

ЛИТЕРАТУРА

1. Металлотермические процессы в химии и металлургии. Новосибирск, «Наука», 1971.
2. Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко. Восстановление окислов металлов алюминием. М., «Металлургия», 1967.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
4. Б. В. Новожилов. ЖФХ, 1962, 36, 11.
5. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1962, 144, 6.
6. В. Б. Либрович. ПМТФ, 1962, 4.
7. К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М., ИЛ, 1968.
8. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. М., 1971.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
10. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2.
11. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
12. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, II, 159.

УДК 662.221+536.46

О ВЛИЯНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

А. П. Глазкова
(Москва)

Молекула вторичных взрывчатых веществ состоит, как правило, из углерода, водорода, азота и кислорода в различных соотношениях. При горении ВВ происходит внутримолекулярное окисление, в ходе которого горючие элементы окисляются до углекислоты и воды, а окислы азота, являющиеся окислителем для горючих элементов молекулы, восстанавливаются при полном сгорании до элементарного азота. Естественно предположить, что в процессе горения окисление горючих элементов в конечные продукты идет через образование промежуточных соединений более или менее активных, в том числе и радикалов. В зависимости от условий, при которых протекает горение (например, низкое давление), промежуточные продукты (окись углерода и окислы азота) могут быть обнаружены и в конечных продуктах горения.

В настоящее время в литературе почти отсутствуют данные о промежуточных продуктах и механизме протекающих химических реакций не только при горении, но даже и при термическом распаде¹. Исключениями являются метилнитрит и этилнитрат, достаточно подробно изученные с точки зрения составов продуктов термического распада [1, 2] и горения [3, 4] при давлениях, близких к атмосферному. Для большинства остальных ВВ надежно установленным можно лишь считать, что начальным этапом при термическом распаде является отщепление окислов азота, как это впервые было показано в работе [5], к этому же выводу пришли авторы [6, 7] и др.

Если предположить, что и при горении первичным этапом является отщепление окислов азота, то ускорить процесс горения можно добавлением веществ, облегчающих отрыв групп NO_2 от молекулы ВВ и окисле-

¹ Это связано с большими методическими трудностями количественного определения состава продуктов в процессе горения.

ние ими горячих элементов молекулы, иначе говоря, ускоряющих процесс превращения промежуточных продуктов горения в конечные. Соответственно замедлить горение можно добавлением веществ, которые будут связывать активные промежуточные продукты горения и тем самым тормозить дальнейшее окисление горючей части молекулы [8].

Весьма важен вопрос о том, какие окислы азота являются доминирующими при горении конденсированных систем, поскольку их окислительная эффективность различна. Так, NO_2 более энергичный окислитель, чем NO , но она менее эффективна, чем N_2O . Например, известно, что скорость горения при атмосферном давлении для стехиометрической смеси водорода с NO равна 0,02, с NO_2 — 0,108 и с N_2O — 0,382 г/см²·с [9].

При горении нитроглицеринового пороха масс-спектроскопическими исследованиями [10] установлено образование трехоксида азота NO_3 , основным продуктом восстановления которой является NO . Интересно отметить, что в присутствии катализатора (2% стеарата свинца) скорость образования NO_3 увеличивалась. В то же время при горении нитроцеллюлозы [11] доминирующим окислом азота является NO . Каким образом идет процесс окисления при горении конденсированных систем пока не известно. Процесс этот очень сложен, так как одновременно могут идти реакции окисления и водорода, и углерода, причем последние в начальный момент находятся не в элементарном виде, а в виде промежуточных соединений как между собой, так и с другими элементами молекулы. Не исключено при этом, что наиболее активные промежуточные продукты могут вступать во взаимодействие с образованием новых промежуточных продуктов и т. д.

Ввиду отсутствия данных по влиянию катализаторов на кинетику химических реакций при окислении окислами азота, подбор катализаторов горения до настоящего времени производился и производится эмпирическим путем. Одна из возможностей подбора катализаторов при горении — аналогия с каталитическим действием добавок при окислении CO и H_2 , например. Из литературы известно, что катализаторы окисления CO располагаются по степени их эффективности при температурах от 150 до 450°С в следующей последовательности [12]: $\text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Zn} > \text{CeO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{ThO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{HgO} > \text{Al}_2\text{O}_3$.

При окислении водорода при 300°С эффективность катализаторов из металлов 4 группы следующая [13]: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CuO} > \text{MnO}_2 > \text{NiO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2$. Напомним, что эти ряды получены для условий окисления током кислорода.

Экспериментальные результаты

В настоящей работе было изучено влияние катализаторов на горение нитросоединений (тротил, тринитробензол, пикриновая кислота) и нитраминов (тетрил, дина, гексоген)¹. Каталитические добавки вводились в количестве 5% по весу, поскольку ранее было установлено [14], что при количестве добавок 5—7% достигается максимум каталитического действия. Катализаторы просеивались через сито с размером ячеек 100 мк. Зависимость скорости горения ВВ без катализаторов от давления была изучена ранее [15]. За меру эффективности действия изучаемых добавок принят, как и ранее [16], коэффициент катализа K .

Поскольку при горении тротила и тринитробензола образуется много сажи, можно было полагать, что значительную роль при их горении

¹ В кратком виде основные результаты настоящей работы опубликованы в тезисах XII Международного симпозиума по горению в 1970 г. Abstracts, p. 164.

играет реакция доменного газа. В качестве катализаторов были изучены в первую очередь соединения меди и железа, а также бихромат калия, являющийся эффективным катализатором горения нитрата и перхлората аммония и смесей на их основе [14, 17].

На рис. 1 показано изменение каталитической эффективности с давлением при горении тротила с соединениями железа и меди. В области низких давлений наибольшее влияние на скорость горения тротила ока-

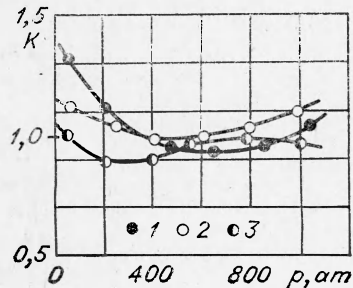


Рис. 1. Изменение каталитической эффективности добавок с давлением при горении тротила. 1 — $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]_3$; 2 — FeCl_3 ; 3 — оксинат меди.

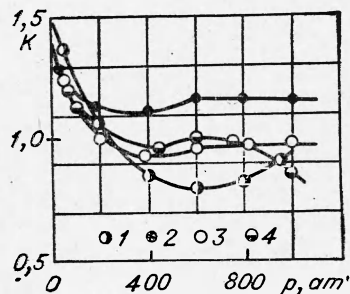


Рис. 2. Изменение каталитической эффективности добавок с давлением при горении тротила. 1 — V_2O_5 ; 2 — PbCl_2 ; 3 — бензоат свинца; 4 — натрий оловянокислый.

зывало комплексное соединение железа с пирокатехином ($K=1,3$), хлорид железа был менее эффективен как катализатор, а оксинат меди на скорость горения не влиял. Следует отметить, что добавление окиси меди не отражалось на скорости горения тротила. С увеличением давления эффективность добавок падала. При этом оксинат меди незначительно ингибировал горение тротила при давлениях более 50 ат, аналогичное действие оказывало на горение тротила и органическое производное железа в области давлений выше 350 ат. При давлении выше 400 ат указанные добавки практически не влияли на скорость горения тротила (если не принимать во внимание незначительное увеличение скорости горения в присутствии FeCl_3 при 1000 ат). Бихромат калия увеличивал скорость горения тротила в 1,37 раза при 50 ат, а при более высоких давлениях на скорость горения практически не влиял [18].

На рис. 2 представлены аналогичные данные для другой группы добавок, из которой в области низких давлений наиболее эффективна пятиокись ванадия, которая увеличивала скорость горения в 1,4 раза при 50 ат. Однако с ростом давления ее эффективность резко падала и при давлении выше 250 ат она начинала оказывать ингибирующее действие на горение тротила. Аналогичная, но менее ярко выраженная картина наблюдалась для бензоата свинца и оловянокислого натрия. Каталитическое воздействие хлорида свинца в области давлений выше 500 ат не зависело от роста последнего.

На рис. 3 показаны кривые $K(p)$ для тротила с хроматом свинца и салицилатом натрия по отдельности и в сочетании друг с другом. Как и в описанных выше случаях максимум эффективности наблюдался при 50 ат, где $K=1,25$ для комбинированной добавки. Действие этой добавки при давлениях выше 200 ат практически прекращалось так же, как и действие салицилата натрия. Следует отметить, что в случае хромата свинца эффективность действия при 1000 ат

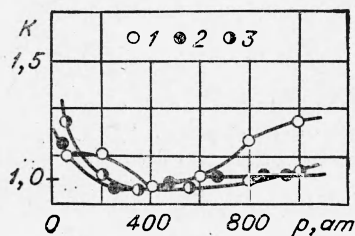


Рис. 3. Изменение каталитической эффективности добавок с давлением при горении тротила. 1 — PbCrO_4 ; 2 — салицилат натрия; 3 — 3% PbCrO_4 +2% салицилата натрия.

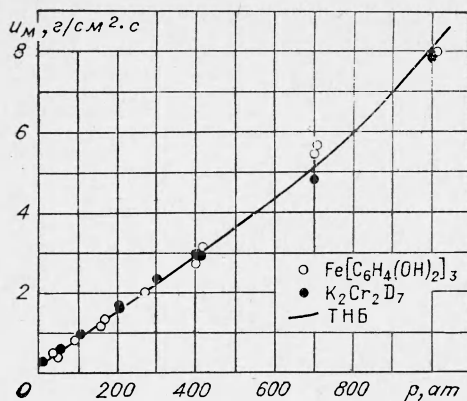


Рис. 4. Отсутствие каталитического влияния добавок на скорость горения тринитробензола.

ся в том, что пикриновая кислота имеет гидроксильную группу, а тротил — метильную. Поэтому можно было полагать, что ускорение горения в присутствии бихромата калия связано или с промотирующим влиянием гидроксила или с образованием пикрата калия (известно, что пикриновая кислота легко образует с металлами или соответствующими солями пикраты). Оба эти предположения были проверены. Некоторым косвенным свидетельством в пользу промотирующего влияния воды могут быть известные литературные данные о сенсбилизации некоторых реакций окисления, например окиси углерода водой [19], а также установленный факт [20], что при неполном окислении метана в формальдегид более эффективным катализатором является азотная кислота, а не окислы азота, которые эффективно катализируют реакцию окисления СО кислородом как в сухих, так и во влажных смесях [21].

Если гидроксильная группа действительно оказывает промотирующее действие в этом случае, то ее связывание должно привести к уменьшению каталитического эффекта. Известно, что кремнезем способен удерживать на своей поверхности гидроксильные группы даже в условиях вакуума и повышенных температур [22]. На рис. 5, 2, видно, что замена 1% бихромата калия на окись кремния привела к значительному снижению каталитического действия бихромата. Сопоставление скоростей горения пикриновой кислоты с 5% бихромата калия со скоростью горения пикрата калия [23] показывает, что последний горит значительно быстрее. Опыты по добавлению к пикриновой кислоте пикрата калия показали (рис. 5, 3), что при давлениях до 600 ат он менее эффективен как катализатор горения, чем бихромат калия, при более высоких давлениях его эффективность превышает таковую бихромата. Хлорид меди незначительно ускорял горение пикриновой кислоты при давлениях до 100 и выше 400 ат.

В табл. 1 представлены значения коэффициента В и показателя степени ν в уравнении скорости горения $u = Vr^\nu$ для изученных нитросоединений и указан интервал давлений p , в котором это уравнение выполняется.

Из изученных ранее ВВ [15] наиболее быстрогорящим из нитраминов был гексоген,

превосходила таковую при 50 ат, хотя в целом она была невелика.

При горении тринитробензола отсутствие каталитического влияния при введении бихромата калия и $Fe[C_6H_4(OH)_2]_3$ наглядно видно из рис. 4.

В отличие от тринитробензола добавление бихромата калия к пикриновой кислоте, как это видно из рис. 5, привело к значительному увеличению скорости горения; эффективность каталитического действия резко уменьшалась с повышением давления от значения $K=2,40$ при 50 до 1,23 при 1000 ат.

Отличие в строении тротила и пикриновой кислоты заключается

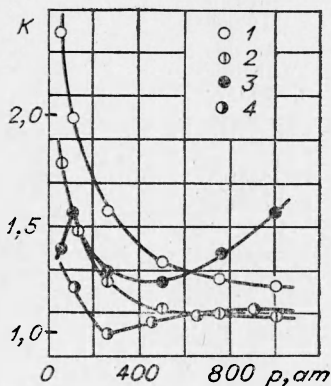


Рис. 5. Изменение каталитической эффективности добавок с давлением при горении пикриновой кислоты.

1 — $K_2Cr_2O_7$; 2 — 4% $K_2Cr_2O_7$ + 1% SiO_2 ; 3 — пикрат калия; 4 — $CuCl$.

Таблица 1

Влияние добавок на характеристики горения нитросоединений

ВВ	Добавка	<i>V</i>	<i>v</i>	Интервал <i>p</i> , ат
Тротил	Без добавок	0,007	1,00	50—1000
		0,025	0,77	50—200
	Хлорид свинца	0,0049	1,077	200—1000
	Бензоат свинца	0,0074	0,987	50—1000
		0,0155	0,884	25—600
	Хромат свинца *	0,0006	1,39	600—1000
	3% PbCrO ₄ +2% салицилата натрия	0,0086	0,975	50—1000
		0,03	0,715	50—200
	Салицилат натрия	0,0052	1,05	200—1000
	Натрий оловяноокислый	0,0116	0,916	25—1000
	Оксидат меди	0,0058	1,03	100—1000
	Хлорид железа	0,0074	1,00	50—1000
	Железо с пирокатехином	0,017	0,852	25—600
		0,0025	1,15	600—1000
Пятиокись ванадия	0,027	0,757	30—800	
Тринитробензол	Без добавок	0,0104	0,95	10—1000
Пикриновая кислота	Без добавок	0,017	0,88	30—1000
		0,42	1,235	10—70
	4% K ₂ Cr ₂ O ₇ +1% SiO ₂	0,045	0,783	50—1000
		0,18	0,423	10—100
		0,037	0,80	100—1000
		0,098	0,586	25—200
	Пикрат калия	0,0018	1,29	200—1000
	Хлорид меди	0,012	0,95	100—1000

* Был изучен в количестве 10%; 5 и 10% влияли одинаково.

а медленногорящими — дина и нитрогуанидин¹. В данной работе было изучено влияние следующих добавок на горение дины: бихромата калия, хромата свинца, пятиокиси ванадия и комбинированного катализатора, состоящего из следующих компонентов: Fe₂O₃, CuO и Co₃O₄, известных как катализаторы окисления СО и водорода; бихромата калия, известного как наиболее эффективный катализатор горения аммиачной селитры [18], в молекуле которой не содержится углерода (и катализирующего, по-видимому, реакции окисления водорода и восстановления окислов азота) и, наконец, SiO₂ в качестве промотора против кислородсодержащих ядов [24]. Все добавки были взяты в равных весовых частях; комбинированный катализатор в дальнейшем будет обозначаться индексом «кк».

¹ При атмосферном давлении дина в стеклянных трубках диаметром 9,5 мм (при плотности 1,5 г/см³) горит со скоростью 0,051 г/см³·с, а нитрогуанидин в картонной гильзе диаметром 17 мм на воздухе не горит.

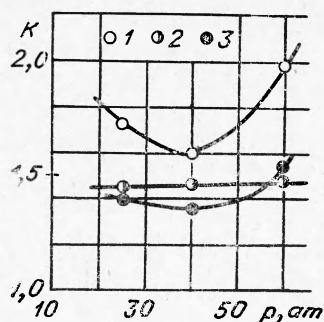


Рис. 6. Зависимость $K(p)$ для дины с добавками бихромата калия (1), пятиокиси ванадия и комбинированного катализатора (2) и хромата свинца (3).

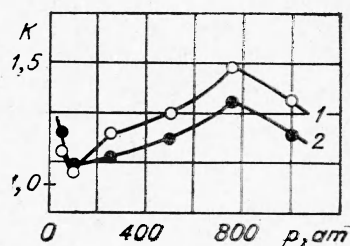


Рис. 7. Зависимость $K(p)$ для тетрила с добавками — $K_2Cr_2O_7$ (1) и 4% $K_2Cr_2O_7$ + 1% сажи (2).

Полученные результаты представлены на рис. 6, из которого видно, что наиболее эффективным катализатором горения дины из изученных добавок является бихромат калия, его эффективность проходит через минимум при 40 ат, при этом же давлении наблюдается минимум на кривой $K(p)$ и для дины с хроматом свинца. Максимальное увеличение скорости горения дины (в 2 раза) происходило при добавлении бихромата калия при 60 ат. Следует при этом отметить, что устойчивость горения дины в присутствии катализаторов сильно понижается. Так, если горение в глубь вещества проникало в чистой литой дине при давлениях выше 100 ат, то в присутствии катализаторов оно происходило уже при давлении порядка 60 ат.

В чистом виде тетрил горит с большей скоростью, чем дина. При добавлении к нему бихромата калия, как это видно из рис. 7, скорость горения при низких давлениях возрастает незначительно, однако по мере увеличения давления каталитическая эффективность добавки в этом случае возрастала и при 800 ат бихромат увеличивал скорость горения тетрила в 1,5 раза. Замена 1% бихромата в добавке на сажу привела к довольно значительному понижению эффективности бихромата калия, общий характер кривой $K(p)$ при этом не изменился. Добавление к тетрилу оксината меди на скорости его горения не отразилось.

Гексоген, напротив, принадлежит к числу наиболее быстрогорящих ВВ. Однако, несмотря на большую скорость горения в области давлений до 100 ат, при его горении образуется значительное количество сажи. Можно было полагать, что с этим фактом связана и меньшая зависимость скорости горения от давления в области низких давлений. В работе [25] установлено, что при добавлении 5% угля к тэну, например, при давлениях 12—80 ат значение v в уравнении горения снизилось от 0,95 до 0,60—0,65. Опыты показали, что при добавлении 5% сажи к гексогену скорость его горения в интервале давлений до 100 ат уменьшается в 1,2—1,4 раза, а значение v , напротив, возрастает от 0,856 до 0,88.

Определив состав продуктов горения при давлениях от 1 до 120 ат, авторы работы [26] пришли к заключению, что при горении гексогена происходит реакция водяного газа. В качестве катализатора к гексогену нами были изучены: комбинированный катализатор, хлорид меди, фторид натрия, а также окислители KNO_3 и $KClO_4$ из тех соединений, что они содержат в молекуле калий, а его соединения, как известно, катализируют процесс горения. Кроме того, были изучены оксинаты кобальта и меди и аммоний фосфорномолибденовокислый. Ни одна из изученных добавок, как это видно из рис. 8, не привела к увеличению ско-

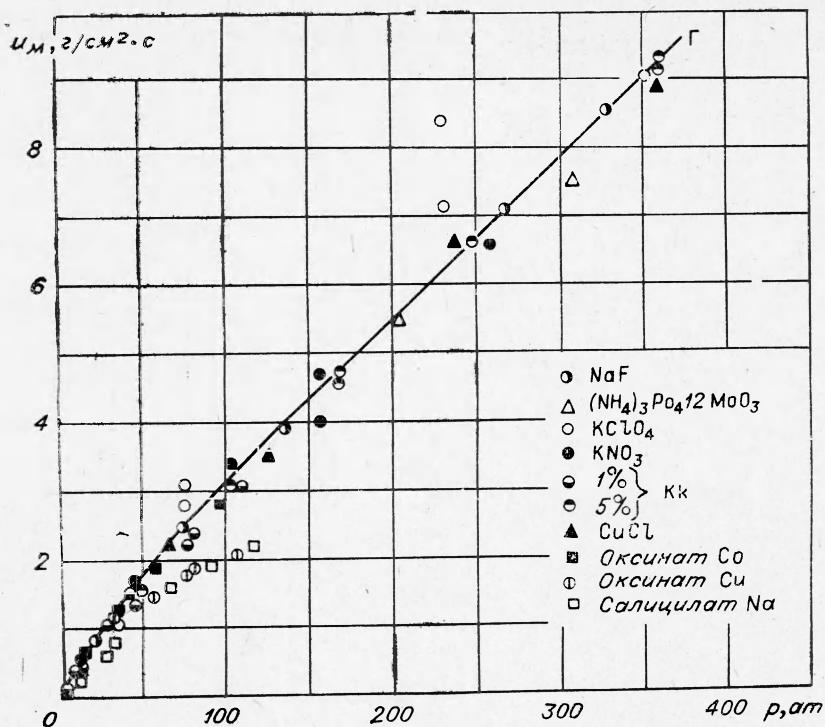


Рис. 8. Отсутствие каталитического влияния добавок на скорость горения гексогена.

рости горения гексогена в изученном интервале давлений. Оксидат меди и салицилат натрия в области давлений 50—100 ат оказывали небольшое ингибирующее действие на горение гексогена.

При давлениях выше 200 ат в присутствии добавок горение становилось менее устойчивым и сопровождалось проскоками по всей высоте образца. При атмосферном давлении добавление к гексогену 3% бихромата аммония увеличивало скорость горения в 1,17 раза, а бихромата калия — в 1,21 раза. Отсутствие ускорения горения при давлениях выше атмосферного может быть обусловлено двумя причинами:

- 1) гексоген горит с максимальной по его термохимическим характеристикам скоростью;
- 2) указанные добавки не являются в данном случае каталитическими.

При горении алифатического нитрамина — нитрогуанидина (НГД) наиболее эффективными катализаторами оказались хлорид меди¹ и хромат свинца [16]. В настоящей работе были изучены органические соли указанных металлов. Оказалось, что в области давлений до 300—400 ат все исследованные органические катализаторы незначительно уменьшали скорость горения НГД, а при более высоких давлениях бензоат свинца, салицилаты меди и натрия увеличивали скорость горения, хотя и в меньшей степени, чем неорганические соли (за исключением салицилата натрия). Оксидат меди уменьшал скорость горения нитрогуанидина практически во всем изученном диапазоне давлений.

В табл. 2 приведены характеристики горения нитраминонов в чистом виде и с добавками.

¹ Интересно отметить при этом, что медь борвольфрамвокислая замедляла горение НГД при давлениях до 400 ат и не влияла на него при более высоких давлениях.

Таблица 2

ВВ	Добавка	<i>B</i>	<i>v</i>	Интервал <i>p</i> , ат
Дина	Без добавок	0,05	0,65	1—100
	Бихромат калия	0,035	0,89	20—60
	Хромат свинца	0,024	0,927	20—60
	Пятиокись ванадия (кк)	0,0165	1,01	20—60
Тетрил	Без добавок и с оксинатом меди	0,125 0,026	0,53 0,873	10—100 100—1000
	Бихромат калия	0,15 0,018	0,505 0,96	10—100 100—1000
	4% $K_2Cr_2O_7$ +1% сажи	0,073 0,021	0,133 0,92	30—100 100—1000
	Без добавок	0,0109 0,871	0,835 0,15	1—600 650—1000
Нитрогуанидин	Медь боровольфрамвокислая	0,012	0,80	50—1000
	Салицилат меди	0,0034	1,01	50—1000
	Оксинат меди	0,0096	0,818	70—1000
	Бензоат свинца	0,043	0,982	50—400
		0,037	0,659	400—1000
	Салицилат натрия	0,002 0,12	1,135 0,50	100—600 600—1000

Обсуждение результатов

Следует отметить, что из изученных в настоящей работе нитросоединений наиболее резко каталитические эффекты проявлялись при горении пикриновой кислоты, для которой наиболее эффективным катализатором оказался бихромат калия. Проявление каталитического действия в этом случае обусловлено промотирующим действием гидроксильной группы.

Сравнительно велика была каталитическая эффективность бихромата калия и при горении дины, при горении тетрила и нитрогуанидина она проявлялась слабее, а для тротила и тринитробензола практически отсутствовала. Интересно отметить, что пикриновая кислота горит быстрее тротила и тринитробензола, а дина — быстрее, чем пикриновая кислота. И, наконец, с еще большей скоростью горит тетрил. Таким образом, в данном случае несколько нарушается общее правило при горении катализированных систем: чем меньше скорость горения, тем сильнее каталитические эффекты.

При горении нитросоединений с каталитическими добавками скорость горения определяется не реакцией окисления углерода. Так, из фотографий горения видно, что количество сажи, образующейся при горении тротила и тринитробензола в присутствии бихромата калия, резко уменьшалось, однако скорость горения при этом не изменилась. Подтверждением этого тезиса является и отсутствие заметного каталитического воздействия при добавлении к указанным нитросоединениям солей железа, хотя известно, что окись железа — один из наиболее эффективных катализаторов окисления СО.

Если сравнить влияние органических и неорганических катализаторов, то первые при горении тротила, например, были более эффективны в области низких давлений, а при горении НГД — в области высоких.

При горении ВВ с металлоорганическими солями в том случае, когда данный металл не является катализатором, преобладающим было ингибирующее действие органической части молекулы добавки, являющейся восстановителем.

Как и в описанном ранее случае для перхлората аммония [27], полученные в данной работе результаты показали, что понятие катализировать горение одного ВВ и не влиять на другие. Но даже один и тот же катализатор может ускорять горение ВВ в одном интервале давлений и, наоборот, ингибировать горение в другом. Особенно наглядно это видно из рис. 2 при горении ТНТ с пятиокисью ванадия: в области низких давлений горение катализировалось этой добавкой, а в области давлений выше 250 ат — ингибировалось. Это обусловлено, как уже отмечалось ранее [27], изменением химических реакций, определяющих скорость горения в том или ином интервале давлений.

Анализ влияния изученных добавок на значения V и v в уравнении горения показывает, что значительное увеличение скорости горения связано, как правило, с резким возрастанием коэффициента V . Так, из табл. 1 видно, что добавление к пикриновой кислоте бихромата калия привело в области низких давлений (где катализ проявляется наиболее сильно) к увеличению значения V более чем на порядок, показатель степени уменьшился при этом более чем в три раза. В то же время для пикриновой кислоты с комбинированной добавкой (см. рис. 5), для которой каталитические эффекты были менее значительны, увеличение V и уменьшение v было соответственно меньше. Это свидетельствует о том, что увеличение скорости горения катализаторами обусловлено, как правило, их влиянием на химические реакции, протекающие в конденсированной фазе, роль которых особенно велика в области низких давлений [28].

Дина является интересным исключением в ряду нитраминов [15] — она горит со значительно меньшей скоростью, чем можно было бы ожидать в соответствии с ее температурой горения и термодинамическими характеристиками¹. Более поздние работы по изучению распределения температур по зоне горения [29] показали, что максимальная температура при горении дины даже при 9 ат составляет всего лишь 1400°С, а на температурном профиле имеются три пространственно-разделенные зоны тепловыделения. Зона с максимальной температурой находится при 9 ат на расстоянии 5 мм от поверхности, температура которой составляет ~230°С. Отсутствие влияния массовых сил на скорость горения дины привело автора работы [29] к выводу, что ведущей является зона горения паров с температурой 900—950°С. Поэтому не исключено, что катализаторы ускоряют реакции, протекающие в зоне горения паров дины, что находится в соответствии с их влиянием на значение v в уравнении горения, как это видно из табл. 2.

В работе [30] с помощью импульсной калориметрической установки была измерена скорость тепловыделения при температуре поверхности и она оказалась равной ~30 кал/г·с, а суммарный тепловой эффект составил ~140 кал/г². Лучшее согласие между расчетной и измеренными скоростями горения получилось при предположении о ведущей реакции в конденсированной фазе, в соответствии с данными [28] для тэна, гексогена и тетрила. Замедленное протекание ведущей реакции при горении тетрила в конденсированной фазе в области низких давлений подтвердилось различными методами: изучением влияния степени разложения и

¹ Как исключение для нее наблюдалось небольшое понижение V и увеличение v при введении катализатора (см. табл. 2).

² Интересно заметить, что при таком тепловом эффекте в ж-фазе ~120 кал/г при 50 ат) перхлорат аммония горел со скоростью в 5 раз большей [31].

продуктов распада на скорость горения [32], определением температуры плавления вещества, взятого из прогретого слоя погашенного ВВ [33] и, наконец, при установлении распределения температур по зонам горения [34]. В последней работе было установлено, что в конденсированной фазе разлагается от 13 до 25% тетрила.

Как видно из рис. 7, в области низких давлений каталитическое влияние бихромата калия на горение тетрила очень незначительно — скорость горения возрастала при 50 ат лишь в 1,2 раза, соответственно невелико и увеличение B — с 0,125 до 0,15 (см. табл. 2). Скорость горения возрастала в 1,5 раза в присутствии катализатора при 800 ат и в этом случае оно было связано с увеличением v , т. е. с возрастанием скорости протекания газофазных реакций. Следует, однако, учитывать, что с ростом давления ширина реакционной зоны уменьшается. Но поскольку средний размер катализатора может быть больше ширины зоны реакции, то в том случае, когда катализатор не успеет раствориться в расплаве ВВ или разложиться с выделением катализирующих агентов в тонкодисперсном состоянии (бихромат калия в этом случае может распасться, например, с образованием окислов калия и хрома и выделением кислорода), он может вступать из конденсированной фазы в газовую и тогда трудно оценить степень его влияния на реакции в газовой и конденсированной фазах¹. Однако, как было показано ранее [16], за время пребывания в реакционной зоне изученные добавки успевают не только разложиться, но при применении комбинированных добавок вступить во взаимодействие друг с другом.

В настоящей работе была сделана также попытка усилить каталитическое влияние с помощью промоторов. Добавление к бихромату калия оксалата калия приводило к резкому усилению каталитического действия при горении нитрата аммония [35]. Усиление каталитического действия соединений свинца и меди наблюдалось при добавлении к ним небольшого количества углерода [36] при горении баллиститных порохов. Кроме того, хорошо известно каталитическое действие углерода на многие газовые реакции. Однако в случае тетрила (см. рис. 7) добавление сажи привело к заметному уменьшению каталитического действия бихромата в соответствии с данными для нитрата аммония и смесей на его основе [35], что обусловлено, по-видимому, восстановлением шестивалентного хрома в трехвалентный (за счет углерода). Трехвалентный хром оказался менее эффективным как катализатор горения. Большее каталитическое действие комбинированной добавки из хромата свинца и салицилата натрия по сравнению с ее составляющими при горении тротила наблюдалось лишь при давлениях до 100 ат (см. рис. 3).

Из двух отмеченных выше причин отсутствия ускорения горения гексогена изученными добавками предпочтение следует отдать, по-видимому, последней. Поскольку рассматривалось небольшое количество добавок, а катализ при горении конденсированных систем очень специфичен и для каждого ВВ существует свой наиболее эффективный катализатор, то пока не удалось найти таковой для гексогена. Не исключено поэтому, что в дальнейшем будут найдены более эффективные катализаторы горения не только для гексогена, но и для других ВВ.

Большинство имеющихся в литературе данных по катализу горения относятся к баллиститным порохам, нитрату и перхлорату аммония и смесям на их основе. Что касается катализа при горении индивидуальных ВВ, то таких данных практически не было. Приведенные в данной работе результаты являются первой попыткой в этом направлении и поэтому преждевременно пока говорить о более детальном механизме влияния катализаторов на химизм реакций, протекающих при горении изу-

¹ Это относится в первую очередь к «классическим» катализаторам — оксидам металлов переменной валентности, которые не изменяются в ходе горения.

ченных ВВ. Можно лишь предположить, что основная роль катализаторов заключается в том, что в их присутствии достигается оптимальное соотношение между горячими элементами и соответствующими окислами азота в реакционной зоне. Так, большая скорость горения гексогена обусловлена, вероятно, тем, что доминирующим окислом при его горении является N_2O . Напротив, малая скорость горения дины заставляет предполагать, что доминирующим окислом при ее горении является NO . Во всяком случае при термическом распаде дины двуокиси азота в продуктах распада обнаружено не было [37].

Реакции окисления углеводородов закисью и двуокисью азота протекают, по-видимому, уже в конденсированной фазе, при этом N_2O и NO_2 восстанавливаются до NO . Однако дальнейшее восстановление NO в элементарный азот протекает со значительно меньшей скоростью и увеличения ее могут катализаторы. Один из возможных путей такого увеличения — образование в качестве промежуточных продуктов металлоорганических соединений, которые при взаимодействии с окислами азота образуют более активные промежуточные продукты — нитросоединения [38], а последние легко взаимодействуют с NO , восстанавливая ее до элементарного азота [39]. В ходе этого взаимодействия углеводороды могут окисляться соответственно до углекислоты и воды.

Автор выражает искреннюю благодарность О. К. Андрееву за проведение опытов с тротилом.

*Поступила в редакцию
10/XII 1973*

ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Levy. JACS, 1954, 76, 12, 3254.
2. J. B. Levy. *ibid.* 1954, 76, 14, 3790.
3. J. A. Hicks. VIII-th Symposium (International) on Combustion. Williams and Wilkins, 1962, p. 487.
4. D. P. Neldham, J. Powling. Proc. Roy. Soc. 1955, A 232, 337.
5. А. Я. Апин, Ю. Б. Харитон, М. О. Тодес. Acta Physico-chimica, 1936, 5, 655.
6. L. Phillips. Nature, 1950, 165, 564.
7. G. K. Adams, C. E. H. Wain. Trans. Faraday Soc. 1949, 45, 494.
8. А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 1968, 181, 2, 383.
9. W. G. Parcer, H. G. Wolfhard. IV-th Symposium (International) on Combustion. Williams and Wilkins, 1953, p. 420.
10. Л. Дауерман, Ж. Тадзима. Ракетная техника и космонавтика, 1968, 8, 4, 125.
11. L. Dauegman, J. A. Tajima. AIAA J. 1968, 6, 8, 35.
12. Ф. Стоун. В кн.: «Химия твердого состояния». Под ред. В. Гарнера. М., ИЛ, 1961, стр. 528.
13. В. В. Поповский, Г. К. Боресков. Проблемы кинетики и катализа. Физика и физико-химия катализа. Под ред. С. З. Рогинского и О. В. Крылова. М., Изд. АН СССР, 1960, стр. 67.
14. К. К. Андреев, А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 1952, 86, 4, 801.
15. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
16. А. П. Глазкова. ФГВ, 1971, 7, 2, 211.
17. А. П. Глазкова. ФГВ, 1966, 2, 1, 59.
18. А. Р. Glaskova. Explosifs, 1966, 1, 5.
19. G. Hadman, H. W. Thompson, C. N. Hinshelwood. Proc. Roy. Soc., 1932, A 137, 87.
20. И. А. Шнайдер, О. А. Иванов, А. Б. Налбандян. Докл. АН СССР, 1968, 180, 3, 626.
21. G. Hadman, H. W. Thompson, C. N. Hinshelwood. Proc. Roy. Soc., 1932, A 138, 297.
22. Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев. ЖФХ, 1965, 39, 2, 453.
23. Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Сб. «Теория взрывчатых веществ». М., «Высшая школа», 1967, стр. 344.
24. Проблемы кинетики и катализа. Физика и физико-химия катализа. Под ред. С. З. Рогинского и О. В. Крылова. М., Изд. АН СССР, 1960, стр. 199.
25. А. Ф. Беляев, С. А. Цыганов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 2, 378.
26. R. R. Vernecker, L. C. Smith. J. Phys. Chem., 1967, 71, 8, 2381.

27. А. П. Глазкова. ФГВ, 1968, 4, 3, 314.
28. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
29. Э. И. Максимов, Ю. М. Максимов, В. Ф. Чуков. ФГВ, 1971, 7, 2, 197.
30. В. В. Александров, А. В. Болдырева и др. ФГВ, 1973, 9, 1, 140.
31. В. К. Боболев, А. П. Глазкова и др. ПМТФ, 1964, 3, 153.
32. Л. И. Абашина. Дипломная работа. М., МИФИ, 1958.
33. М. С. Плясунов. Канд. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1963.
34. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2, 1, 10.
35. А. П. Глазкова. Канд. дисс. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1952.
36. D. J. Hewkin, J. A. Hicks a. o. Comb. Sci. and Techn., 1972, 2, 307.
37. Б. С. Светлов, Б. А. Лурье. ЖФХ, 1963, 37, 1969.
38. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова. ЖОХ, 1931, 9.
39. C. Jaeger. Bericte. 1875, 8, 894.

УДК 536.46

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОЧАСТОТНЫХ НЕАКУСТИЧЕСКИХ ПУЛЬСАЦИЙ ПРИ ГОРЕНИИ НИТРОГЛИЦЕРИНОВОГО ПОРОХА

В. С. Илюхин, В. Г. Мысов, С. С. Новиков
(Москва)

Исследованию колебательных низкочастотных режимов распространения фронта горения в конденсированных системах при стационарных внешних условиях посвящены работы [1—8]. Представляет интерес изучить связь колебательных режимов со структурой зоны горения и, в частности, с неодновременным выгоранием компонентов топлива, обладающих различной летучестью, и возможным накоплением труднолетучего компонента на горячей поверхности, а также с неоднородностью волны горения.

В данной работе изучались низкочастотные пульсации давления и свечения зоны горения нитроглицеринового пороха Н и пороха Н с добавкой 5,8% порошкового алюминия со средним размером частиц 15 мк в бомбе постоянного давления в интервале давлений $p=3\div 150$ атм при комнатной начальной температуре. Опыты проводились с цилиндрическими образцами пороха диаметром 15; 10; 5 мм, с коническими образцами высотой 25 мм и диаметрами оснований 3 и 15 мм, а также с образцами прямоугольного сечения 3×5 мм. В ряде опытов одновременно с регистрацией пульсаций давления и свечения производилась скоростная киносъемка зоны горения на кинокамере СКС-1М со скоростью 2000 кадр/с. Сигналы датчиков давления и свечения записывались на осциллографе Н-107.

Для измерения пульсаций давления использовался дифференциальный датчик типа ДМИ-0,1-11 [9], помещенный в бомбу. Измерительная полость датчика непосредственно сообщалась с полостью бомбы, компенсационная — через экспериментально подобранный капилляр длиной 1 см и диаметром 50 мк. Капилляр позволял выравнять статическое давление в обеих полостях датчика при наполнении бомбы азотом и в то же время задерживать колебания давления, не пропуская их в компенсационную полость. Чувствительность датчика в комплекте с прибором ИД-2И и осциллографом Н-107 составляла $4,5\times 10^{-5}$ атм/мм.