

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ СИСТЕМ ПИКРИНОВАЯ КИСЛОТА — СОЛИ ХРОМОВЫХ КИСЛОТ

Р. К. Тухтаев, В. В. Александров, В. В. Болдырев

(Новосибирск)

Соединения шестивалентного хрома известны как эффективные катализаторы горения нитрата аммония и смесей на его основе (см., например, [1—3]) и также вторичных ВВ [4, 5]. Однако лишь недавно было обнаружено, что горение дины с этими добавками сопровождается образованием на горячей поверхности раскаленных частиц [6, 7]. Оказалось, что такая же картина наблюдается и при горении пикриновой кислоты с добавками бихромата аммония, хромата и бихромата калия. При этом скорость горения увеличивается более чем на порядок, и величина ее одинакова для всех трех добавок при равенстве содержания хрома (см. таблицу). Покрывая значительную часть поверхности (в случае пикриновой кислоты не менее 50%), раскаленные частицы создают большой тепловой поток в конденсированную фазу, и это, на наш взгляд, является причиной увеличения скорости горения.

Номер смеси	Состав	u , мм/с	Z
1	Пикриновая кислота (ПК)	$0,09 \pm 0,003$	1,0
2	ПК+5,2% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$1,0 \pm 0,03$	11
3	ПК+6,0% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$1,0 \pm 0,03$	11
4	ПК+7,9% K_2CrO_4	$1,0 \pm 0,03$	11
5	ПК+4,1% CrO_3	$0,82 \pm 0,03$	9,1
6	ПК+5,1% CrO_3 +27% пикрат калия	$0,56 \pm 0,02$	6,2
7	ПК+5,6% K_2CO_3	$0,49 \pm 0,02$	5,4
8	ПК+7,5% $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$0,47 \pm 0,02$	5,2
9	ПК+4,6% КОН	$0,43 \pm 0,02$	4,8

Примечание. Количество пикриновой кислоты во всех случаях принимается равным 100 %.

Определенным доводом в пользу такого заключения может служить резкое увеличение скорости горения в момент образования на поверхности светящихся частиц, что видно по характерному излому на регистраграммах горения (рис. 1).



Рис. 1. Регистрограмма горения пикриновой кислоты с добавкой 2,6% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

I — зажигание; II — медленное горение; III — быстрое горение.

Однако известны и другие точки зрения. Так, согласно [4, 5], эффективность бихромата калия может быть обусловлена либо образованием в реакционном слое пикрата калия, обладающего [8—10] большой скоростью горения, либо промотирующим действием гидроксильной группы. В пользу последнего утверждения в [4, 5] приводится, в частности, тот факт, что на горение тринитробензола и тринитротолуола бихромат калия практически не влияет. Задача данной работы заключалась в том, чтобы определить вклад каждого из этих механизмов в увеличение скорости горения.

Опыты по горению проводились на воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре. Были использованы образцы высотой ~ 30 мм, склеенные из прессованных таблеток диаметром 16 и высотой 9—10 мм. Чтобы предотвратить распространение пламени по боковой поверхности, образцы плотно вставлялись в стеклянные трубки того же диаметра. Для изготовления образцов использовались: пикриновая кислота с размером частиц $d=250-315$ мкм, пикрат калия с $d < 5$ мкм; остальные добавки имели $d < 70$ мкм. Скорость горения определялась с помощью фоторегистратора ФР-11 по собственному свечению фронта.

Температура раскаленных частиц, измеренная с помощью вольфрам-рениевых термопар, составляет $1300-1400^\circ\text{C}$, что однозначно указывает на их природу — это может быть только кристаллическая модификация окиси трехвалентного хрома — Cr_2O_3 . Поскольку температуры разложения хромата и бихромата калия лежат значительно выше максимальной температуры, достигаемой в поверхностном слое горящей пикриновой кислоты, для образования окиси хрома необходимо протекание окислительно-восстановительных реакций. Так, при выдерживании образцов с хроматом и бихроматом калия в течение 1 ч при температуре 140°C средняя степень окисления иона хрома уменьшается до $+4$. При замене пикриновой кислоты на тринитротолуол степень окисления иона хрома не изменяется. Отсюда становится понятной роль гидроксильной группы — она способствует превращению добавки в катализатор в процессе горения.

Экспериментальные доказательства образования пикратов в реакционном слое конденсированной фазы при горении пикриновой кислоты с добавками солей хромовых кислот в литературе отсутствуют. Чтобы проверить, образуются ли пикраты в процессе горения, был применен следующий метод¹. Образцы смесей 3 и 4 (см. таблицу) без бронирования закреплялись горизонтально в штативе и оплавливались с торца нихромовой спиралью. Капли расплава падали на массивную медную подставку. Из полученной таким образом массы растворением в сухом бензоле удалялась непрореагировавшая кислота (пикраты в сухом бензоле нерастворимы [11]). Остаток обрабатывался ацетоном —

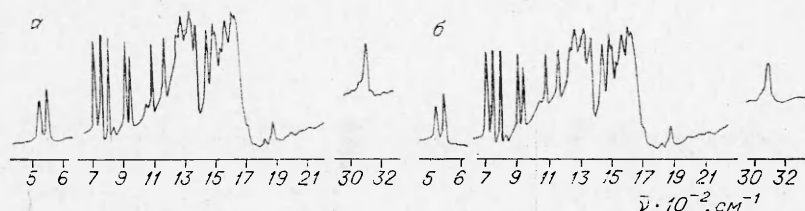


Рис. 2. ИК-спектры эталонного пикрата калия (а) и вещества, извлеченного из расплава (б).

¹ Пикриновая кислота при горении имеет широкий слой расплава, поэтому такой метод, на наш взгляд, может быть применен для того, чтобы показать возможность образования пикрата в процессе горения.

при этом пикрат должен переходить в раствор, а непрореагировавшая добавка остается в осадке. Идентификация сухого остатка, образующегося при выпаривании ацетонового раствора, производилась путем сравнения ИК-спектров остатка и эталонного пикрата калия, полученного взаимодействием пикриновой кислоты с карбонатом калия. Спектры снимались на спектрометре UR-20 в матрице бромистого калия. На рис. 2 приведены полученные спектры — видно, что они идентичны.

Если предположить, что в процессе горения введенная добавка полностью превращается в пикрат, то количество образовавшегося пикрата калия для смесей 3 и 4 должно составлять 12 и 27% по отношению к непрореагировавшей кислоте. Была снята зависимость скорости горения пикриновой кислоты от концентрации введенного пикрата калия. Она изображена на рис. 3. При концентрации пикрата 12% скорость горения достигает значения 0,36 мм/с и в дальнейшем не увеличивается вплоть до концентрации, равной 27%.

Если исключить образование пикратов, используя вместо исходных добавок эквивалентное (в пересчете на содержание хрома) количество хромового ангидрида, скорость горения оказывается равной 0,82 мм/с. Таким образом, ни образующий пикрат, ни имеющийся в наличии хром не могут в отдельности обеспечить то увеличение скорости горения, которое наблюдалось при горении смесей 3 и 4 (см. таблицу). В то же время смесь 6 горит со скоростью, почти вдвое меньшей скорости горения смеси 4. По содержанию хрома и пикрата калия она эквивалентна смеси 4 при условии полного превращения хромата калия в пикрат. Этот результат в силу своей неожиданности привел к необходимости исследования зависимости скорости горения смеси 4 от степени превращения добавки в пикрат. Такая зависимость была получена сжиганием смесей пикриновой кислоты с хромовым ангидридом и пикратом калия, введенными в таких количествах, чтобы по содержанию хрома и пикрата эти смеси были эквивалентны смеси 4 при различных степенях превращения хромата калия в пикрат. Аналогичная зависимость была получена для смеси 3 (рис. 4). Оказалось, что с увеличением степени превращения скорость горения сначала растет, достигает максимального значения 1,0 мм/с, а затем падает.

Сопоставляя данные таблицы и рис. 4, можно получить оценку степени превращения добавки в пикрат в процессе горения — она составляет ~25% для хромата и ~50% в случае бихромата калия. Однако эти оценки могут быть верны лишь при выполнении следующих условий: 1) эффективность окиси хрома, образующейся в процессе горения, слабо зависит от химического состава исходной добавки; 2) эффективность введенного пикрата калия мало отличается от эффективности пикрата, образующегося в процессе горения в результате обмен-

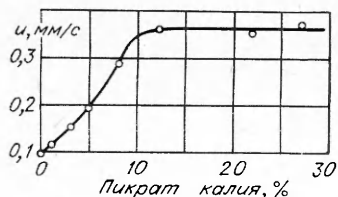


Рис. 3. Зависимость скорости горения пикриновой кислоты от концентрации введенного пикрата калия.

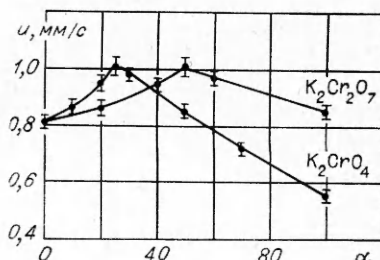


Рис. 4. Зависимости скорости горения пикриновой кислоты с добавками солей калия от степени превращения добавки в пикрат.

ного взаимодействия хромовокислых солей калия с пикриновой кислотой.

Прямая экспериментальная проверка выполнения этих условий вряд ли осуществима, можно привести лишь некоторые косвенные данные: 1) скорость горения пикриновой кислоты с другими соединениями калия, способными превращаться в пикрат (K_2CO_3 , $K_2C_2O_4$, KOH), мало отличается от скорости горения пикриновой кислоты с введенным пикратом калия (добавки вводились в количествах, необходимых для образования 27% пикрата); 2) скорости горения смесей 3 и 4, выдержанных в расплавленном состоянии при $t=140^\circ C$ в течение 1 ч (в этих условиях добавка полностью превращается в пикрат), составляют соответственно 0,79 и 0,59 мм/с, что неплохо согласуется с данными рис. 4.

Таким образом, в результате проведенного исследования получены экспериментальные доказательства образования ипикратов в реакционном слое конденсированной фазы при горении пикриновой кислоты с добавками солей хромовых кислот. Установлено, что увеличение скорости горения обусловлено совместным влиянием образующихся в процессе горения пикрата и окиси хрома, однако вклад последней значительно больше. Показано, что наличие гидроксильной группы в молекуле пикриновой кислоты способствует превращению добавки в катализатор в процессе горения, чем и объясняется различие в действии этих добавок на горение пикриновой кислоты и тринитротолуола.

Поступила в редакцию
16/1 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Taylor. Ind. Chem., 1948, May, p. 289.
2. А. А. Шидловский. Изв. Вузов, ХиХТ, 1958, 3, 105.
3. A. O. Dekker, G. A. Zimmerman. Ind. Eng. Chem., 1962, 1, 1, 23.
4. A. P. Glaskova. XIII-th Symposium (International) on Combustion, Abstracts of papers, Pittsbuzgh, Pennsylvania, 1970.
5. А. П. Глазкова. ФГВ, 1974, 10, 3, 323.
6. В. В. Александров, А. В. Болдырева и др. Докл. АН СССР, 1973, 210, 1, 161.
7. В. В. Александров, Р. К. Тухтаев и др. ФГВ, 1974, 10, 4, 543.
8. А. Ф. Беляев, А. И. Коротков.— В сб.: Физика взрыва, № 1. М., Физматгиз, 1952.
9. Б. Н. Кондриков, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг.— В сб.: Теория взрывчатых веществ. М., «Высшая школа», 1967.
10. Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1967, 5, 1, 67.
11. Е. Ю. Орлова. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1960.

УДК 534.222.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ДЕТОНАЦИИ ВВ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ДАТЧИКА

Ю. Н. Тюняев, А. Г. Иванов, В. Н. Минеев

(Москва)

Работы [1—3] показали, что электрическая поляризация ВВ при ударном сжатии — ударная поляризация — источник информации о физико-химических превращениях ВВ за фронтом ударных и детонационных волн. При инициировании детонации ударной волной (УВ) с