

8. M. Sibulkin, W. Ketelhut, S. Feldman. Combustion Science and Technology, 1974, 9, 2, 75.
9. A. S. Campbell. J. Fire and Flammability, 1974, 5, (July), 167.
10. T. Hirano, S. Noreikis, T. Waterman. Combustion and Flame, 1974, 23, 1, 83.
11. W. A. Sirignano. Combustion Science and Technology, 1972, 6, 2, 95.
12. M. Sibulkin, A. Hansen. Combustion Science and Technology, 1975, 10, 1—2, 85.
13. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1949, XIX, 10, 1199.
14. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1, 159.
15. А. Д. Марголин, В. П. Карпов, Е. С. Северин. ФГВ, 1973, 9, 6, 862.
16. В. Н. Кривулин, Л. А. Ловачев и др.—В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
17. Э. А. Штессель, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1973, 9, 6, 855.
18. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
19. Б. Н. Кондриков, Б. В. Новожилов. ФГВ, 1974, 10, 5, 661.

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ СВИНЦОВО-МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ ПОРОХОВ

А. С. Андросов, А. П. Денисюк, Н. П. Токарев

(Москва)

Известно, что наиболее эффективными катализаторами горения баллистических порохов являются комбинированные добавки, состоящие из соединений меди и свинца. Последние в индивидуальном виде могут существенно ускорять горение порохов, в то время как медьсодержащие вещества в большинстве случаев почти не увеличивают скорость горения, но значительно усиливают влияние свинцовых катализаторов. При этом эффективность действия комбинированного катализатора сильно зависит от соотношения его компонентов и состава пороха [1, 2]. Такое неаддитивное влияние соединений свинца и меди — одна из интереснейших закономерностей катализа горения порохов. Однако механизм действия комбинированных добавок совершенно неясен, и в этом отношении имеются лишь отдельные предположения.

В [3] отмечается, что указанные соединения катализируют процессы, протекающие в различных зонах горения, но конкретный механизм действия добавок и причины неаддитивности совместного их влияния не обсуждаются. В отношении влияния окиси свинца имеются различные гипотезы. На основании изучения разложения порохов и нитроцеллюлозы (НЦ) предполагается [4, 5], что увеличение окислами свинца скорости горения связано с изменением направления распада компонентов пороха. В результате в газах увеличивается содержание двуокиси углерода, обладающей наибольшей из продуктов горения теплотой образования, и закиси азота, реакционная способность которой при горении выше, чем двуокиси и окиси азота. Такая гипотеза позволяет объяснить многие факты, в частности повышенное сажеобразование при горении порохов с PbO, которое с других позиций, например приведенных в [3, 6], понять трудно. Представлений о механизме влияния CuO вообще почти нет, что не дает возможности судить о механизме действия комбинированного катализатора.

В данной работе на основании литературных данных по каталитической способности окиси меди в реакциях окисления с участием веществ, образующихся при горении, и по результатам изучения ее влияния на термическое разложение НЦ и нитроглицерина (НГЦ) (как это

сделано в [5] в отношении окиси свинца), предпринята попытка представить механизм действия окиси меди и комбинированного катализатора.

Разложение проводилось в стеклянных манометрических приборах при температуре 150 и 140°C для НЦ и НГЦ соответственно. Отношение массы вещества к объему сосуда (m/V) составляло $\sim 0,02$ г/см³. Перед проведением опыта образцы вакуумировались 3 ч при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. Конденсация продуктов распада проводилась при температуре -25°C в смеси ацетона с сухим льдом. Неконденсирующиеся газы анализировались хроматографически. Содержание NO_2 , образующейся при разложении НГЦ, определялось по количеству нитрат- и нитрит-ионов в конденсирующейся фазе по методикам [7]. Полученные результаты пересчитывались на NO_2 . Расхождение между параллельными опытами не превышало $\pm 5\%$ от определяемой величины.

В табл. 1 показано, что окись меди¹ не изменяет скорости разложения нитроэфиров, однако увеличивает содержание CO_2 за счет уменьшения количества окиси углерода, при этом в случае НЦ соотношение азотсодержащих газов не изменяется. При разложении НГЦ с CuO , кроме того, значительно (в $\sim 1,6$ раза) снизилась концентрация двуокиси азота и возросла доля окиси азота.

Из полученных данных следует, что основное влияние окиси меди при распаде нитроэфиров заключается в катализе окисления окиси углерода до CO_2 . Это происходит с участием собственного кислорода катализатора (распад НЦ) или за счет кислорода двуокиси азота (распад НГЦ).

Известно [8, 9], что CuO — активный катализатор окисления многих соединений с кислородом и окислами азота. При этом механизм ее действия при повышенных температурах (более 250°C) описывается [10] стадийным процессом передачи кислорода окисла к горючему с последующим реокислением образующейся меди окислителем. Отметим одно важное обстоятельство, которое может быть полезным для объяснения сложного действия CuO при горении. Поверхность меди при повышенных температурах (более 150°C), согласно [11], способна к необратимому отравлению окисью углерода. Вероятность или степень отравления поверхности катализатора, очевидно, будет определяться скоростью ее взаимодействия с окисью углерода и окислителем и концентрацией последних в системе.

На основании изложенного можно полагать, что при горении НЦ и пороха CuO ускоряет окисление промежуточных продуктов разложения окислами азота. Предлагаемый механизм действия окиси меди позволяет объяснить влияние ее на горение НЦ и некоторых пороховых систем и представить схему действия комбинированных катализаторов.

Рассмотрим с этих позиций некоторые экспериментальные данные.

Таблица 1

Влияние окиси меди на термическое разложение НЦ и НГЦ (общее количество газов 20 см³/г)

Вещество	Средняя скорость распада, см ³ /(г·мин)	Состав продуктов разложения, %					
		NO _x	N _x	NO	N ₂ O	CO	CO ₂
НЦ	0,26	—	4	55	4	13	24
НЦ+22% CuO	0,25	—	3	56	4	5	32
НГЦ	0,45	55	1	17	—	21	6
НГЦ+22% CuO	0,45	34	2	38	—	2	24

¹ Удельная поверхность использованной окиси меди составляла $\sim 20\,000$ см²/г.

1. Эффективность влияния окиси меди при давлении ниже 10 кг/см^2 и особенно в вакууме гораздо меньше, чем двуокиси свинца, в то время как при умеренно повышенном давлении ($10\text{--}100 \text{ кг/см}^2$) влияние указанных добавок одинаково [1]. Это можно объяснить тем, что при повышенном давлении в результате увеличения полноты превращения реакционный слой к-фазы и близкоприлегающая пародымогазовая зона насыщаются газообразными продуктами, например CO , H_2 и другими, окисление которых ускоряет окись меди.

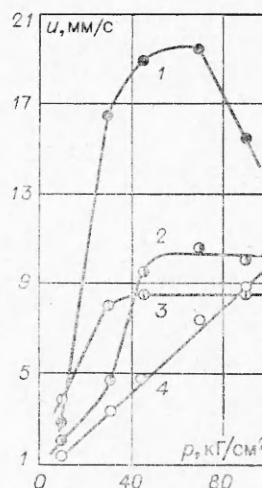
2. При введении в нитроцеллюлозу нитроглицерина влияние окиси меди резко снижается, и при его содержании более 40% оно полностью исчезает [1]. Это может быть объяснено следующим образом. При термическом разложении НГЦ образуется гораздо больше CO , чем CO_2 , а при распаде НЦ количество CO_2 превышает содержание CO . Следовательно, при введении в НЦ нитроглицерина в продуктах разложения повышается доля окиси углерода. Соотношение окислов углерода в продуктах распада НЦ, НГЦ и их смесей ($V=20 \text{ нсм}^3/\text{г}$) следующее:

Содержание НГЦ, %	CO/CO_2
0	0,5
10	0,6
20	0,8
98	1,7
100	3,50

Можно полагать, что аналогичная качественная картина наблюдается и при горении, т. е. реакционный слой к-фазы двухкомпонентной системы НЦ — НГЦ по сравнению с НЦ обогащен окисью углерода. Поэтому, как уже отмечалось выше, степень отравления поверхности окиси меди может возрастать, в результате чего влияние ее на горение двойных смесей снижается.

3. Механизм действия комбинированного катализатора, состоящего из окислов свинца и меди, можно представить следующим образом. В работах [4, 5] установлено, что окислы свинца в продуктах распада НЦ и порохов повышают содержание N_2O и CO_2 , снижают долю CO и приводят к появлению водорода. Аналогичное влияние оказывает окись свинца и на распад НГЦ (табл. 2). Таким образом, окислы свинца повышают в продуктах превращения пороха концентрацию закиси азота, наиболее активного окислителя в условиях горения, и снижают количество окиси углерода, которая может отравлять окись меди, и в результате этого создают благоприятные условия для проявления окисью каталитических свойств в реакциях окисления промежуточных продуктов термического превращения компонентов пороха.

Непосредственным экспериментальным подтверждением предложенного механизма действия окиси меди и комбинированных катализаторов можно, по-видимому, считать их влияние на скорость горения систем на основе диэтиленгликольдинитрата (ДЭГДН). Согласно данным [12], при термическом разложении этого нитрозира образуется значительное количество закиси азота, при этом, однако, выделяется и окись углерода. Таким образом, введение ДЭГДН вместо НГЦ как бы частично заменяет каталитическое влияние окиси свинца на направление термического разложения компонентов пороха. Как следует из рисунка, на скорость горения и зависимость ее от давления модельной системы с 52%



Влияние катализаторов на скорость горения пороха с ДЭГДН.

1 — 0,5% $\text{PbO} + 1,5\%$ CuO ;
2 — 2% CuO ; 3 — 2% PbO_2 ;
4 — эталон.

Т а б л и ц а 2

**Влияние PbO на скорость и состав продуктов разложения НГЦ ($t=140^\circ\text{C}$,
 $V=20\text{ нсм}^3/\text{г}$)**

Образец	Скорость распада, нсм ³ /г·мин)	Состав продуктов разложения, %						
		NO ₂	N ₂	NO	N ₂ O	CO	CO ₂	H ₂
НГЦ	0,45	55	1	17	—	21	6	—
НГЦ с PbO	0,48	43	3	17	15	2	17	3

ДЭГДН окись меди оказывает значительное влияние в области давления выше 40 кг/см^2 , превосходя действие PbO_2 . Комбинированный катализатор с преобладающим количеством окиси меди более чем в 4 раза повышает скорость горения, приводя при этом на участке $70\text{—}100\text{ кг/см}^2$ к резкой обратной зависимости $u(p)$.

*Поступила в редакцию
12/X 1976,
после доработки — 17/XII 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Андросов, А. П. Денисюк и др. ФГВ, 1975, 11, 1.
2. А. С. Андросов, А. П. Денисюк, Н. П. Токарев. ФГВ, 1976, 12, 5.
3. В. М. Мальцев, М. Саммерфильд. ФГВ, 1973, 9, 1.
4. А. С. Андросов, А. П. Денисюк и др. ФГВ, 1974, 10, 3.
5. А. С. Андросов, М. И. Денисенко и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1976, XIX, 8.
6. D. I. Hewkin, I. A. Hicks a. o. Combustion science and Technology, 1971, 2, 307.
7. Б. С. Светлов, В. П. Шелапутина. ЖФХ, 1966, X, 11.
8. В. В. Поповский, Г. К. Боресков. Проблемы кинетики и катализа, 1960, 10.
9. О. В. Крылов. Кинетика и катализ, 1962, 3, 4.
10. Г. К. Боресков, В. И. Маршнева. Докл. АН СССР, 1973, 213, 1.
11. Л. М. Роев, С. В. Батыченко, Т. М. Трусов.— В сб.: Катализ и катализаторы, № 8. Киев, «Наукова думка», 1971.
12. Б. С. Светлов. Докт. дис. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1970.

ТЕПЛО- И МАССООБМЕН В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ С ГОРЕНИЕМ ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ, СКОльзяЩЕЙ ВДОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ ЖИДКОГО ТОПЛИВА

В. М. Гендугов

(Москва)

Исследование детонации гетерогенных систем предварительно несмешанных фаз связано с необходимостью изучения процессов тепло- и массообмена в пограничном слое с горением за ударной волной, скользящей вдоль поверхности пленки жидкого топлива [1, 2]. В работах [3, 4] получено решение ламинарного пограничного слоя с горением и распределением температуры в пленке жидкости за ударной волной. Однако в реальных условиях пограничный слой существенно турбулентный [1, 5, 6], поэтому интерес представляет изучение процессов тепло-