

О РОЛИ СЕРЫ И ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ

Л. Д. Ромоданова, В. М. Мальцев, П. Ф. Похил
(Москва)

Известно, что сера значительно ускоряет горение смеси KNO_3 + древесный уголь [1—3], но до сих пор нет удовлетворительного объяснения роли серы и древесного угля в процессе горения смесевых составов.

Для выяснения этого вопроса были приготовлены стехиометрические смесевые составы на основе окислителя перхлората аммония и органических горючих, в которых сера входила в качестве добавки в количестве 5%, стехиометрические составы $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{S} + \text{C}$, $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{C}$, $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{S}$ и составы, аналогичные черному пороху, в которых окислитель KNO_3 был заменен окислителем перхлоратом аммония: NH_4ClO_4 — 75%, S — 10%, C — 15%, и смесевые составы NH_4ClO_4 — 90%, S — 10%; NH_4ClO_4 — 85%, C — 15%.

Составы прессовались в прессформе диаметром 5 мм до максимальной плотности и сжигались в бомбе в атмосфере азота; скорость горения измерялась фоторегистром [4]. Продукты горения исследовались спектральным методом с помощью двух спектрографов: ИСП-51 (рабочий диапазон 3600—10 000 Å) и ИСП-28 (диапазон 2000—6000 Å). Спектр излучения, полученный на выходе спектрографа, фиксировался на пленку или барабанную приставку [5]. Окислитель брался с размером частиц <100 м, а горючее с размером частиц <50 м.

Для выяснения роли серы и древесного угля в процессе горения смесевых составов было проведено исследование действия их на перхлорат аммония (рис. 1). При рассмотрении кривых видно, что как сера, так и уголь в количестве 2—5% оказывают влияние на скорость горения и перхлората аммония; наибольшее действие проявляет двойная добавка 5% C + 5% S. и перхлората аммония с этой добавкой при давлении 100 кг/см^2 увеличивается в 1,5 раза, при давлении 20 кг/см^2 — в 1,4 раза. Образец перхлората аммония $d \sim 5$ мм с этой добавкой горит даже при давлении 10 кг/см^2 . (Образец чистого перхлората аммония при этих условиях горит устойчиво при $p \geq 20 \text{ кг/см}^2$.)

Добавки 2% S и 5% S увеличивают и перхлората аммония при давлениях выше 80 кг/см^2 и уменьшают ее ниже этого давления (см. рис.1). Добавка к перхлорату аммония 5% древесного угля уменьшает и при $p > 50 \text{ кг/см}^2$. Состав $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 5\% \text{ C}$ ниже давления 40 кг/см^2 не горит.

На рис. 2 приведены зависимости скорости горения от давления, откуда видно, что все составы, за исключением стехиометрического состава $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{C}$, который ниже 40 кг/см^2 и горит медленнее, чем чистый перхлорат аммония, горят быстрее, причем и составов с различным содержанием серы (21% у стехиометрического состава, 10%, 15%) близки между собой, некоторое их различие наблюдается при давлении выше 80 кг/см^2 . Составы с древесным углем (стехиометрический 9% C и состав с 15% C) сильно различаются по скоростям горения. и состава с 15% C больше скорости горения состава с 9% при давлении 40 кг/см^2 в 2,5 раза, а при 100 кг/см^2 — в 1,7 раза.

Из рис. 3 видно, что первые три состава имеют равные скорости горения во всем диапазоне давлений.

Составы с различным содержанием серы (см. рис. 2) по скоростям горения близки между собой, составы с различным содержанием древесного угля по скоростям горения сильно различаются. Следовательно, на

основании экспериментов, проведенных с двойными и тройными составами, можно сделать вывод, что скорость горения в тройных составах, содержащих перхлорат аммония, серу и древесный уголь, зависит от процентного содержания угля и слабо зависит от процентного содержания серы.

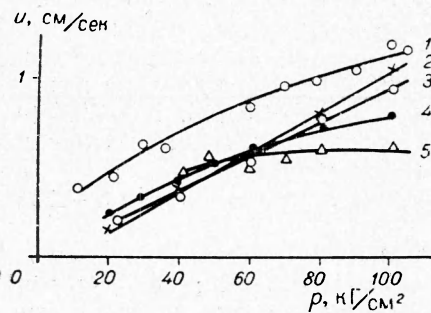


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления.

1 — ПХА с добавкой 5% серы + 5% древесного угля; 2 — с 5% серы; 3 — с 2% серы; 4 — чистый ПХА; 5 — с 5% древесного угля.

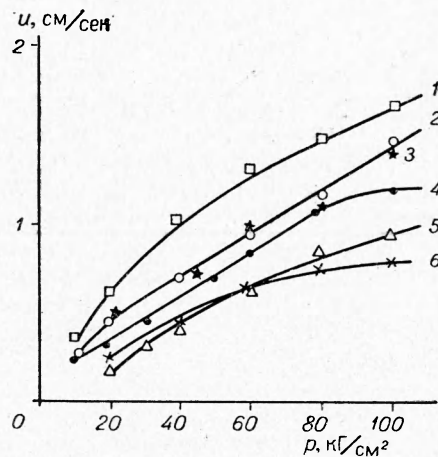


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления.

1 — 85% ПХА + 15% древесного угля; 2 — ПХА + сера (стехиометрический состав); 3 — 85% ПХА + 15% серы; 4 — 90% ПХА + 10% серы; 5 — ПХА + древесный уголь (стехиометрический состав); 6 — чистый ПХА.

Результаты по определению скорости горения состава NH_4ClO_4 + пентаэритрит, в зависимости от давления, показывают (рис. 4), что добавки как серы, так и угля и двойная добавка серы и угля увеличивают скорость горения состава, причем действие добавки 2% S и 5% S одинаково, скорость горения состава увеличивается при давлениях 40 и 100 кг/см^2 в 1,22 раза.

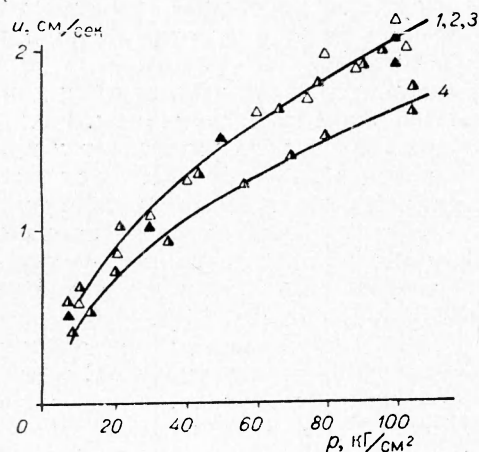


Рис. 3. Зависимость скорости горения от давления.

1 — 75% ПХА + 10% серы + 15% древесного угля; 2 — 56% ПХА + 30% серы + 14% древесного угля; 3 — 65% ПХА + 20% серы + 15% древесного угля; 4 — 75% ПХА + 20% серы + 5% древесного угля.

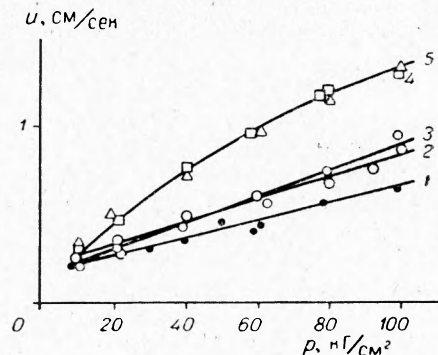


Рис. 4. Зависимость скорости горения от давления.

1 — ПХА + пентаэритрит; 2 — с добавкой 5% серы; 3 — 2% серы; 4 — 5% древесного угля; 5 — 5% серы + 5% древесного угля.

Таблица 1

Скорость горения (см/сек) составов с органическими горючими

Состав	Без добавки		С добавкой 5 % серы		С добавкой 5 % древесного угля		С добавкой 5% серы+5 % древесного угля	
	при давлении (кг/см²)							
	40	100	40	100	40	100	40	100
NH ₄ ClO ₄	0,38	0,78	0,34	1,05	0,44	0,62	0,46	1,34
NH ₄ ClO ₄ +пентаэритрит	0,37	0,65	0,52	0,90	0,77	1,29	0,80	1,34
NH ₄ ClO ₄ +дифенил	0,66	1,00	0,36	0,80	0,56	1,00	0,72	1,12
NH ₄ ClO ₄ +нафталин	0,60	1,03	0,58	0,87	0,70	1,18	0,76	1,46
NH ₄ ClO ₄ +бензидин	0,75	1,62	0,60	0,96	0,72	1,12	0,75	1,12
NH ₄ ClO ₄ +стеариновая кислота	0,73	1,20	0,44	0,73	0,66	1,14	0,76	1,46
NH ₄ ClO ₄ +фталевая кислота	0,40	0,65	0,42	0,68	0,39	0,76	0,73	0,94
NH ₄ ClO ₄ +гидрохинон	0,70	1,28	0,54	1,15	0,50	1,18	0,75	1,45
NH ₄ ClO ₄ +азобензол	0,70	1,00	0,50	0,74	0,78	1,00	1,00	1,22
NH ₄ ClO ₄ +пикриновая кислота	0,90	1,12	0,58	1,14	0,51	1,21	0,89	1,35
NH ₄ ClO ₄ +динитротолуол	0,82	1,02	0,55	1,02	0,71	1,32	1,05	1,05

Действие добавки 5% древесного угля совпадает с действием двойной добавки 5% серы+5% древесного угля. Скорость горения состава при давлениях 40 и 100 кг/см² увеличивается в 2 раза. В табл. 1 приведены значения скоростей горения составов на основе перхлората аммония с органическими горючими с добавками.

Двойная добавка 5% серы+5% древесного угля увеличивает скорость горения всех исследованных составов, за исключением состава перхлората аммония с бензидином.

Таблица 2

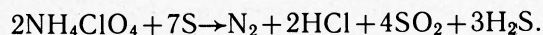
Состав продуктов газовой фазы, образующейся при горении смесей, определенный в видимой и ультрафиолетовой области спектра (5 кг/см²)

NH ₄ ClO ₄ +15 % древесного угля		NH ₄ ClO ₄ +21 % серы		NH ₄ ClO ₄ +10 % серы + +15 % древесного угля	
элемент	длина волны в Å	элемент	длина волны в Å	элемент	длина волны в Å
C ₂	6060	S ₂	5901	C ₂	6060
Na	5790	Na	5790	S ₂	5901
N ₂	3755	S ₂	4403—3645	Na	5790
O ₂	3672	SO	3812	O ₂	4021
—	—	SH	3237	N ₂	3755
—	—	—	—	SO	3676

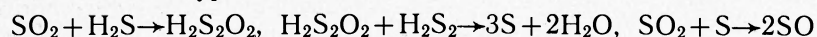
Примечание. Излучение Na объясняется незначительными присадками при изготовлении образцов.

Спектроскопический анализ газовой фазы (табл. 2) показывает, что тройной состав содержит все продукты первого и второго составов, за исключением SH.

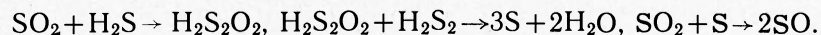
В парах серы имеется равновесие между молекулами S_8 , S_6 , S_2 , по мере повышения температуры оно все больше смещается вправо. При температуре около 900°C пары состоят практически только из молекул S_2 , распад последних на отдельные атомы начинается приблизительно с 1500°C . Процесс взаимодействия перхлората аммония с серой может протекать по уравнению:



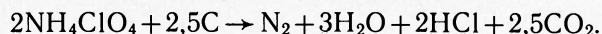
Продукты реакции SO_2 и H_2S способны реагировать между собой по приведенным ниже уравнениям:



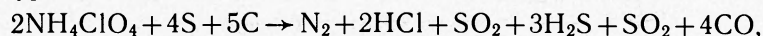
или



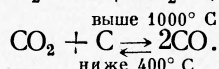
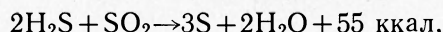
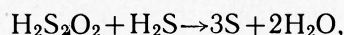
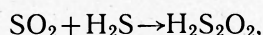
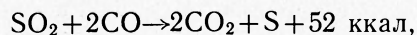
Наряду с образованием H_2S , в процессе реакции перхлората аммония с серой возможно образование многосернистых водородов общей формулы H_2S_x . Например, H_2S_2 с температурой плавления -88° , температурой кипения 75°C . В результате реакции между перхлоратом аммония и древесным углем могут образоваться продукты:



Реакция между перхлоратом аммония, серой и древесным углем может идти по уравнению:



продукты могут реагировать между собой по приведенным ниже уравнениям:



Образующийся сернистый газ, который можно обнаружить по запаху, может реагировать не только с CO , но и с серой: $\text{SO}_2 + \text{S} \rightarrow 2\text{SO}$, низший окисел серы SO или S_2O_2 был обнаружен в газовой фазе спектроскопическим методом.

Как видно из уравнений, продукты, образующиеся при горении составов, содержащих серу, реагируя между собой, образуют серу, т. е. сера регенерируется, что было подтверждено спектроскопическим методом анализа газовой фазы.

Как показывают эксперименты по определению зависимости скорости горения от давления для составов, состоящих из трех компонентов: перхлората аммония, серы и древесного угля, а также спектроскопические исследования газовой фазы, образующейся при горении этих составов под давлением, сера участвует в процессе горения, содействуя, с одной стороны, посредством образующегося сернистого газа более полному окислению окиси углерода в двуокись углерода с восстановлением серы, с другой стороны, образующийся сероводород и сернистый газ, реагируя между собой, также выделяют серу. Следовательно, сера ускоряет реакцию, но в результате ее сама остается химически неизменной.

Добавки серы и угля к составам, состоящим из перхлората аммония и органических горючих, не всегда увеличивают скорость горения последних, но совместное присутствие этих добавок почти всегда увеличивает *и* состава (исключение — состав перхлората аммония с бензином).

Присутствие серы в зоне химической реакции облегчает протекание химических процессов, содействуя их полному завершению, что происходит только при наличии древесного угля.

Поступила в редакцию
1/XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев, С. Ф. Мазнев. Докл. АН СССР, 1960, **131**, 887.
2. О. И. Лейпунский. ЖФХ, 1960, **34**, 1, 177.
3. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
4. Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил, Э. С. Каданер. ФГВ, 1968, **4**, 33.
5. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, В. М. Зайцев. Методы исследования процессов горения и детонации. М., «Наука», 1969.

УДК 662.215

ВЛИЯНИЕ ОБРАТИМОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин
(Москва)

Известно, что температурный коэффициент скорости горения для большинства ВВ и порохов падает с давлением [1, 2]. Этот факт обычно связывается с тем, что температура горения порохов и ВВ до определенного предела растет с давлением [1, 3]. При этом исходят из общепринятого выражения для температурного коэффициента:

$$\alpha = \frac{d \ln m}{d T_0} = \frac{E}{2R T_0^2}. \quad (1)$$

Вывод выражения (1) для α , помимо обычно оговариваемых допущений, принятых в теории Я. Б. Зельдовича — Д. А. Франк-Каменецкого, связан с предположением о том, что химическая реакция заканчивается лишь при полном израсходовании исходного компонента. В то же время рост температуры горения с давлением свидетельствует, что при заданном давлении p химическое превращение, следствием которого является выделение тепла в системе, полностью не завершено. Причиной этого является обратимость химических реакций, протекающих в зоне горения.

Как известно, обратимые химические реакции заканчиваются при концентрациях исходных реагирующих веществ, отличных от нуля, причем, значения конечных (равновесных) концентраций, а вместе с ними