

УДК 536.46:547.796.1

А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, член-корреспондент АН БССР В. В. СВИРИДОВ,
Г. В. ПРИНЦЕВ, О. А. ИВАШКЕВИЧ, П. Н. ГАПОНИК

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСИ ТЕТРАЗОЛА С ТЕТРАЗОЛЯТОМ НАТРИЯ

В сильно неравновесных процессах, где возникают достаточно интенсивные потоки вещества и энергии, имеется возможность для образования динамических диссипативных структур. Общая теория, позволяющая предсказывать возникновение, а также тип динамической диссипативной структуры в том или ином процессе, в настоящее время не разработаны, и поэтому описание новых примеров динамического упорядочения представляет значительный интерес.

Типичным примером неравновесного процесса с интенсивными потоками вещества и энергии является горение, которое можно рассматривать как самоорганизующийся процесс [1]. Известны своеобразные варианты самоорганизации при неустойчивом горении — автоколебательное и спиновое [2].

Мы обнаружили, что тетразол в смеси с тетразолятом натрия способен к горению в конденсированной фазе, которое имеет ряд примечательных особенностей.

Тетразол получали по методике [3] и очищали сублимацией в вакууме, натриевую соль тетразола — взаимодействием эквимольных количеств этилата натрия и тетразола с последующим удалением образовавшегося этанола в вакууме. Индивидуальность продуктов контролировали рентгенографически и хроматографически. Образцы для исследований готовили прессованием под давлением $1,7 \cdot 10^8$ Н/м². Они имели форму цилиндров диаметром 8, 10, 15 и 20 мм и высотой до 30 мм. Горение инициировали раскаленной нихромовой нитью в атмосфере азота и на воздухе.

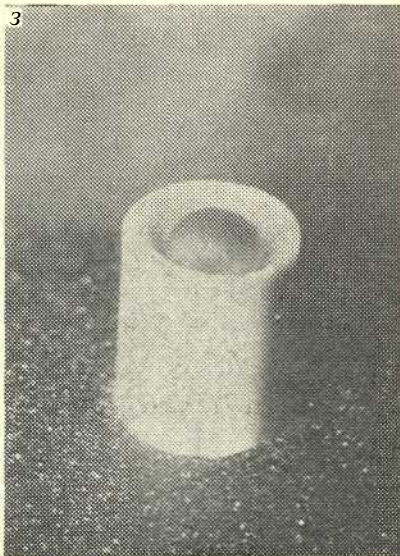
Чистый тетразол, как было установлено, легко воспламеняется и горит в атмосфере азота за счет слабо светящегося пламени распада паров, интенсивно испаряющихся с поверхности расплавленного слоя, температура в котором достигает 670 К (измерена манганин-константановой термопарой с толщиной спаев 10 мкм). При атмосферном давлении скорость горения равна ~0,45 мм/с. В контакте с воздухом на пламя распада может налагаться диффузионное пламя окисления паров и продуктов распада тетразола. Образцы чистого тетразола сгорают без твердого остатка.

Добавка тетразолята натрия к тетразолу изменяет картину горения: появляется взрывообразное искрение в расплавленном¹ предпламенном слое, а при содержании тетразолята натрия в смеси в количестве от 35 до 38 мас. % картина горения становится весьма необычной. При инициировании горения образцов этой смеси вначале появляется расплавленный слой, а затем на поверхности расплава образуется быстро движущееся раскаленное жидкое сфероидальное образование (РЖСО) диаметром 1—2 мм. После возникновения РЖСО процесс переходит в

самоподдерживающийся режим. РЖСО, быстро перемещаясь по поверхности, покрытой расплавом, увеличивается в диаметре до 13—17 мм (на образцах диаметром 20 мм, рисунок), и далее его рост и быстрое движение прекращаются (наблюдаются колебания в указанных пределах). РЖСО полностью ведет процесс горения. Газовое пламя при этом отсутствует. По краям РЖСО в местах контакта с исходным веществом образуются белые пары, конденсирующиеся при охлаждении, и диспергируются продукты реакции, идентичные таковым в охлажденном РЖСО (данные рентгенографии). Температура в РЖСО, измеренная путем непосредственного введения в РЖСО спая вольфрам-рениевой микротермопары с диаметром проволоки 50 мкм, достигает 1030 К.

РЖСО можно перемещать по поверхности образца, например, наклоня образец или воздействуя на РЖСО газовым потоком. Благодаря этому процесс горения оказывается в определенной степени управляемым. Можно, например, остановить горение. Для этого достаточно перевернуть образец

Снимок горящего образца (жидкое пламя на снимке видно в виде темной сферы в углублении, образовавшемся на образце; над образцом заметны белые пары, а на подставке — диспергированные частицы продукта горения)



или сдуть РЖСО с поверхности горения потоком воздуха (иногда после этого на поверхности самопроизвольно зарождается новое РЖСО, которое повторяет эволюцию предыдущего).

РЖСО со стабилизировавшимися размерами было обнаружено на цилиндрах диаметром 20 мм. При уменьшении диаметра образцов РЖСО скатывалось с поверхности, не достигнув своих стабильных размеров.

При закалке РЖСО на холодной поверхности образуется слиток пористого вещества светло-серого цвета. Масса слитка не зависит от массы сгоревшей части образца, а определяется размерами РЖСО в момент заделки. Плотность РЖСО, рассчитанная из массы слитка и размеров РЖСО, полученных из фотографий, составляет приблизительно $0,1 \text{ г/см}^3$, т. е. она на два порядка выше, чем плотность газов, и на порядок ниже типичной плотности жидкостей. Совершенно очевидно, что жидкость в РЖСО содержит пузырьки газа.

Данные ИК-спектроскопии, элементного и комплексного термического анализов позволяют предположить, что при горении смеси на воздухе и в среде азота в объеме РЖСО происходит синтез солей натрия и полициклических азот-углеродных соединений, характеризующихся сравнительно высокой термостабильностью.

Масс-спектрометрический анализ показал, что основным газообразным продуктом горения является азот (100%-ная интенсивность в спектре). Вторым по интенсивности является пик с $m/e = 44$ (интенсивность 18%). Так как горение происходит без участия кислорода, этот пик может соответствовать диазиридину CH_4N_2 . Кроме того, в спектре присутствует пик HCN — 13%.

Рассмотренное горение во многом необычно. Необычна химия процесса: параллельно с распадом исходных веществ протекают и процес-

сы синтеза термостойких солей натрия к полициклическим азот-углеродным соединений. Необычно также, что содержащийся в смеси в большом количестве тетразол не даст характерного для него пламени распада в газовой фазе. Процесс локализуется в РЖСО и на **границе** с исходным веществом. Вероятно, РЖСО растворяет исходные компоненты и поглощает пары тетразола. Необычно само формирование РЖСО и прекращение его роста, свидетельствующее о равенстве скоростей подвода реагентов и отвода продуктов реакции (отвод может обеспечиваться испарением и описанным диспергированием с поверхности соприкосновения РЖСО и исходного вещества). Высокотемпературный режим в РЖСО также весьма необычен, так как тетразол и тетразолят натрия неустойчивы выше 590 К. Он оказывается возможным лишь благодаря быстрому экзотермическому разложению исходного вещества, которым непрерывно **подпитывается** РЖСО.

Рассмотренный вариант горения отличается от описанных ранее случаев самораспространяющегося разложения [4—6] высокотемпературным режимом, при котором приблизительно в два раза превышает температура разложения исходных веществ и который может обеспечить протекание качественно иных химических реакций, а также своеобразием зоны, ведущей горение. При увеличении содержания тетразолята натрия в смеси более 38% горение также сопровождается образованием раскаленной жидкой зоны интенсивного превращения, однако размеры ее не стабилизируются и вещество стекает с горячей поверхности. Такой же картина наблюдается и при горении чистого тетразолята натрия.

В описанных примерах горения основные процессы протекают в зонах интенсивного превращения, особенности которых определяют всю картину горения. Если отвлечься от того, что эти зоны представляют собой жидкость, то весь процесс подобен обычному самостоятельному горению веществ, дающих пламя. В пламени происходят превращение основной доли вещества и основное тепловыделение, обеспечивающие свечение пламени и необходимый тепловой поток к исходному веществу. Все это имеет место в описанных выше зонах интенсивного превращения и поэтому их можно назвать жидким пламенем. Такой термин не представляется большим нововведением. Действительно, при безгазовом горении в твердой фазе также говорят о распространении пламени, которое в общем случае называется волной дефлаграции.

В случаях горения, изученных в данной работе, можно говорить о самоорганизующемся **жидкопламенном** химическом реакторе. Жидкая консистенция пламени; обеспечивает возможность длительного пребывания веществ в зоне горения, благодаря чему в жидкопламенном реакторе могут протекать и сравнительно медленные эндо- и экзотермические процессы, в частности процессы полимеризации.

Summary

Combustion of tetrazole—sodium tetrazolate mixture is investigated. It is found that at a certain proportion of the components, self-organization of the combustion process results in the formation of a kind of spatial dissipative structure of the flame which is spheroid-shaped and of liquid consistency.

Литература

1. Зельдович Я. Б., Либрович В. Б., Мержанов А. Г. // Природа. 1985. № 2. С. 30—43.
2. Merzhanov A. G. // Arch. Combust. 1981. Vol. 1, N 1/2. P. 23—48.
3. Гапоник П. Н., Каразай В. П. // Вестник БГУ. Сер. II. 1980. № 3. С. 51—52.
4. Горбунов В. В., Шидловский А. А. // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6. № 4. С. 473—474.
5. Lesnikovich A. I., Levchik S. V., Kovalenko K. K., Guslev V.-G. // Thermochim. Acta. 1984. Vol. 81. P. 245—260.
6. Лесникович А. И., Свиридов В. В., Гапоник П. Н. и др. // ДАН БССР. 1985. Т. 29, № 9. С. 825—827.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
БГУ им. В. И. Ленина

Поступило 03.01.86