

А. Г. Архипов, А. П. Денисюк

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Известно, что на горение многих конденсированных систем сильное влияние оказывают различные катализаторы. Например, для систем на основе нитроцеллюлозы (баллиститные пороха) имеются многочисленные данные по увеличению скорости горения u и изменению зависимости ее от давления p вплоть до получения на кривой $u(p)$ участков, на которых u постоянна в некотором интервале p [1] или даже падает с его ростом [2].

Известно также, что катализаторы снижают и температурный коэффициент скорости горения $\beta = d \ln u / dT_0$ конденсированных систем. Одно из теоретических обоснований этому приведено в [3], где имеются отдельные примеры для модельных систем на основе ПХА, качественно подтверждающие это положение. Однако систематических данных по влиянию катализаторов на величину β конденсированных систем при различных условиях горения практически нет, хотя очевидно, что они необходимы для выяснения механизма катализа горения.

В данной работе изучено влияние катализаторов на температурную зависимость скорости горения систем на основе нитроцеллюлозы. В качестве объектов исследования использовали образцы различного состава и теплоты горения $Q_{ж}$: порох Н ($Q_{ж} = 3779$ кДж/кг), модельные смеси на основе нитроглицерина (НГЦ, $Q_{ж} = 5200$ кДж/кг) и динитратадиэтиленгликоля (ДНДЭГ, $Q_{ж} = 3850$ кДж/кг). В качестве катализаторов использовали PbO_2 и CuO , в том числе в сочетании с сажей.

Влияние катализаторов на величину u оценивали по формуле

$$z = u_n / u_0,$$

где u_n и u_0 — скорость горения образца с катализатором и без него.

Зависимости $u(p)$ и $u(T_0)$ были исследованы для 13 образцов с различными катализаторами. Скорость горения определяли в бомбе постоянного давления на зарядах диаметром $d = 7$ мм. Образцы для проведения опытов готовили из вальцованных полотен проходным прессованием. Полученный шнур разрезали на шашки длиной 20 мм, которые для бронирования боковой поверхности с усилием вводили в резиновую трубку диаметром 6 мм, смоченную вазелином. Термостатирование образцов проводили в массивном (5 кг) малоинерционном блоке 2,5 ч. После этого блок переносили в бомбу постоянного давления, в которой необходимое давление создавали газообразным азотом. Величину u определяли тензодатчиками по росту p при горении образца (максимальный прирост давления в ходе горения составлял 0,5 МПа). Интервал изменения давления $p = 1,5 \div 15$ МПа, начальная температура заряда $T_0 = 223, 293$ и 323 К. Температуру контролировали с точностью ± 1 К.

В связи с тем, что эксперименты проводили на зарядах одного диаметра, возник вопрос о том, достигается ли адиабатическая скорость горения при $T_0 = 223$ К. Опыты показали, что при этой температуре в изученном диапазоне давления значения u для наиболее медленно горящих образцов без катализаторов при $d = 7$ и 11 мм одинаковы.

Относительная погрешность определения β зависит от относительной погрешности определения скорости горения δ_u , температурного интервала исследования, величины β , а также от относительной погрешности поддержания температуры δ_T :

$$\delta_\beta = \frac{2\delta_u}{\beta(T_2 - T_1)} + \frac{T_2 + T_1}{T_2 - T_1} \delta_T.$$

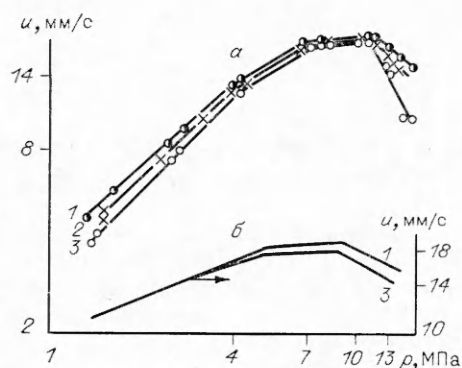


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления для образца на основе ДНДЭГ (а) и пороха Н (б).

T_0 , К: 1 — 323, 2 — 293, 3 — 223.

Для образцов без катализаторов зависимость $u(p)$ при $T_0 = 223, 293$ и 323 К определяли по 8—12 опытам через примерно равные промежутки по давлению. Значение ν для этих образцов в исследованном интервале давления постоянно и несколько падает с ростом T_0 .

Значение β вычисляли из закона горения $u = Bp^\nu$ при $p = 1,5; 3; 6,5; 10$ и 14 МПа. Среднеквадратичное отклонение скорости горения составило $\sim 3\%$. При $\beta \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ значение u определяется с точностью $\pm 15\text{—}20\%$.

Кривая зависимости $u(p)$ при $p = 1,5 \div 15$ МПа состоит из нескольких (2—4) участков. На некоторых из них значение β в несколько раз меньше, чем в случае без катализаторов. С целью повышения точности определения β для таких образцов проводили больше опытов (например, для образца с ДНДЭГ при $T_0 = 223$ и 323 К проведено по 50 опытов).

Среднеквадратичное отклонение скорости горения составило $\sim 1\%$. Это позволило определить значение $\beta = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ с точностью $\pm 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Отметим, что для этого образца при $p = 1,5 \div 4$ МПа значения u в исследованном температурном интервале практически совпадают (рис. 1, б). При $p = 1,5 \div 4,5$ МПа получаются отрицательные значения β , но погрешность составляет 50—100%.

В изученном диапазоне T_0 все использованные катализаторы качественно одинаково изменяют зависимость $u(p)$, в частности, «площадки» ($\nu = 0$) и участки падения скорости горения ($\nu < 0$) на кривой $u(p)$ сохраняются при повышении T_0 . При этом чем ниже температура заряда, тем более отчетливо выражена на кривой $u(p)$ «площадка» и падение скорости с ростом давления (рис. 1, а). Для образцов без катализаторов значение ν при уменьшении T_0 несколько возрастает.

Для всех образцов эффективность действия катализаторов z с ростом T_0 уменьшается примерно в 1,2—1,5 раза в зависимости от состава образца, катализаторов и их количества. Относительное изменение z ($\Delta z/z_{cp}$) для всех образцов приблизительно постоянно и составляет $\sim 0,3$. Уменьшение z с ростом T_0 является основной причиной снижения величины β для составов с катализаторами.

Для всех составов значение z в исследованном диапазоне p падает с повышением давления или проходит через максимум, соответствующий $p = 3 \div 6$ МПа.

Для всех образцов с катализаторами и без них в исследованном диапазоне температур зависимость $\ln u(T_0)$, построенная по трем точкам, выражается прямой линией, т. е. значения β_0 и β_k постоянны (β_k и β_0 — температурные коэффициенты скорости горения для катализированного образца и образца без катализатора соответственно).

Отметим, что установить зависимость $\beta_k(T_0)$ при $\Delta T = 100$ К и при среднем значении $\beta \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ вообще вряд ли возможно. Для образцов без катализаторов ($\beta_0 = (3 \div 4) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) это также сложно (необходимо увеличить в целом интервал изменения температуры и зависимость $u(T_0)$ определять при небольшом шаге изменения T_0).

Рис. 2. Зависимость эффективности действия катализаторов (1—3) и коэффициентов β_0 (4) и β_k (5) от давления для пороха Н (а), образцов на основе ДНДЭГ (б) и НГЦ (в).

В отличие от образцов без катализаторов, для которых β_0 падает с ростом давления, зависимость $\beta_k(p)$ носит сложный характер (рис. 2).

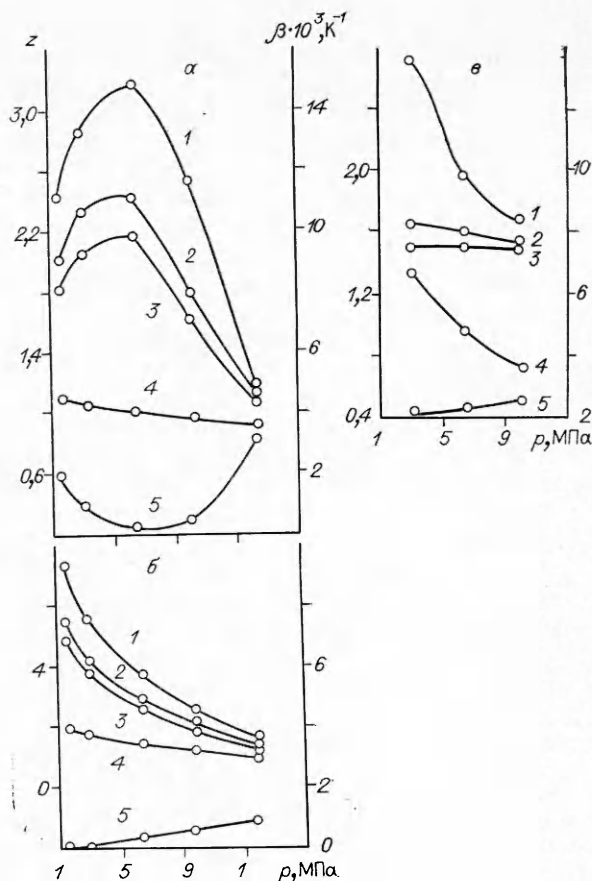
Для всех образцов имеется обратная связь между z и β_k . При $z \rightarrow 1$ $\beta_k \approx \beta_0$. Поэтому зависимость $u(T_0)$ на участках, где скорость падает с ростом p , сильнее, чем в области «площадки» на кривой $u(p)$. При этом значение β_k при давлении, соответствующем началу плато, меньше, чем в конце его. При $z = 4 \div 5$ зависимость $u(T_0)$ в исследованном диапазоне T_0 обнаружить практически не удается (см. рис. 1).

Проведенные эксперименты показали, что катализаторы значительно «снижают» зависимость $u(T_0)$ конденсированных систем на основе нитроцеллюлозы.

Для всех образцов наблюдается взаимосвязь между эффективностью действия катализаторов (значением z) и величиной β_k . Как отмечалось в [3], она вытекает из следующих предположений. Скорость горения конденсированной системы при одновременном протекании в ведущей зоне гомогенной реакции в объеме и гетерогенной на поверхности частиц катализатора (в диффузионном режиме) пропорциональна тепловыделению в объеме Φ_0 и на частицах катализатора Φ_k : $u \sim \sqrt{\Phi_0 + \Phi_k}$. Если $d\Phi_k/dT_0 = 0$, как принято в [3], то β_k уменьшается по сравнению с β_0 в z^2 раз, т. е. $\beta_0/\beta_k = z^2$. Если же принять, что $d\Phi_k/dT_0 = d\Phi_0/dT_0$, то $\beta_0/\beta_k = 0,5z^2$.

В отношении баллистических порохов имеются противоречивые данные относительно зоны горения, в которой действуют катализаторы, увеличивая скорость горения. Так, в [4] предполагается, что ускорение горения пороха связано с действием катализаторов в зоне над горячей поверхностью. Напротив, в [2] на основании изучения температурного профиля в волне горения делается вывод о том, что увеличение u при введении катализаторов связано с их влиянием в к-фазе. Он основан на расчете теплового баланса к-фазы для катализированных образцов, в котором при определении теплового потока из дымогазовой зоны использован коэффициент теплопроводности газа. Из работ [5, 6] вытекает, что влияние катализаторов на скорость горения пороха проявляется лишь в случае, если на поверхности горения образуется развитый сажистый каркас, на котором происходит значительное накопление¹ частиц катализатора, ускоряющих тепловыделение.

¹ Как показали эксперименты, проведенные Л. А. Демидовой, концентрация катализатора на поверхности горения возрастает в 20 и более раз.



Очевидно, что теплопроводность каркаса, содержащего большое количество частиц катализатора, может значительно превышать теплопроводность газа у поверхности горения пороха без катализатора (это предложено в [7]). С учетом этого и принимая во внимание, что градиент температуры у поверхности пороха для катализированных образцов равен или несколько выше, чем у образцов без катализаторов [2, 7], можно считать, что рост скорости горения пороха должен в основном происходить за счет увеличения потока тепла из этого каркаса.

Такой подход применен для объяснения увеличения катализаторами скорости горения динитратадиоксиэтилнитрамина [8, 9].

Тот факт, что при введении катализаторов почти не меняется температура поверхности горящего пороха [2, 7], можно объяснить тем, что она является температурой кипения реакционного слоя k -фазы, состоящего из продуктов разложения компонентов пороха. Не исключено, что катализаторы несколько ускоряют тепловыделение и в k -фазе. Однако значительное (в 2—5 раз) увеличение скорости горения пороха вряд ли можно этим объяснить, поскольку объемная доля катализатора в k -фазе составляет десятые доли процента (при 2—5%-ном массовом его содержании в порохе).

С учетом вышесказанного для катализированных образцов пороха можно считать, что $u \sim \sqrt{\Phi_0 + \Phi_k + \varphi^2}$, где φ — поток тепла из каркаса, а Φ_0 и Φ_k — тепловыделение в объеме и на частицах катализатора в k -фазе. Суммируя вклад катализатора в скорость горения ($\Phi_k^* = \Phi_k + \varphi^2$), и принимая во внимание, что из общих соображений химической кинетики наиболее вероятно $\frac{d\Phi_0}{dT_0} \geq \frac{d\Phi_k^*}{dT_0} \geq 0$, получим $\beta_0/\beta_k = (0,5 \div 1)z^2$.

Для исследованных в данной работе систем экспериментально установлена зависимость $z(T_0)$, но ее вид с достаточной точностью установить не представляется возможным, так как опыты проведены только при трех значениях температуры (можно отметить, что для большинства образцов зависимость $u(T_0)$, построенная по трем точкам (223, 293 и 323 К), несколько уменьшается с ростом T_0).

Как уже отмечалось, T_0 не влияет на значения β_0 и β_k . Однако величина z зависит от T_0 , хотя и не сильно. Отсюда должна быть связь β_k с T_0 (при $\beta_0 = \text{const}$), которую экспериментально определить невозможно ввиду малости β_k при недостаточной точности определения u . Поэтому для сопоставления экспериментальных и теоретических значений относительного уменьшения температурного коэффициента (β_0/β_k) при введении в состав катализаторов использовали среднее значение \bar{z} в интервале $T_0 = 223 \div 323$ К. При этом оказалось, что для всех образцов $\beta_0/\beta_k = (0,5 \div 1)z^2$, т. е. экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими положениями. Исходя из этого, сложная зависимость $\beta_k(p)$ формально объясняется существованием зависимости $z(p)$.

Полученные результаты можно использовать для оценки температурного коэффициента скорости горения конденсированных систем на основе НЦ при введении в их состав катализаторов, не определяя величину $u(T_0)$, а пользуясь значением z при комнатной температуре, так как для таких систем без катализаторов β_0 известно [10]. При изменении давления от 1,5 до 15 МПа величина β_0 уменьшается примерно от $(5 \div 6) \cdot 10^{-3}$ до $(3 \div 3,5) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Preckel R. F. AIAA J., 1961, 9.
2. Денисюк А. П., Фогельзанг А. Е. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1974, XIV, 6.
3. Никифоров В. С., Бахман Н. Н. ФГВ, 1969, 5, 2.
4. Hewkin D. J., Hicks I. A., Powling J. Comb. Sci. Techn., 1974, 2, 5—6, 307.
5. Денисюк А. П., Марголин А. Д., Токарев Н. П. и др. ФГВ, 1977, 13, 4.

6. Марголин А. Д., Круткин В. Г., Хубаев В. Г. и др. ФГВ, 1978, 14, 6.
7. Денисюк А. П., Архипов А. Г., Калашников И. В. и др. ФГВ, 1984, 20, 5.
8. Александров В. В., Болдырева А. В. и др. Докл. АН СССР, 1973, 210, 1, 161.
9. Александров В. В., Тухтаев Р. К. и др. ФГВ, 1974, 10, 4.
10. Архипов А. Г., Денисюк А. П., Кондриков Б. Н. ФГВ, 1987, 23, 3.

г. Москва

Поступила в редакцию 17/IV 1989

УДК 541.124 : 547

А. Е. Фогельзанг, В. Ю. Егоршев, В. П. Синдицкий, М. Д. Дугов

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ГОРЕНИЯ

Исследование горения твердых органических азидов представляет несомненный интерес, поскольку горение производных азотисто-водородной кислоты распространяется за счет тепла, выделяющегося в результате протекания первичной реакции разложения азидной группы, а не вторичной реакции окисления — восстановления, как это происходит в случае нитросоединений. Поэтому можно ожидать, что в отличие от нитросоединений именно устойчивость азидов будет определять скорость их горения.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей горения нитропроизводных азидобензолов, для которых известно [1], что взаимное расположение азидной и нитрогрупп влияет на устойчивость соединения, изменяя ее в сотни и тысячи раз. Кроме того, положение групп N_3 и NO_2 в молекуле определяет механизм разложения и, как следствие этого, тепловой эффект первичной реакции (рис. 1).

Распад нитроазидобензолов (НАБ), не содержащих нитрогруппы в орто-положении к азидной, начинается с отщепления молекулы азота и образования чрезвычайно реакционноспособного промежуточного соединения нитрена $R\ddot{N}$ [2] (нитренный механизм), дальнейшее превращение которого (в основном внедрение по связям $C-N$ и $C-C$) приводит к выделению практически всей энергии (~ 280 кДж/моль), запасенной в азидной группе.

Разложение о-нитроазидобензолов протекает через стадию внутримолекулярной циклизации, приводящей к образованию фуроксана и выделению молекулы азота [1, 2] (фуроксанный механизм). На первой стадии высвобождается только 30—50 % энергии, запасенной в азидной группе, а остальная энергия выделяется лишь после разложения образовавшегося относительно устойчивого фуроксанового цикла. Отметим,

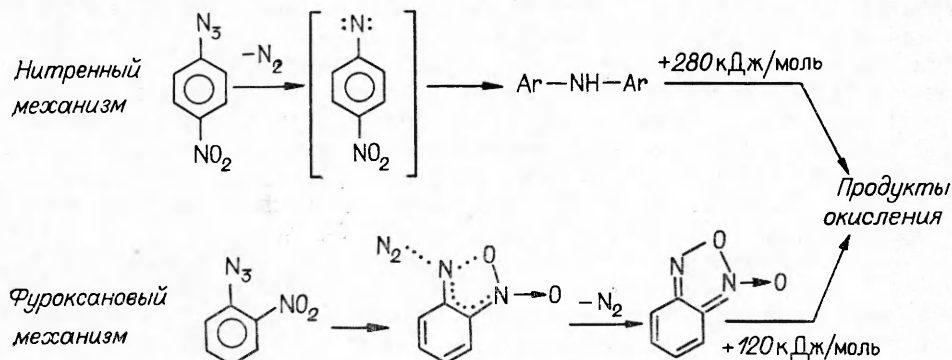


Рис. 1. Механизмы разложения НАБ.