

СОСТАВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ПИРОКСИЛИНОВОГО ПОРОХА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

М. Б. Исмаилов, А. З. Искакова, Г. И. Ксандопуло

(Алма-Ата)

На основе термопарного зондирования волны горения порохов [1—5] известно, что по мере роста давления p могут быть выделены следующие режимы горения: беспламенный (в вакууме), холоднопламенный ($p < 1,2 \div 2,0$ МПа), двухпламенный ($p < 5,0 \div 5,5$ МПа) и однопламенный ($p \geq 5,0 \div 5,5$ МПа). При однопламенном режиме горения (и частично при двухпламенном) состав продуктов сгорания и их максимальная температура равновесны. Расчет равновесных характеристик не представляет затруднений. Холодное пламя, присутствующее в практически важном диапазоне давлений $p < 5,0 \div 5,5$ МПа, лимитирует скорость горения [6, 7] и обусловлено химической неполнотой сгорания. Максимальная температура холодного пламени, которую назовем температурой горения T_1 , несколько возрастает с ростом давления, но остается примерно в 2 раза ниже равновесной. Если температурные профили холодного пламени изучены хорошо, то данных о составе продуктов горения мало. Проведенные эксперименты для баллиститного [8] и пироксилинового порохов в условиях низкого вакуума ($p \leq 0,013$ МПа) [4] пока не позволяют выявить конкретную кинетику химических реакций, приводящих к образованию холодного пламени.

В данной работе экспериментально исследован состав продуктов сгорания пироксилинового пороха, имеющего рецептуру: нитроцеллюлоза (13,2% N) — 96,5%, растворитель, вода и др. Эксперименты проводились в реакторе, схема которого приведена на рис. 1, при атмосферном давлении в токе инертного газа. Кварцевый реактор имеет внутренний диаметр 7 мм, диаметр и длина переходника 2,5 и 40 мм. Кварцевая чашечка с навеской пороха в виде мелких пластинок размером $1 \times 1 \times 0,14$ мм и общей массой 2 мг находится непосредственно у входа в переходник. Воспламенение осуществлялось прогревом реактора нитью накаливания. Навеска воспламенялась и сгорала в режиме теплового взрыва, наблюдаемого визуально в виде короткой вспышки. Расход инертного газа через реактор составлял 20—40 мл/мин.

Количественный состав газообразных продуктов сгорания после предварительного анализа масс-спектров определяется на хроматографе СНРОМ-41. Результаты эксперимента в пересчете на 1 кг сгоревшего пороха приведены ниже, где указано число молей, а количество сажистого вещества — в кг:

CO	NO	CO ₂	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CH ₃ OH	N ₂	CH ₂ O	N ₂ O	Сажистое вещество ≥ 0,030
12,33	7,40	4,50	4,40	2,38	1,06	0,55	0,50	0,38	0,31	

После нескольких опытов внутри реактора отчетливо наблюдался налет сажистого вещества, который сосредоточен главным образом на стенках чашечки и входе в переходник, далее быстро убывает, становясь практически незаметным у среза переходника. Масса сажистого вещества найдена взвешиванием реактора с чашечкой до и после серии экспериментов на аналитических весах с точностью до 0,01 мг. Найденное таким образом количество сажистого вещества в пересчете на 1 кг сгоревшего пороха составило 0,03 кг. Полученную цифру следует считать

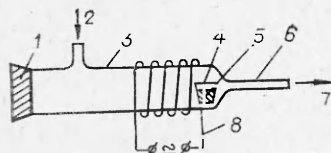
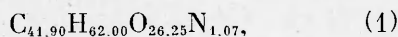


Рис. 1. Реактор для сжигания порохов.

1 — силиконовая пробка; 2 — инертный газ; 3 — кварцевый корпус; 4 — кварцевая чашечка; 5 — навеска пороха; 6 — переходник; 7 — в хроматограф; 8 — спираль накаливания воспламенителя.

нижним пределом, так как часть сажистого вещества (видимо, небольшая, поскольку на срезе переходника реактора следов налета нет) могла уноситься газом. На рис. 2 приведено сопоставление полученного результата с данными работы [1] для низкого вакуума, откуда видно, что количество сажистого вещества закономерно убывает с ростом давления. Микроанализ сажистого вещества дал условную элементарную формулу



где индексом обозначено количество грамм-атомов элемента в 1 кг вещества. Зарегистрированный состав продуктов сгорания, приведенный выше, составляет 95,5% массы пороха.

Рассмотрим возможный механизм образования сажистого вещества из нитроцеллюлозы (содержание в порохе 96,5%), элементарное звено которой имеет формулу



где m — степень замещения групп OH целлюлозы на группы ONO_2 в процессе нитрации. Параметр m в общем случае дробный, поскольку нитроцеллюлоза неоднородна по своему фракционному составу, где наряду с высоконитрованной ($m=3$) существуют слабонитрованные ($m=2$, $m=1$), относительно инертные фракции [9, 10]. Анализ формул (1) и (2) показывает наличие связи между ними. Действительно, соотношение элементов в формуле (1) таково, что из нее, пренебрегая малым содержанием азота, может быть получена брутто-формула



представляющая, по нашему мнению, фрагмент молекулы нитроцеллюлозы. Из (2) и (3) можно предположить, что сажистое вещество образовалось из слабонитрованных фракций нитроцеллюлозы (действительно, $m=1,15$) путем отрыва группы ONO_2 . Для полной характеристики сажистого вещества найдем энтальпию его образования $(\Delta H_{298}^0)_c$. Расчетная оценка, произведенная по теплоте сгорания, рассчитанной по методике [11] (методика применима к нитроцеллюлозе и другим компонентам порохов), дала величину $(\Delta H_{298}^0)_c = -4340$ кДж/кг.

Для трактовки полученных результатов необходимо ответить на вопрос о степени соответствия состава продуктов сгорания, полученного в условиях опытов (тепловой взрыв), тому, который имеет место при нормальном горении. Утвердительный ответ может быть получен при совпадении температуры горения T_1 , рассчитанной по экспериментальным данным, приведенным выше, величине T_1 , непосредственно измеренной при нормальном горении.

Поскольку при атмосферном давлении в газовой фазе горящего пороха присутствует лишь холодное пламя, то расчет T_1 производится по зависимости

$$T_1 = T_0 + \frac{\Delta H_{298}^0 - \sum_i n_i (\Delta H_{298}^0)_i - \alpha (\Delta H_{298}^0)_c}{c_p}, \quad (4)$$

где ΔH_{298}^0 , $(\Delta H_{298}^0)_c$ — соответственно энтальпия образования 1 кг пороха (рассчитывается по методике [8]) и сажистого вещества; $(\Delta H_{298}^0)_i$ — энтальпия образования моля i -го газа [11]; n_i — число молей i -го газа в 1 кг продуктов сгорания; α — массовая доля сажистого вещества в

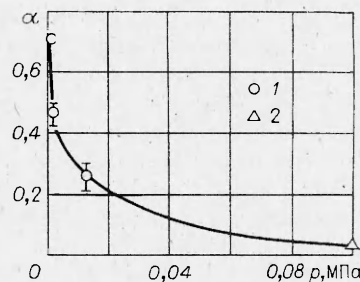


Рис. 2. Зависимость массовой доли сажистого вещества в продуктах сгорания α от давления. 1 — [1]; 2 — эксперимент данной работы.

продуктах сгорания; c_p — теплоемкость продуктов сгорания (принимается значение 1,463 кДж/(кг · град) [6]); T_0 — начальная температура (293 К). Расчет по зависимости (4) дал $T_1 = 1216$ К.

Экспериментально T_1 определялось зондированием пламени термодпарой при горении в атмосфере азота следующих образцов: пластинки пороха впрессованы в кварцевую трубку внутреннего диаметра 7 мм, гомогенные пороховые столбики диаметра 5 мм. Эксперимент для обоих образцов дал совпадающий результат $T_1 = 1170$ К при $T_0 = 293$ К и $p = 0,1$ МПа.

Близость рассчитанной и измеренной величины T_1 (расхождение 3,9%) позволяет сделать заключение, что полученные данные соответствуют составу продуктов сгорания холодного пламени пироксилинового пороха при атмосферном давлении.

Авторы благодарны В. Е. Зарко за обсуждение и сделанные замечания.

Поступила в редакцию 23/IX 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил. Докт. дис. ИХФ АН СССР, 1954.
2. Хуггет. — В сб.: Жидкие и твердые ракетные топлива. М.: ИЛ, 1959.
3. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 2, 1—3.
4. А. А. Зенин. Докт. дис. ИХФ АН СССР, 1976.
5. В. М. Мальцев. Канд. дис. ИХФ АН СССР, 1962.
6. В. Н. Вильюнов. Докл. АН СССР, 1961, 136, 1.
7. Б. Н. Федоров, М. Л. Филимонов. ФГВ, 1977, 13, 4.
8. Р. Д. Гекклер. — В сб.: Жидкие и твердые ракетные топлива. М.: ИЛ, 1959.
9. Я. Б. Зельдович, М. А. Ривин, Д. А. Франк-Каменецкий. Импульс реактивной силы пороховых ракет. М.: Оборонгиз, 1963.
10. А. Г. Горст. Пороха и взрывчатые вещества. М.: Машиностроение, 1972.
11. Справочник химика. Т. 1. М.: Госхимиздат, 1962.

О ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IVA ПОДГРУППЫ В ВОДОРОДЕ

Э. В. Агабабян, С. Л. Харатян

(Ереван)

При горении пористых металлических образцов в среде газообразного реагента характер распространения волны горения по образцу может в значительной степени зависеть от дисперсности частиц металла, пористости образца, давления газа, предварительной термообработки образца и т. п. Например, при исследовании фильтрационного горения Ti, Zr в азоте [1, 2] выявлены в зависимости от условий эксперимента поверхностный или послойный режимы горения, причем горение оказывало решающее давление на состав конечного продукта.

Фильтрационное горение в системе металл — водород может также проходить как в послойном, так и в поверхностном режиме. В [3] отмечено, что цилиндрические образцы, спрессованные из исходного высокодисперсного порошка гафния, горят в поверхностном режиме, тогда как дегидрированные — в послойном. Выявлению условий осуществления того или иного режима горения в системах гафний — водород, цирконий — водород и титан — водород посвящено настоящее сообщение.

Режимы горения изучались в изобарных условиях при давлениях 100—600 мм рт. ст. Эксперименты проводились на цилиндрических образцах диаметром 10 и высотой 12—14 мм, которые получались прессованием порошка металла. Относительная плотность образцов варьирова-