

однородность структуры образца, поверхности и фронта горения; возможность разложения жидкой фазы на поверхности горения и между частицами металла; возможность отрыва частиц по границе контакта фаз; возможность воспламенения и горения частиц металла на поверхности горения; наличие тангенциальных сил, перемещающих частицы металла по поверхности горения, которые необходимо учитывать при решении общей задачи об агломерации.

ИХФ АН СССР

*Поступила в редакцию
15/VII 1975*

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.
2. В. С. Логачев. Канд. дис., М., ИХФ АН СССР, 1965.
3. В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, И. А. Лавриенко. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. Киев, «Наукова думка», 1968.
4. А. Фортъе. Механика суспензий. М., «Мир», 1971.
5. С. Л. Соу. Гидродинамика многофазных систем. М., «Мир», 1971.
6. Хинце. Турбулентность. М., Физматгиз, 1963.
7. J. L. Lumley. Ph. D. Thesis, Johns Hopkins U., 1957.
8. S. L. Soo. Proceedings of Symposium on International between Fluids and Particles. Inst. of Chem. Engrs, London, 1972, 50.

УДК 662.351.7:662.215.1

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ВСПЫШКУ ВВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ ДЕЙСТВИЯ ПРИ ГОРЕНИИ

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

Известно, что на химические процессы, происходящие при горении ВВ и порохов, могут оказывать влияние различные добавки — соединения свинца [1—4], их сочетания с медью [5, 6] или сажой [7, 8], окислы железа, кобальта [9] и ряд других веществ. При этом определение зоны, в которой проявляется влияние добавок, осуществляется в основном с помощью изучения температурного профиля в волне горения [2, 5, 6, 9], визуальных наблюдений, фотографирования поверхности [2, 10] и исследования продуктов превращения [2, 3, 6].

При относительно небольшой скорости горения порохов с помощью термопарной методики, предложенной А. А. Зениным [11], удается получать реальное распределение температуры в волне горения. В этом случае достаточно надежно можно определить влияние добавок в зоне над поверхностью горения в зависимости от давления и начальной температуры. Так, в [9] было показано, что окислы железа и особенно кобальта существенно ускоряют экзотермические реакции в пародымогазовой зоне, но не увеличивают при этом скорость горения пороха Н. В работе [6] было установлено, что саллицилат меди также интенсифицирует тепловыделение в газовых зонах.

Гораздо сложнее обстоит дело в отношении соединений свинца, влияние которых проявляется в основном в к-фазе [5, 6]. Судить о действии добавок в этой зоне непосредственно из профилей не представлялось возможным, так как ширина реакционного слоя соизмерима с толщиной термодпары. Вывод же о влиянии катализаторов в к-фазе делается на основании следующих соображений: катализаторы не влияют на температуру поверхности пороха (T_n), которая определяется с относительно большим разбросом, и на количество тепла, выделившегося в к-фазе, которое находится расчетным путем [5]. Поскольку скорость горения пороха с катализаторами выше, чем у эталонного образца, то и скорость тепловыделения в к-фазе для него соответственно больше.

На трудность и неопределенность измерения T_n указывается также в работе [2], в которой сделано заключение, что соединения свинца влияют вблизи горячей поверхности (что в общем обосновано экспериментально) или на самой поверхности (это больше умозрительно).

Таким образом, можно считать, что вывод о влиянии катализаторов непосредственно в к-фазе требует экспериментальной проверки и подтверждения. Неизвестна и температура, с которой начинают проявляться их действие в этой зоне. Выяснение этих моментов представляется полезным для понимания закономерностей и механизма действия катализаторов. Разрешению этого вопроса, по-видимому, может способствовать изучение влияния катализаторов на процесс вспышки порохов и их компонентов и, в частности, на развитие температуры в предвспышечном периоде и непосредственно при вспышке. Действительно, можно полагать, что добавка, изменяющая скорость горения за счет влияния на реакции в к-фазе, должна оказывать влияние и на характер изменения температуры при развитии вспышки.

В данной работе изучено действие различных веществ на скорость горения и характер изменения температуры при вспышке НЦ. В качестве добавок исследовали PbO_2 (менее 1 мкм); PbO (2 мкм), CuO (менее 1 мкм), которые при умеренно повышенных давлениях ускоряют горение НЦ, но, как предполагается в [4], по разному механизму, и H_2SO_4 , которая почти не влияет на скорость горения, но сильно ускоряет распад НЦ [12]. Данные по влиянию этих добавок на скорость горения НЦ приведены в табл. 1.

Исследования развития температуры при вспышке НЦ проводили следующим образом: вольфрам-рениевую термодпару толщиной 50 мкм помещали между двумя предварительно подпрессованными (600 кг/см^2) таблетками НЦ, которые затем прессовали под давлением 2000 кг/см^2 . Опыты по вспышке проводили при атмосферном давлении и температуре блока-воспламенителя $T_0 = 210 \pm 1,0^\circ\text{C}$. Испытуемые образцы помещали между двумя параллельными плоскостями двух цилиндров блока-воспламенителя, нагретого до заданной температуры электрическим током. Запись температуры проводили как при малой ($4,5 \text{ см/с}$) скорости

Т а б л и ц а 1

Добавка	Скорость горения, мм/с	
	$p=10 \text{ кг/см}^2$	$p=45 \text{ кг/см}^2$
Без добавок	1,0	1,0
6,5% PbO_2	1,9	1,2
7,5% PbO	1,8	1,2
6,5% CuO	1,8	1,2
0,4% H_2SO_4	1,0	1,0

протяжки фотобумаги для фиксации медленного нарастания температуры в к-фазе, так и при большой ($16; 64 \text{ см/с}$) скорости для регистрации температуры непосредственно при вспышке.

При исследовании вспышки ВВ очень важно правильно выбрать толщину образца, поскольку в зависимости от этого зона зарождения процесса

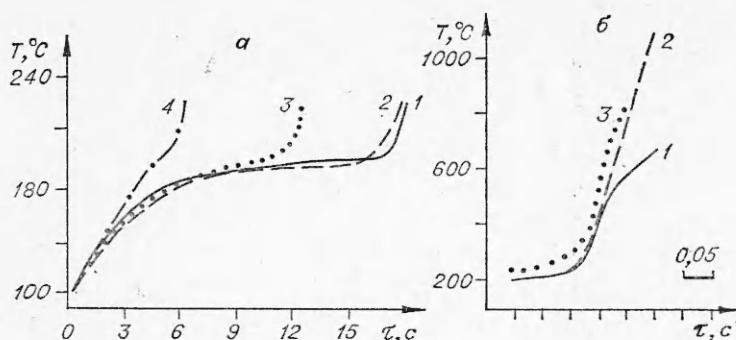


Рис. 1. Влияние добавок на изменение температуры в центре образца НЦ при развитии вспышки в интервале температур $100 - T_b$ °C (а) и $T_b - T_{max}$ °C (б).

1 — НЦ; 2 — 6,5% CuO; 3 — 7,5% PbO; 4 — 0,4% H₂SO₄.

может находиться как в центре, так и ближе к поверхности. В последнем случае термомпара в центре образца будет фиксировать фронт горения НЦ, нагретого до высокой температуры.

Для определения области зарождения вспышки в зависимости от толщины образцов были проведены опыты с применением дифференциального метода, когда одна термопара помещалась в центре, а другая — у поверхности образца. Критерием того, что зарождение вспышки происходит в центральной части таблетки могут быть, по-видимому, следующие факторы: более высокая температура в центре, чем у поверхности образца непосредственно перед вспышкой и нарастание температуры в процессе вспышки от центра таблетки к ее периферии. Опыты показали, что очаг вспышки образцов НЦ толщиной 1,4 и 1,0 мм находится ближе к поверхности. При уменьшении толщины до 0,8—0,4 мм вспышка зарождается в центральной части. Для исследований были выбраны таблетки НЦ толщиной 0,8 и 0,5 мм. Для образцов с PbO₂ толщина 0,8 мм является переходной, т. е. зарождение вспышки происходит как в центре, так и в области, расположенной ближе к поверхности.

На рис. 1 в качестве примера представлены характерные кривые нарастания температуры в центре образца при развитии вспышки, полученные на малых (а) и больших (б) скоростях протяжки фотобумаги.

Температурную кривую, изображенную на рис. 1, можно разбить на 4 участка: 1 — прогрев образца от начальной температуры до 180°C, когда степень разложения НЦ за время прогрева близка к нулю¹; 2 — прогрев образца от 180 до 210°C с небольшим протеканием суммарно-экзотермических реакций; 3 — саморазогрев от T_0 до температуры вспышки T_b (последнюю определяли как точку резкого подъема температуры обработкой данных рис. 1, б в координатах $\ln(T - T_0) - \tau$); 4 — непосредственно вспышка, изменения температуры от T_b до максимальной.

В табл. 2 представлены результаты обработки осциллограмм, полученных для низкотемпературного процесса (до T_b). Отсчет времени начинался с температуры 100°C, так как в интервале 20—100°C имеется некоторый разброс данных, обусловленный различием во времени при помещении образцов в блок-воспламенитель. Видно, что твердые добавки практически не влияют на время достижения температуры 180°C,

¹ Степень разложения образцов оценивали из экспериментальной кривой по формуле: $\eta = (1 - 1 - K\tau)$, где $K = Ve^{-E/RT}$, $V = 10^{16,9}$ 1/с, $E = 42$ ккал/моль [13].

Таблица 2

Добавка	Число опытов	Толщина образца, мм	Время процесса в интервале температур, °C		
			100— $T_{в}$	100—180	180— $T_{в}$
Без добавок	5	0,8	15,5±2,5	4,5±0,4	11,0±2,2
7,5% PbO	3	0,8	11,9±0,5	4,9±0,7	7,0±0,3
6,5% CuO	2	0,8	14,9±2,0	4,4±0,4	10,6±1,5
0,4% H ₂ SO ₄	3	0,8	5,1±0,4	3,0±0,2	2,1±0,3
Без добавок	2	0,5	9,0±1,5	1,8±0,1	7,2±1,4
6,5% PbO ₂	3	0,5	5,3±1,3	1,8±0,4	3,4±1,3

но на участке от 180°C до $T_{в}$ их действие различно: CuO не изменяет время достижения температуры вспышки, окись свинца сокращает его более чем в 1,5 раза. Двуокись свинца (при толщине образцов 0,5 мм) снижает время развития температуры от 180°C до $T_{в}$ более чем в 2 раза. Действие H₂SO₄ проявляется при более низких (менее 180°C) температурах. В этих условиях без кислоты НЦ не успевает заметно разложиться, в том числе и с твердыми добавками.

В результате обработки осциллограмм, полученных для высокотемпературной области вспышки НЦ (0,8 мм), были определены максимальная температура, скорость нарастания температуры при развитии вспышки — $\Delta T/\Delta \tau = f(T)$ (рис. 2) и температура вспышки (табл. 3). Из приведенных данных видно, что $T_{в}$ определяется с большим разбросом и сделать какие-либо выводы по влиянию добавок на эту величину не представляется возможным.

Действие катализаторов на T_{max} различно: окислы свинца увеличивают ее на 200°C, окись меди — на 350°C; H₂SO₄ слабо изменяет ее величину.

Своеобразное действие оказывают катализаторы на скорость нарастания температуры в веществе ($\Delta T/\Delta \tau$ °C/c) при вспышке значение которой может, по-видимому, характеризовать скорость тепловыделения. Из рис. 2 видно, что при воспламенении НЦ без добавок имеется максимум этой величины, находящийся в области 400°C. Окись свинца интенсифицирует тепловыделение при 300—600°C, в то время как окись меди до 400°C почти не влияет на него. Однако в дальнейшем она сильно повышает скорость нарастания температуры. При введении H₂SO₄ величина $\Delta T/\Delta \tau$ во всем интервале температур несколько ниже, чем у образца без добавок.

Таблица 3

Добавка	Температура вспышки, °C	Максимальная температура вспышки, °C
Без добавок	330	670±20
	290	
	270	
7,5% PbO	290	880
	245	
	250	
6,5% PbO ₂	—	800±10
6,5% CuO	280	1030±25
	290	
0,4% H ₂ SO ₄	280	750
	250	

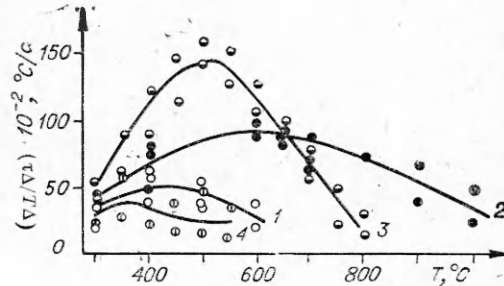


Рис. 2. Скорость роста температуры в центре образцов НЦ в процессе вспышки (обозначения см. на рис. 1).

Полученные результаты показали, что исследованные добавки по-разному влияют на экзотермические процессы, протекающие при вспышке НЦ. Действие PbO и PbO₂ качественно одинаково; оно проявляется в широком диапазоне температур в разных зонах. Эти добавки ускоряют процессы как в к-фазе, так и при температурах свыше 400°C. Если судить по кривой $\Delta T/\Delta \tau - T$, максимальное влияние они оказывают при температуре 300—500°C. Окись меди не влияет на скорость тепловыделения в к-фазе, однако при температуре выше 400°C ее влияние становится заметным, при этом она в 1,5 раза превышает T_{\max} . Серная кислота очень сильно интенсифицирует процессы развития вспышки в к-фазе, но не влияет при температуре выше 250°C.

Таким образом, окислы свинца и H₂SO₄ ускоряют тепловыделение в к-фазе НЦ, снижая время достижения температуры вспышки. Однако в высокотемпературной области их действие различно. По-разному влияют эти добавки и на горение НЦ: H₂SO₄ практически не влияет на скорость горения, а окислы свинца увеличивают ее (см. табл. 1). Это можно объяснить следующими соображениями. Энергия активации, полученная при исследовании вспышки и зажигания НЦ, составляет соответственно 42 и 48 ккал/моль [13, 14], поэтому можно полагать [15], что лимитирующей реакцией этих процессов является отрыв NO₂ от молекулы нитроэфира. В связи с этим резкое уменьшение времени задержки вспышки при введении H₂SO₄ можно объяснить ее сильным влиянием на этот процесс. Однако такое действие H₂SO₄ не должно приводить к увеличению скорости горения, поскольку последняя определяется наиболее быстрыми экзотермическими реакциями, протекающими в реакционном слое к-фазы при температуре, близкой к температуре поверхности [12, 15]. Эти реакции, как показали эксперименты, не ускоряются кислотой.

Механизм влияния окислов свинца на вспышку принципиально отличается от действия H₂SO₄. Отсутствие их влияния на время роста температуры до 180°C при вспышке и на скорость начальной стадии разложения НЦ при 100—150°C дает основание говорить, что они не ускоряют отрыв NO₂-групп. В принципе время достижения вспышки определяется соотношением скоростей теплоприхода и теплоотвода и оно может быть, по-видимому, снижено не только за счет ускорения отрыва NO₂ от нитроэфира, но и благодаря более быстрому выделению тепла при том же или даже меньшем количестве отщепившихся окислов азота за счет их более полного раскисления. Возможно, это и реализуется в данном случае. Вероятность такого варианта достаточно обоснована. Действительно, как было показано в [3], при термическом разложении пороха и НЦ окислы свинца частично изменяют направление распада, повышая в продуктах содержание CO₂-вещества в большей теплотой образования и N₂O, обладающей повышенной реакционной способностью по сравнению с NO. Это должно приводить к возрастанию тепловыделения на ранних стадиях превращения.

На основании полученных данных можно полагать, что при горении НЦ окись и двуокись свинца повышают скорость тепловыделения непосредственно в к-фазе, возможно, за счет указанного изменения направления распада НЦ. При повышенных температурах (400°C) действие окислов свинца также может проявляться по указанному механизму, а в области более высоких температур они, по-видимому, могут влиять на реакции взаимодействия промежуточных продуктов, в частности, ускорять раскисление NO, как это предполагается в [2]. Последнее не может привести к существенному увеличению скорости горения, так как относительно высокотемпературная зона не оказывает влияние на скорость горения [9].

Рассмотрим влияние окиси меди. Повышенное тепловыделение только в области с температурой более 500°C при вспышке НЦ с CuO свя-

зано, по-видимому, с катализом окисления газообразных продуктов. Действительно, окись меди — один из лучших катализаторов окисления окиси углерода, водорода и углеводородов кислородом и окислами азота [16—20]. Вероятно, что такое влияние CuO реализуется в условиях горения НЦ, что приводит к ускорению процесса. Эти соображения дают возможность объяснить более слабое по сравнению с PbO_2 влияние CuO на скорость горения НЦ при низких давлениях и в вакууме [4]. В этих условиях основная масса НЦ диспергируется и область с температурой 500—700°C, где действует CuO , находится далеко от поверхности. С ростом давления она приближается к поверхности, и окись меди, ускоряя реакции, увеличивает скорость горения. Но, вероятно, самое главное заключается в том, что при повышении давления CuO может влиять и в к-фазе ввиду увеличения содержания продуктов (CO , H_2), реакции окисления которых CuO катализирует, и повышения температуры на поверхности и в примыкающей к ней зоне [21, 22]. В связи с этим интересно изучить влияние добавок на вспышку при повышенных давлениях.

Представленные данные в основном согласуются с выводами работы [6], в которой исследовано влияние саллицилатов свинца и меди на распределение температуры и состав продуктов в зоне над поверхностью горения пороха, а также с данными [23], где показано, что саллицилат сокращает время задержки воспламенения пороха лучистой энергией в вакууме за счет ускорения реакций в поверхностном слое к-фазы.

МХТИ им. Д. И. Менделеева

*Поступила в редакцию
13/1 1975*

ЛИТЕРАТУРА

1. R. F. Prekel. AIAA J., 1961, 9.
2. D. J. Hewkin, J. A. Hicks, а. о. Combustion science and Technology, 1971, 2, 307.
3. А. С. Андросов, А. П. Денисюк и др. ФГВ, 1974, 10, 3.
4. А. С. Андросов, А. П. Денисюк и др. ФГВ, 1975, 11, 1.
5. А. П. Денисюк, А. Е. Фогельзанг. Химия и химическая технология, 1971, XIV, 6.
6. В. М. Мальцев, М. Саммерфилд. ФГВ, 1973, 9, 1.
7. Пат. США № 3033718.
8. В. В. Александров, Р. К. Тухтаев и др. ФГВ, 1974, 9, 4.
9. А. П. Денисюк, А. Ф. Жевлаков и др. ФГВ, 1974, 10, 2.
10. О. П. Коробейничев, А. М. Викторенко и др. ФГВ, 1974, 10, 3.
11. А. А. Зенин. Канд. дис., М., ИХФ АН СССР, 1962.
12. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
13. В. В. Александров. Автореф. канд. диссертации, ИХКиГ, Новосибирск, 1970.
14. А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин и др. ИЖФ, 1966, 10, 4.
15. А. А. Зенин. Докл. АН СССР, 1973, 213, 6, 1357.
16. О. В. Крылов. Кинетика и катализ, 1962, 3.
17. M. Shelef, K. Otto, N. Gandhi, J. Catalysis, 1968, 12.
18. Г. К. Боресков. Кинетика и катализ, 1972, XIV, 1.
19. Г. К. Боресков, В. И. Маршневa. Докл. АН СССР, 1973, 213, 1, 112.
20. В. М. Белоусов, В. В. Коровина, М. Л. Рубанин.— В сб.: Катализ и катализаторы. Киев, «Наукова думка», 1970, 6.
21. А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1961, 141, 5, 1131.
22. П. Ф. Похил. ФГВ, 1969, 5, 3.
23. Л. Дауэрман, Т. Тадзима. РТК, 1968, 6, 4.