса с углами внутренним 40° и внешним 60°, отверстием 0,05 мм и толщиной стенки при вершине 0,1 мм. Внешняя и внутренняя поверхности конуса оксидированы, причем толщина слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляла 0,1 мм. Проверка показала, что указанные отборники выдерживают температуру по крайней мере до 2000 °С.

$m/e$	Ион	Молекула	$m/e$	Ион	Молекула
2	$H_2^+$	$H_2$	30	$NO^+, CH_2O^+$	$NO, NO_2, CH_2O, N_2O$
18	$H_2O^+$	$H_2O$	42	$N_2CH_2^+$	$N_2CH_2$
27	$HCN^+$	$HCN$	44	$N_2O^+, CO_2^+$	$N_2O, CO_2$
28	$N_2^+, CO^+$	$N_2, CO$	46	$NO_2^+$	$NO_2$
29	$CHO^+$	$CH_2O$	75	$CHN_2O_2^+$	$C_4H_8N_8O_8$

Проводили также эксперименты по изучению кинетики термического разложения октогена при  $p=0,1$  МПа в условиях высокого темпа нагрева (30 град/с) по методике [10]. Величина навески составляла 2,5 мг.

В масс-спектрах проб, отобранных из различных зон горения октогена (в том числе из реакционного слоя  $\kappa$ -фазы), обнаружены и в дальнейшем регистрировались пики, представленные в таблице. Пик с  $m/e=75$  образуется при ионизации молекул октогена (один из пиков в масс-спектре октогена) [11] и выбран в качестве характерного, по которому можно было судить о концентрации его паров. В процессе подхода отборника к поверхности горения, пересечения ее и углубления в реакционный слой  $\kappa$ -фазы имел место резкий рост (от нулевого значения) интенсивности пика с  $m/e=75$  (в пределах десятков микрон). Это место на кривой изменения интенсивностей пиков выбрано в качестве места, где расположена поверхность горения. Отличить пары октогена от жидкого, засасывавшегося в отборник и превращавшегося в процессе отбора в пары, было невозможно. Поэтому узкая зона распада паров нитроаминна в газовой фазе, постулированная в модели горения в [4–5], не обнаружена.

На рис. 1 представлены зависимости от расстояния до поверхности горения  $L$  интенсивностей (в относительных единицах) представленных в таблице пиков в масс-спектрах проб, отобранных из пламени октогена при  $p=0,1$  МПа. Видно, что при  $L \approx 0,6$  мм имеет место падение концентраций формальдегида и двуокиси азота. В то же время интенсивность пика, связанного с HCN, растет, достигает максимума в месте исчезновения  $CH_2O$  и  $NO_2$ , а затем падает до нуля при  $L=1,2$  мм.

Среди пиков, обнаруженных в масс-спектрах проб, отобранных из пламени октогена, нужно отметить, не представленные на рис. 1 пики с  $m/e=2$  (водород) и 42. Пик с  $m/e=42$  может быть приписан молекуле диазиридина  $N_2CH_2$ , которая могла образоваться в пламени при распаде паров октогена в результате разрыва связей в кольце его молекулы. По величине и характеру зависимости профиля интенсивности пика с  $m/e=42$  повторяет профиль интенсивности пика с  $m/e=46$ . Если учесть вклад  $CH_2O$  и  $NO_2$  в пик  $m/e=30$  (используя имеющиеся в [12] масс-спектры  $CH_2O$  и  $NO_2$ ), получим представленную на рис. 1 штриховой линией скорректированную зависимость пика с  $m/e=30$ , в которую вносят вклад только  $NO$  и  $N_2O$ .

Для профиля интенсивности пика молекулы HCN наблюдается аналогичная приведенной выше для профиля скорректированной интенсивности пика с  $m/e=30$

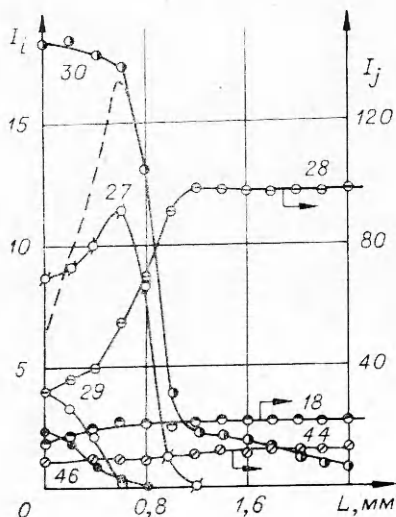


Рис. 1.

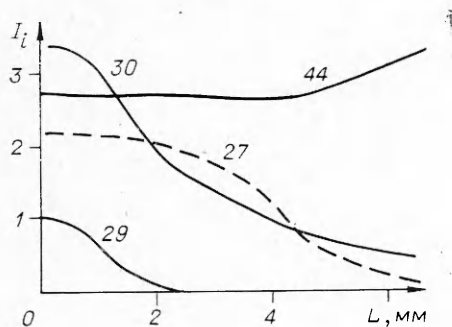


Рис. 2.

зависимость, характерная для промежуточных продуктов стадийной реакции: прохождение через максимум при  $L = 0,6$  мм, резкий спад при  $L = 1,2$  мм (но не до нуля, как в случае с HCN) и затем медленное уменьшение до малой величины при  $L \approx 2,5$  мм. Пик с  $m/e = 28$  ( $N_2 + CO$ ) достаточно слабо меняется в первой зоне и более сильно во второй зоне горения, тогда как изменение пиков с  $m/e = 18$  ( $H_2O$ ) и 44 ( $CO_2 + N_2O$ ) мало выражено в обеих зонах.

Полученные результаты позволяют уточнить предложенную в [4, 5] схему реакций в пламени. Они подтверждают предположение авторов [4, 5] о том, что в пламени важную роль играет реакция окисления формальдегида двуокисью азота. Эта реакция протекает, однако, в первой (по-видимому, «темной» зоне). Основными продуктами этой реакции являются цианистый водород, а также окись и закись азота (анализ соотношения пиков  $m/e = 44$  и 30 показывает, что большой вклад в пик  $m/e = 30$  в его максимуме вносит окись азота). Во второй (видимо, «светящейся») зоне пламени протекает реакция окисления цианистого водорода до  $CO$  и  $CO_2$  и восстановления окиси и закиси азота до молекулярного азота.

При давлении 0,05 МПа горение октогена протекает нестабильно с пульсациями частотой 1–10 Гц. Основные описанные выше для  $p = 0,1$  МПа закономерности в распределениях интенсивности пиков масс сохраняются и при  $p = 0,05$  МПа. Только в этом случае зоны горения в несколько раз шире. Сглаженные профили интенсивностей некоторых пиков масс представлены на рис. 2. Заметим, что диаметр отверстия зонда был на порядок меньше ширины зоны горения. Поэтому в условиях описанных выше экспериментов зонд не вносит аэродинамических возмущений в пламя.

Полученные данные по структуре пламени октогена позволяют также получить информацию о составе продуктов термического разложения октогена в конденсированной фазе в волне горения. В первом приближении (в силу малости градиентов интенсивностей пиков масс или концентраций компонентов у поверхности горения) можно считать, что интенсивности пиков масс у поверхности горения пропорциональны скоростям газификации октогена с образованием соответствующих компонентов. На рис. 3 представлены результаты масс-спектрометрического исследования термического разложения октогена в условиях высокого темпа нагрева, близкого к его значению в волне горения октогена: зависимости от времени, температуры и интенсивностей некоторых пиков масс, пропорциональных скоростям образования соответствующих компонентов (нулевые линии для каждого пика сдвинуты друг относительно друга). Максимум скорости реакции приходится на температуру 340 °С.

Результаты этих экспериментов качественно согласуются как с данными по структуре пламени октогена, так и с данными [13] по составу продуктов термического разложения октогена при 230 °С. Однако наличие

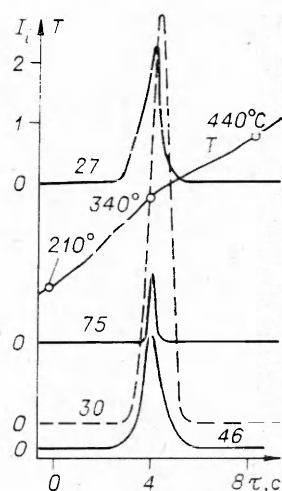


Рис. 3.

паров октогена (пик с  $m/e = 75$ ) в продуктах разложения в условиях высокого темпа нагрева позволяет считать правильным постулированное в [4, 5] предположение о существовании процесса испарения нитроаминна и быстрой реакции распада его паров в узкой зоне вблизи поверхности горения. Подтвердить это предположение могли бы результаты исследования температурного профиля в волне горения октогена и данные по температуре поверхности, которые, однако, в литературе отсутствуют.

Поступила в редакцию 19/1 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
2. C. F. Price, T. J. Boggs e. a. AIAA-Paper. N79—164, 1979.
3. M. W. Beckstead, R. L. Derr, C. F. Price. 13-th Symp. (Internat.) on Combustion. The Comb. Inst., 1974.
4. M. Benreuvен, L. H. Caveny a. o. 16-th Symp. (Internat.) on Combustion. The Comb. Inst., 1977.
5. M. Benreuvен, L. H. Caveny. AIAA J., 1981, 19, 10, 1276.
6. A. I. B. Robertson. Trans. Farad. Soc., 1949, 45, 85.
7. R. N. Rogers, G. W. Daub. Anal. Chem., 1973, 45, 3, 596.
8. F. H. Pollard, R. M. H. Wyatt. Trans. Farad. Soc., 1949, 45, 760.
9. О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.
10. О. П. Коробейничев, Л. В. Куйбида и др. Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс для исследования структуры пламен и проведения термического анализа. Препринт, № 11. Новосибирск, Институт химической кинетики и горения СО АН СССР, 1981.
11. F. Volk, H. Schubert. Explosivstoffe, 1968, 2.
12. American Petroleum Institute. Research Project 44. Mass-spectral Data. N. Y., 1952.
13. B. Syryanarayana, R. I. Graybush, I. R. Autera. Chem. Indus., 1967, 30, 2177.

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ДЛИНЫ ДИФФУЗИОННЫХ ПЛАМЕН ГАЗООБРАЗНЫХ ТОПЛИВ В СПУТНОМ ПОТОКЕ ВОЗДУХА

Ю. М. Аннушкин, Е. Д. Свердлов

(Москва)

Горение газообразных топливных струй в спутном потоке окислителя — наиболее часто встречающийся в практике вид горения, широко применяемый в различных областях техники. Однако существующие теоретические методы расчета аэродинамики факела в спутном потоке (например, [1—6]) достаточно сложны и находятся в противоречии между собой при влиянии на длину факела относительной скорости спутного воздуха, не учитывают или учитывают не в полной мере влияние ряда определяющих параметров [7].

Как показано в [7], в условиях обеспечения устойчивости факела при стабилизации пламени прикромочными зонами рециркуляции увеличение относительной скорости спутного воздуха приводит к существенному уменьшению длины зоны горения. В этих случаях наряду с влиянием относительной скорости воздуха  $m_b = w_b/w_t$  ( $w_b$  — скорость спутного воздуха,  $w_t$  — скорость истечения топлива) основным параметром, определяющим смещение и закономерности изменения длины пламени является относительная площадь прикромочного уступа  $F_d = F_d/F_c$  ( $F_c$  — площадь топливного сопла) [7]. Однако до настоящего времени отсутствуют систематические экспериментальные исследования закономерностей влияния относительной скорости спутного воздуха при различных значениях относительной площади кромок сопел (прикромочного уступа); что затрудняет создание экспериментально обоснованных методов расчета