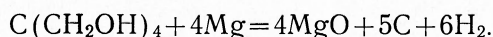


**СПОСОБНОСТЬ К ГОРЕНИЮ
И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ
ВЫСОКОКАЛОРИЙНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ФОРМУЛЫ $C_xH_yO_z$**

*В. В. Горбунов,
В. Г. Хромов, А. А. Шидловский
(Москва)*

Результаты экспериментального исследования процессов воспламенения высококалорийных металлов — магния и алюминия — в атмосфере газообразных кислородсодержащих веществ (CO_2 , CO , $H_2O_{(пар)}$) описаны в работах [1—4]. Термохимическими расчетами было показано, что взаимодействие магния или алюминия с органическими веществами, имеющими формулу $C_xH_yO_z$, сопровождается значительным выделением тепла [5]. При этих расчетах предполагалось, что конечными продуктами реакции будут окись магния, углерод (сажа) и водород, например:



В качестве промежуточных продуктов реакции при термическом разложении органических веществ будут образовываться, очевидно, те газообразные вещества, о которых упоминается в работах [1—4]. Реакция взаимодействия некоторых органических веществ с магниевым порошком и оценка воспламеняемости и скорости горения этих смесей рассматривались в [6].

Данная работа является логическим продолжением работы [6]. Представляло интерес сравнить свойства одних и тех же «органических окислителей» ($C_xH_yO_z$) с порошками различных металлов: магния, сплава АМ 50/50 и алюминия. Была сделана попытка выяснить влияние физико-химических свойств «органических окислителей» на способность к горению их смесей с порошками металлов. Кроме того, изучалось влияние плотности заряда и соотношения компонентов в смесях на их способность к горению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные смеси, расчетные данные о теплоте их горения (q) и объеме образующихся газов (водород) (v_0) приведены в табл. 1.

Размер частиц исследовавшихся органических веществ был менее 160 мк. Навески порошков металла и органического вещества встряхивали в колбе с резиновыми пробками обычно в течение 30—40 мин до получения внешне однородной смеси.

Т а б л и ц а 1

Органическое вещество и его формула	Магний (размер час- тиц 35 мк)			Сплав АМ (размер частиц 1 мк)			Алюминий (размер частиц 4 мк)		
	металл, %	q, ккал/г	V ₀ , мл/г	металл, %	q, ккал/г	V ₀ , мл/г	металл, %	q, ккал/г	V ₀ , мл/г
Полиформальдегид — (CH ₂ O) _n	44,5	1,92	415	40,9	1,89	443	37,5	1,87	467
Пентаэритрит (х. ч.) — C(CH ₂ OH) ₄	41,7	1,55	578	37,8	1,52	612	34,7	1,49	646
Сахароза (ч. д. а.) — C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	43,9	1,75	407	40,0	1,74	431	36,6	1,72	456
Древесная мука — услов- ная формула (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	42,8	1,76	397	39,0	1,74	422	35,7	1,73	445
Щавелевая кислота (ч. д. а.) — H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O	53,6	1,97	247	49,5	1,96	267	46,2	1,96	287
Малеиновый ангидрид (ч.) — (CHCO) ₂	42,6	1,89	132	38,9	1,89	139	35,5	1,88	147

Примечание. Средний размер частиц порошков металлов определен по воздухопроницаемости на приборе ПСХ-2.

Способность смесей к горению определялась: 1) при $p=1$ атм на воздухе и 2) под возрастающим давлением в замкнутом объеме. В опытах при $p=1$ атм навески смесей в стеклянных стаканчиках диаметром от 4 до 46 мм воспламенялись в большинстве опытов электроспиралью. Время горения измерялось секундомером. Плотность зарядов была 0,5—0,7 г/см³, длина — 30—40 мм. Способность к горению характеризовалась минимальным диаметром заряда, при котором смесь сгорала полностью.

Опыты под возрастающим давлением проводились в манометрической бомбе ($v=66$ см³) с тензометрической регистрацией изменения давления во времени. Навески смесей весом 4 г (плотность 0,7—1,0 г/см³) в стеклянных стаканчиках диаметром 20 мм и высотой 35 мм воспламенялись черным порохом. Критерием воспламеняемости служила минимальная навеска, вызывающая воспламенение и полное сгорание заряда [7]. Плотность заряжения смесей во всех опытах была 0,06 г/см³.

Полнота сгорания металла определялась по объему водорода, выделявшегося при воздействии 1 М раствора HCl на шлак, оставшийся после горения смеси.

В опытах при $p=1$ атм при замене в смесях магния на сплав АМ и затем на алюминий наблюдалось последовательное уменьшение способности к горению всех смесей, вне зависимости от использованных органических веществ (табл. 2). Как видно из таблицы, критический диаметр горения смесей со сплавом АМ в 1,5—3 раза больше, чем у магниевых смесей, а скорость горения соответственно меньше в 1,5—2 раза. Способность к горению смесей с мелкодисперсным алюминием значительно меньше, чем у смесей со сплавом АМ. Смеси с мелкодисперсным алюминием не воспламенялись от электроспирали при максимальном диаметре заряда — 46 мм, применявшимся в настоящих опытах. Несколько лучшие результаты были получены с промежуточным воспламенителем: стехиометрической смесью магния с H₂C₂O₄ · 2H₂O (толщина слоя 5 мм). В этих условиях удалось возбудить горение двух алюминиевых смесей¹ с H₂C₂O₄ · 2H₂O и с (CHCO)₂O. Скорость горения этих сме-

¹ Смеси с более крупным алюминием (14 мк) не воспламенялись даже при использовании промежуточного воспламенителя.

Таблица 2
Воспламеняемость и скорость горения смесей порошков металлов с органическими веществами

Давление при опытах	Экспериментальная характеристика	Магний						Сплав АМ						Алюминий						
		$(\text{CH}_3\text{O})_n$	$\text{C}(\text{CH}_3\text{OH})_n$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{11}$	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n$	$\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CHCO})_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{O})_n$	$\text{C}(\text{CH}_3\text{OH})_n$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{11}$	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n$	$\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CHCO})_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{O})_n$	$\text{C}(\text{CH}_3\text{OH})_n$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{11}$	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n$	$\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CHCO})_2\text{O}$	
1 атм	Критический диаметр горения, мм (+)/(-)	46 33	21 15	21 15	10 8	6 4	8 6	40 35	-40	30 25	30 25	15 10	22 15	-46	-46	-46	20 15	46 40		
	Массовая скорость горения, г/см ² сек · 10 ³	49	42	31	58	230	232	23	—	29	40	21	114	—	—	—	84	65		
Возрастающее в манометрической бомбе	Воспламеняемость, (+)/(-) 1 г черного пороха	1,0 0,5	1,0 0,5	0,5 0,3	0,5 0,3	0,3 0,2	0,3 0,2	2,0 1,0	-4,0	2,0 1,5	0,2 0,1	0,5 0,3	2,0 1,0	-4,0	-4,0	-4,0	0,5 0,3	2,0 1,0	2,0 1,0	2,0 1,0
	Время сгорания заряда при воспламенителе 2 г, сек	1,50 355	—	0,90 360	1,75 365	0,55 280	1,10 190	7,25 200	—	4,00 225	2,50 348	0,75 390	2,10 200	—	—	—	3,50 140	4,25 135	13,50 140	4,25 135

Примечание: максимальные давления (атм), создаваемые в бомбе при сгорании одного воспламенителя (черного пороха), соответственно равны: 0,2 г — 12; 0,3 г — 20; 0,5 г — 30; 1,0 г — 60; 1,5 г — 90; 2,0 г — 130; 4,0 г — 340.

сей была в 2—2,5 раза меньше, чем у аналогичных смесей со сплавом АМ, а критический диаметр соответственно больше. Смесей алюминия с остальными излучавшимися органическими веществами не воспламенялись и от промежуточного воспламенителя.

Опыты по определению воспламеняемости смесей под возрастающим давлением показали следующее: минимальные навески пороха, при которых наблюдалось сгорание заряда, увеличивались при замене магния сплавом АМ и особенно алюминием (см. табл. 2). Смесей последнего с (CH_2O) , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ не воспламенялись даже при использовании максимальной в наших опытах навески пороха — 4 г. Сравнение кривых $p-\tau$ (рис. 1, табл. 2) при воспламенении всех смесей одинаковой навеской пороха (2 г) показывает, что наименьшее время горения имеют магниевые смеси. При замене магния сплавом АМ время горения увеличивается, а воспламеняемость уменьшается. При переходе к алюминиевым смесям время горения становится еще больше. Удалось возбудить горение только у смесей алюминия с $(\text{HSCO})_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и с древесной мукой. Интересно отметить, что $(\text{CH}_2\text{O})_n$

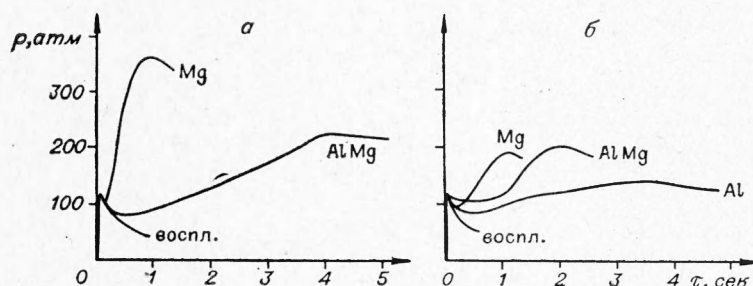


Рис. 1. Влияние замены магния сплавом АМ или алюминием на горение стехиометрических смесей этих металлов с органическими веществами: сахарозой (а) и малеиновым ангидридом (б).

со сплавом АМ горит в 5 раз медленнее, чем смесь того же вещества с магнием. Сахароза со сплавом АМ горит в 4,5 раза медленнее аналогичной смеси с магнием (рис. 1, а). Древесная мука и малеиновый ангидрид (рис. 1, б) со сплавом АМ горят всего лишь в 2 раза медленнее смесей этих же веществ с магнием; у $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ время горения смесей с магнием и сплавом АМ практически одинаково.

Результаты опытов, представленные в табл. 2, показывают, что из изученных шести органических веществ наименьший диаметр и наибольшую скорость горения (при $p=1$ атм) и наилучшую воспламеняемость (при возрастающем давлении) имеют в случае всех трех порошков металлов смеси их с дигидратом щавелевой кислоты и малеиновым ангидридом. Третье место занимает древесная мука. Полнота сгорания металла в смесях этих органических веществ с магнием и алюминием достигала 89—92%.

Влияние соотношения компонентов на характер горения изучалось на смесях $\text{Mg} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Содержание маг-

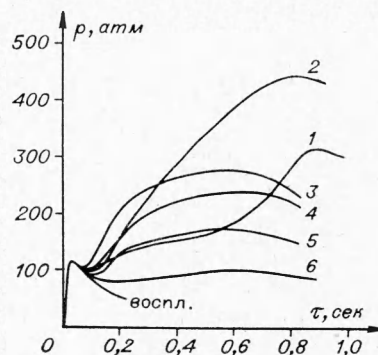


Рис. 2. Влияние соотношения компонентов на горение смесей магния с дигидратом щавелевой кислоты.

Содержание магния в смеси, %: 1 — 30; 2 — 40; 3 — 53,6; 4 — 60; 5 — 70; 6 — 80.

ния варьировалось от 30 до 80%. Опыты проводились в манометрической бомбе в описанных выше условиях. Воспламенителем служила навеска пороха 2 г. Горение смесей наблюдалось во всем исследованном интервале соотношений компонентов (рис. 2). Смеси с избытком магния горят лишь немного медленнее смеси стехиометрического состава (53,6% Mg) и создают меньшее давление. При недостатке магния в смеси горение протекает медленнее, но максимальное давление увеличивается. Последнее, по-видимому, обусловлено разложением избытка щавелевой кислоты под действием создающейся в бомбе высокой температуры. Полнота сгорания металла во всех этих опытах была около 95% (в расчете на стехиометрическое соотношение $\text{Mg}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Высокоплотные заряды (диаметр 22 мм, вес 4 г, плотность 1,35–1,54 г/см³) всех смесей не воспламенялись в манометрической бомбе от 4 г пороха. Применение более эффективного воспламенителя — стехиометрической смеси Mg/BaO_2 в количестве 4 г — оказалось достаточным для воспламенения этих зарядов (за исключением смесей с пентаэритритом).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс горения изученных смесей высококалорийных металлов с органическими веществами формулы $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ имеет много общего с горением частиц этих металлов в атмосфере газов (паров) CO_2 , CO и H_2O . Различие сводится к тому, что при горении изученных смесей эти газы не существуют заранее, а образуются вследствие термического разложения органического компонента. Разница в воспламеняемости и скорости горения магниевых и алюминиевых смесей объясняется большим различием в давлении пара этих двух металлов. Так, при 660°С магний имеет давление 2 мм рт. ст., а алюминий — $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.; температура кипения этих металлов при $p=1$ атм равна соответственно 1105 и 2500°С [8]. Наличие на поверхности алюминия плотной оксидной пленки также сильно затрудняет процесс его воспламенения и горения. Опыты показывают, что изученные органические вещества по уменьшению воспламеняемости и скорости горения смесей можно расположить в такой последовательности: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCO})_2\text{O}$, древесная мука, сахароза, $(\text{CH}_2\text{O})_n$ и $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$. Сравнение расчетных теплот горения показывает, что сопоставление их не может объяснить различие в способности к горению изученных смесей; действительно теплоты горения изменяются в относительно узких пределах (1,50–1,90 ккал/г).

Продолжая аналогию горения описанных выше смесей с горением металлов в атмосфере CO_2 , CO или водяных паров, необходимо отметить, что температура воспламенения и скорость горения металла зависят от активности газа-окислителя. Следовательно, состав газообразных продуктов термического разложения органического вещества должен оказывать влияние на способность к горению изученных смесей (табл. 3).

На основании сравнения общеизвестных физико-химических свойств CO , CO_2 и паров воды, а также рассмотрения результатов работ [1–4] можно заключить, что окислительная способность этих веществ убывает по ряду CO_2 , H_2O (пар), CO , причем разница между CO_2 и парами воды сравнительно невелика, но оба эти вещества как окислители значительно активнее, чем CO . Таким образом, можно предположить, что наибольшая воспламеняемость и скорость горения смесей металлов с щавелевой кислотой и малеиновым ангидридом объясняется наличием в газообразных продуктах их термического разложения значительного количества активного окислителя CO_2 . Необходимо также отметить, что

Т а б л и ц а 3
Основные газообразные продукты термического разложения органических веществ

Органическое вещество	Температура интенсивного термического разложения, °C	Основные газообразные продукты термического разложения	Литература
Пентаэритрит	> 280	H ₂ O (пар), C ₂ H ₅ OH, CH ₂ O	[9]
Полиформальдегид . . .	415	H ₂ , CO	[10, 11]
Сахароза	170—186	H ₂ O (пар)	[12]
Древесная мука	280—290	H ₂ O (пар), CO ₂ , CO	[13]
Малеиновый ангидрид . .	—	CO ₂ , CO, C ₂ H ₂	[14]
Щавелевая кислота (безводная)	186	H ₂ O (пар), CO ₂ , CO	[15]

оба эти органические вещества интенсивно разлагаются при температуре около 200°C. Интенсивное термическое разложение древесины происходит при более высокой температуре — около 300°, при этом газообразные продукты ее разложения содержат только 10—15% CO₂. Термическое разложение сахарозы, хотя и начинается при 200°C, сопровождается образованием менее активного окислителя — водяного пара. Малая способность к горению смесей с полиформальдегидом и пентаэритритом обуславливается, по-видимому, высокой температурой их интенсивного термического разложения (300—400°C) и малой активностью продуктов распада.

ВЫВОДЫ

1. Термохимическими расчетами показано, что взаимодействие органических веществ формулы C_xH_yO_z с порошками магния или алюминия по уравнению $z\text{Mg} + \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z = z\text{MgO} + x\text{C} + \frac{1}{2}y\text{H}_2$, в том случае, если «z» и «x» близки по своему значению, сопровождается выделением большого количества тепла: более 1,5 ккал/г.

2. Экспериментально изучена способность к горению и воспламеняемость смесей порошков магния, сплава АМ и алюминия с шестью твердыми органическими веществами, удовлетворяющими формуле C_xH_yO_z. Исследование проводилось как при атмосферном, так и при повышенном давлении (в манометрической бомбе).

3. Даны представления о предполагаемом механизме горения и влияния физико-химических свойств компонентов смесей на их воспламеняемость и скорость горения.

Поступила в редакцию
6/XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Mellor, I. Glassman. Heterogeneous Combustion. Acad. Press. N. Y.—L., 1964, p. 159.
2. D. Smolenski, M. Seweryniak. Biul. Woiskowej Acad. Techn., 1963, 12, 4, 43; 5, 35.
3. D. K. Kuehl. AIAA J., 1965, 3, 12, 2239.
4. R. A. Rhein. Astronautic Acta, 1965, 11, 5, 322.

5. А. А. Шидловский. ЖПХ, 1946, 19, 371.
 6. А. А. Шидловский, В. В. Горбунов. ЖПХ, 1968, 41.
 7. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., 1966.
 8. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М., 1964, стр. 44—45, 123.
 9. R. W. Brown, G. Dougherty. J. Organ. Chem., 1948, 13, 173.
 10. A. G. Harrison, F. P. Lossing. Canad. J. Chem., 1960, 38, 544.
 11. J. E. Longfield, W. D. Walter. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 6098.
 12. Краткий справочник по химии углеводов. Л.—М., ГОНТИ, 1938.
 13. В. Н. Козлов. Пиролиз древесины. М., Изд-во АН СССР, 1952.
 14. F. O. Rise, M. T. Murphy. J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 896.
 15. К. Д. Неницеску. Органическая химия, т. 1, М., ИЛ, стр. 723.
-