

Таблица 3*

T_m, K	$\Delta T = 100K$		$\Delta T = 50K$		$\Delta T = 25K$	
	m	NO_K/NO_0	m	NO_K/NO_0	m	NO_K/NO_0
2000	$5,63 \cdot 10^{-1}$	~ 1	$1,13 \cdot 10^{-3}$	0,9995 0,9975	$2,25 \cdot 10^{-3}$	0,9990 0,9950
2100	$2,07 \cdot 10^{-3}$	0,9990 0,9950	$4,14 \cdot 10^{-3}$	0,9980 0,9901	$8,28 \cdot 10^{-3}$	0,9960 0,9804
2200	$6,78 \cdot 10^{-4}$	0,9965 0,9828	0,01	0,9950 0,9757	0,03	0,9854 0,9310
2300	0,02	0,9902 0,9527	0,04	0,9807 0,9104	0,08	0,9627 0,8377
2400	0,05	0,9761 0,8968	0,11	0,9500 0,7917	0,22	0,9082 0,6660
2500	0,13	0,9418 0,7643	0,27	0,8914 0,6244	0,54	0,8190 0,4868

* Два значения NO_K/NO_0 относятся соответственно к начальным условиям $NO_0/[NO]=1$, $NO_0/[NO]=2$.

Поступила в редакцию 8/VI 1977,
после доработки — 27/X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. Окисление азота при горении. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
2. Ю. П. Райзер. ЖФХ, 1959, 33, 3, 700.
3. Г. Гребер, С. Эрк, У. Григуль. Основы учения о теплообмене. М., ИЛ, 1958.
4. П. Г. Полетавкин.— В сб.: Теплообмен в высокотемпературном потоке газа. Под ред. А. Жукаускаса. Вильнюс, «Минтис», 1972.
5. W. M. Goldberger, J. H. Oxley. A. I. Ch. E. J., 1963, 9, 6, 778.
6. Н. Н. Лебедев. Специальные функции и их приложения. М.—Л., Физматгиз, 1963.
7. Л. С. Полак, В. С. Щипачев.— В сб.: Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. Под ред. Л. С. Полака. М., «Наука», 1965.
8. P. R. Atman, R. S. Timmins. A. I. Ch. E. J., 1966, 12, 956; P. Timmins, П. Амман.— В сб.: Исследование плазмы в химических процессах. Под ред. Л. С. Полака. М., «Мир», 1970.
9. С. Н. Ганз, А. П. Мельник, В. Д. Пархоменко. Плазма в химической технологии. Киев, «Техника», 1969.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.

О ВЛИЯНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ ЦИКЛОТРИМЕТИЛЕНТРИНИТРОЗАМИНА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ

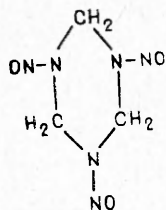
А. П. Глазкова, Л. И. Тутаева

(Москва)

Изучение закономерностей горения ВВ в широком диапазоне давлений, предпринятое впервые в [1], показало, что скорость горения в первом приближении зависит от химического строения взрывчатых

веществ. Так, с наибольшей скоростью горели нитрофиры, а с наименьшей — нитросоединения. Однако имелись и исключения. Например, тэн и дина горели со значительно меньшими скоростями, чем можно было бы ожидать в соответствии с их термохимическими и кинетическими характеристиками. Горение ВВ — процесс внутримолекулярного окисления горючей части молекулы окислами азота, отщепляющимися в процессе распада молекулы и восстанавливающимися в ходе горения до элементарного азота. Скорость горения ВВ в сильной степени зависит от окислительной эффективности образующихся окислов азота, располагающихся по этому параметру в ряд: $N_2O > NO_2 > NO$. Предполагалось [2], что высокая скорость горения гексогена обусловлена тем, что доминирующим окислом при его горении является N_2O , а низкая скорость горения дины — образованием при ее горении NO .

Изучение процесса горения нитрозосоединений представляет в связи с изложенными выше особый интерес, поскольку единственным окислом в процессе их первичного распада может быть NO , а потому следует ожидать низкой скорости горения. В настоящей работе в качестве такого ВВ выбран циклотриметилентринитрозамин — аналог гексогена, один из наиболее быстрогорящих вторичных ВВ.



Циклотриметилентринитрозамин в отличие от гексогена содержит вместо NO_2 -групп группы NO . Способ его получения описан в работе [3]. Относительно его способности к горению было известно [4], что при атмосферном давлении в полуцилиндрическом желобе диаметром 20 мм он горит со скоростью 10 см/мин.

Представляло интерес более детальное изучение процесса горения циклотриметилентринитрозамина в широком диапазоне давлений для установления закономерностей горения, а также возможностей воздействия на этот процесс каталитическими добавками. Сопоставление полученных данных с уже имеющимися для других классов ВВ может дать дополнительные сведения о механизме горения взрывчатых веществ.

Изучение механизма горения циклотриметилентринитрозамина

Опыты по изучению процесса горения циклотриметилентринитрозамина проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере азота по фотографической методике, описанной ранее [1], в интервале давлений 0,5—100 МПа. Взрывчатое вещество помещалось в стеклянные трубки различного диаметра (и тогда его плотность составляла 0,8—0,9 г/см³) или прессовалось в плексигласовые трубки внутренним диаметром 7 мм (толщина стенки 1 мм) до плотности 1,6 г/см³, равной удельному весу вещества.

Зависимость скорости горения циклотриметилентринитрозамина от давления представлена на рис. 1, 5. На этом же рисунке для сопоставления приведены данные по горению нитроминов, изученных ранее: гексогена (1), дины (3), тетрила (2) [1] и нитрогуанидина (4) [5]. Кривую $u(p)$ циклометилентринитрозамина можно разбить на два характерных участка по давлению. До 40 МПа горение слабее зависит от давления и показатель степени ν (в уравнении горения $u = Vp^\nu$)

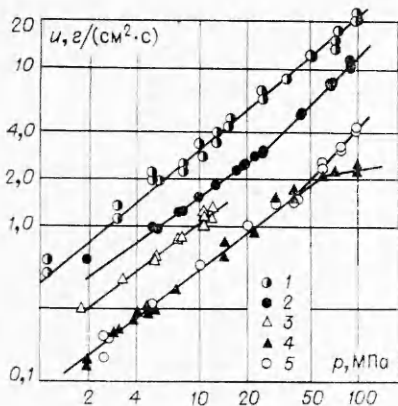


Рис. 1.

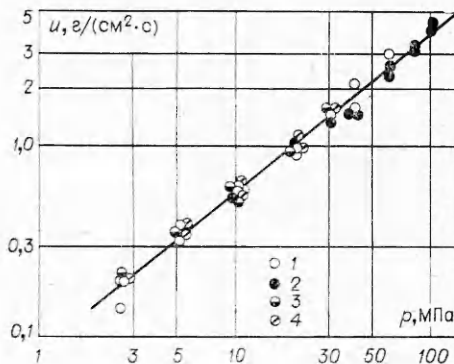


Рис. 2.

составляет 0,75. На участке 40—100 МПа зависимость $u(p)$ возрастает и $\nu=1,095$. Аналогичные зависимости наблюдались для тетрила и нитрогуанидина, для которых изменение закона горения имело место при 25 и 60 МПа соответственно. Следует при этом отметить, что при давлениях до ~ 60 МПа скорости горения нитрогуанидина и циклотриметилентринитрозамина совпадают, а при $p > 50$ МПа последний горит с большей скоростью.

Сопоставление скоростей горения гексогена и циклотриметилентринитрозамина показывает, что во всем изученном диапазоне давлений гексоген горит в 5 раз быстрее своего нитрозоаналога. Последнее, по-видимому, обусловлено большей окислительной активностью закиси азота. Интересно, что энергия активации термического распада гексогена ($E=47,5$ ккал/моль [6]) даже выше, чем у его нитрозоаналога (36,2 ккал/моль [7]). Если бы скорость горения определялась только ею, циклотриметилентринитрозамин должен был бы иметь скорость горения большую, чем скорость горения гексогена. Однако этого не наблюдается.

Наиболее простой метод определения места протекания реакции, определяющей скорость горения,— изучение влияния плотности на массовую скорость горения [8]. Отсутствие подобного влияния свидетельствует о протекании ведущей реакции в газовой фазе.

На рис. 2 представлены результаты опытов по определению влияния плотности на массовую скорость горения циклотриметилентринитрозамина. Опыты поставлены в стеклянных трубках внутренним диаметром 7, 10 и 12 мм (соответственно точки 1—3), плотность вещества в этом случае составляла 0,8—0,9 г/см³. На рис. 2, 4 приведены также результаты опытов в плексигласовых трубках при плотности образцов 1,6 г/см³. Видно, что во всем изученном диапазоне давлений скорость горения от плотности образца не зависит, т. е. реакция, определяющая скорость горения, протекает в газовой фазе. Для нитрогуанидина [5] в области давлений до 50—60 МПа ведущей была также газофазная реакция.

Поскольку циклотриметилентринитрозамин оказался медленногорящим веществом, целесообразно было определить влияние диаметра трубки на скорость горения, так как в данном случае большую роль могли играть теплопотери в окружающую среду при малом диаметре трубки. При низких давлениях (до 5,5 МПа) скорость горения с увеличением диаметра трубки от 7 до 12 мм не изменялась. При более высоких давлениях наблюдался незначительный рост скорости горения при увеличении диаметра трубок до 10—12 мм. Последнее обстоятельство обусловлено проникновением горения в глубь порошка и переходом его

на конвективный режим. Особенно отчетливо это явление наблюдалось в трубках диаметром 10 и 12 мм при давлениях ~ 30 МПа и выше. В этом случае кривая $u(p)$ при $p > 30$ МПа «загибалась» к оси ординат. Помимо изменения хода кривой о переходе горения на ускоренный режим свидетельствовали также фотографии процесса горения, из которых видно, что в некоторых случаях имели место отдельные проскоки горения, а иногда горение проскакивало на всю высоту образца.

В стеклянных трубках диаметром 7 мм горение было устойчивым при плотности образцов $0,8\text{--}0,9$ г/см³ вплоть до изученного предела давлений 100 МПа. Таким образом, изучение влияния плотности на массовую скорость горения циклотриметилентринитрозамина показало, что ведущая реакция горения проходит в газовой фазе.

Влияние катализаторов на горение циклотриметилентринитрозамина

Исследование влияния катализаторов на горение циклотриметилентринитрозамина представляет интерес по следующим соображениям:

1) для гексогена в работе [9] не удалось подобрать добавки, ускоряющие его горение¹. Возникает вопрос: будут ли влиять добавки на горение нитрозоаналога, который горит в 5 раз медленнее;

2) скорость горения циклотриметилентринитрозамина и нитрогуанидина в интервале давлений до 60 МПа совпадает. Интересно поэтому сопоставить действие катализаторов на эти два взрывчатых вещества;

3) сопоставление данных для указанных аналогов представляет интерес для изучения механизма горения и влияния на него катализаторов и для выяснения роли катализаторов в процессе внутримолекулярного окисления углерод- и водородсодержащих продуктов окисью и двуокисью азота.

В качестве катализаторов выбраны добавки, наиболее эффективно ускоряющие горение других ВВ (в частности, нитрогуанидина): органические и неорганические соли металлов переменной валентности (меди, свинца, хрома), а также хлориды меди и натрия. Известно, что последний — наиболее эффективный катализатор горения нитрата аммония и смеси на его основе [11, 12].

Применявшиеся добавки имели размер частиц менее 100 мкм и вводились в количестве 5% (по массе). В качестве критерия оценки эффективности действия добавок принят коэффициент катализа K , равный отношению массовых скоростей катализированного и чистого веществ: $K = u_k/u_0$. При $K > 1$ добавка катализирует горение, при $K < 1$ — ингибирует. Как показано в [13], применение единого коэффициента для оценки каталитического действия более целесообразно, так как одна и та же добавка может оказаться катализатором в одном интервале давлений и ингибитором — в другом.

На рис. 3 показано изменение каталитической эффективности добавок с давлением при горении циклотриметилентринитрозамина. При низких давлениях (2,5 МПа) наибольшее увеличение скорости горения (в 2 раза) имело место при добавлении бихромата калия (см. рис. 3, 1); соли меди (см. рис. 3, 2, 3) увеличивали скорость горения в 1,7 раза,

¹ При атмосферном давлении лишь бихромат аммония увеличивал скорость горения гексогена в 1,17 раза, а бихромат калия — в 1,21 раза [2]. Более существенное увеличение скорости горения в присутствии этих добавок (в 2—4 раза), установленное в работе [10], обусловлено, по-видимому, тем, что применялся не чистый гексоген, а флегматизированный парафином, который мог оказывать промотирующее действие.

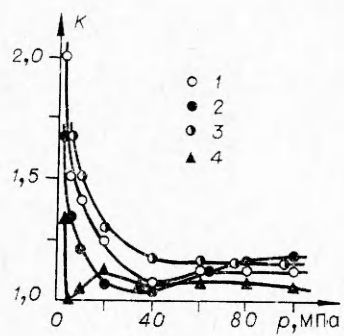


Рис. 3.

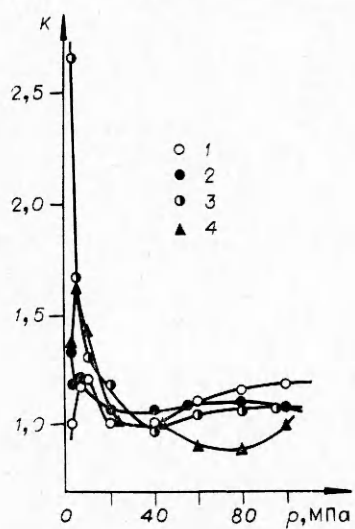


Рис. 4.

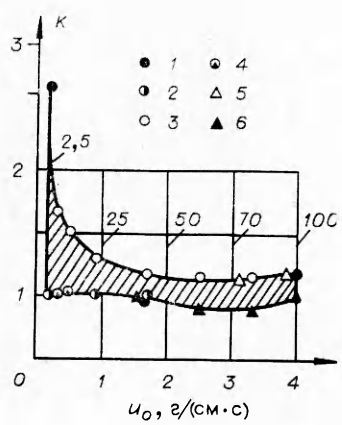


Рис. 5.

а хлорид натрия — лишь в 1,3 раза. С увеличением давления каталитическая эффективность всех изученных добавок падает и при $p > 40$ МПа изученные добавки ускоряли горение не более чем в 12 раза. Наиболее эффективным катализатором в интервале давлений 5,0—100 МПа оказался хлорид меди (см. рис. 3, 1). Интересно отметить, что кривая $K(p)$ для циклотриметилентринитрозамина с хлоридом натрия имеет минимум при 5,0 МПа (см. рис. 3, 3), когда добавка не оказывала каталитического действия ($K=1$), а затем каталитическое действие незначительно возрастало по мере увеличения давления до 20 МПа, после чего оставалось примерно на этом же уровне до 100 МПа.

При горении перхлората аммония наиболее эффективными катализаторами оказались металлоорганические соли [14], что обусловлено тем, что в момент сгорания соли, катализирующий агент выделяется в наиболее эффективном мелкодисперсном состоянии. В настоящей работе изучены в качестве таких добавок бензоаты меди (рис. 4, 3) и свинца (рис. 4, 1), а также оксихинолят (оксинат) меди (рис. 4, 4). На рис. 4, 2 приведены также данные и для неорганической соли — хромата свинца. Органическая соль меди (бензоат) при низких давлениях оказалась более эффективной, чем неорганические соли меди. Так, при 2,5 МПа она увеличивала скорость горения в 2,7 раза, однако с увеличением давления ее эффективность резко уменьшалась и уже при 40 МПа и выше она практически не оказывала влияния на процесс горения.

Иная зависимость $K(p)$ наблюдается для оксината меди: ее эффективность проходила через максимум при 5 МПа, а затем начинала падать. В области давлений 20—40 МПа оксинат меди не изменял скорость горения циклотриметилентринитрозамина, а при $p > 40$ МПа ингибировал горение ($K < 1$). Эффективность солей свинца была значительно меньше — они ускоряли горение лишь в области давлений до 20 МПа, при этом хромат свинца был более эффективным катализатором. В области давлений 40—100 МПа каталитическое действие бензоата свинца хотя и возрастало, но значение K не превышало 1,2.

Обсуждение результатов

На рис. 5 результаты опытов по влиянию изученных каталитических добавок представлены в виде диаграммы в координатах $K(u_0)$, где u_0 — начальная скорость горения. На этой диаграмме при каждом данном значении начальной скорости горения отложены максимальные и минимальные значения коэффициента катализа. Прежде всего следует отметить, что на верхней границе расположены соединения меди: бензоат, хлорид и дигидрат бихромата меди (см. рис. 5, 1, 3, 6), а на нижней — бензоат свинца, хлорид натрия и оксинат меди (см. рис. 5, 2, 4, 5). Граница эта не всегда постоянна, одна и та же добавка может располагаться при различных давлениях (соответственно скоростям горения) или на верхней, или на нижней ее линии. Так, при $p=2,5$ МПа ($u_0=0,15$ г/(см²·с)) бензоат меди располагается в вершине диаграммы, а при $u_0=1,6$ г/(см²·с) — внизу диаграммы.

В отличие от имеющихся в литературе данных для других изученных ВВ [13] разница между наиболее и наименее эффективными добавками для циклотриметилентринитрозамина не превышает 2,7 для минимального значения u_0 , а далее в интервале скоростей горения 1÷4 г/(см²·с) различие в действии добавок не превышает 20—30%.

Влияние изученных добавок на параметры горения циклотриметилентринитрозамина (значения V и γ в уравнении горения) представлены в таблице, где для сопоставления приведены также параметры горения гексогена. Видно увеличение скорости горения добавками за

Добавка	B	ν	Интервал p , МПа
Без добавок	0,0168	0,749	0,6—40
	0,0023	1,095	40—100
$K_2Cr_2O_7$	0,044	0,594	2,5—30
	0,0033	1,05	30—100
$CuCr_2O_7 \cdot 2H_2O$	0,035	0,615	2,5—25
	0,00205	1,125	25—100
CuCl	0,205	0,785	0,25—10
	0,505	0,595	10—20
	0,09	0,905	20—100
PbCrO ₄	0,0157	0,78	2,5—10
	0,0375	0,628	10—20
	0,0048	0,988	20—100
NaCl	0,031	0,565	2,5—7
	0,0074	0,93	7—100
Оксидат меди	0,0043	1,11	2,5—10
	0,037	0,64	10—40
	0,0013	1,165	40—100
Бензоат меди	0,123	0,357	5—10
	0,0217	0,72	10—40
	0,00225	1,10	40—100
Бензоат свинца	0,0037	1,14	2,5—7
	0,0405	0,58	7—25
	0,0017	1,155	25—100
Гексоген	0,0618	0,856	0,1—100

счет возрастания роли реакций, протекающих в конденсированной фазе (увеличение значения B), и уменьшение соответственно доли газофазных реакций (показатель степени ν , как правило, уменьшается). Наиболее ярко это влияние выражено для бензоата меди — в области низких давлений он увеличивал скорость горения почти в 3 раза. Из таблицы видно, что значение B при этом увеличилось на порядок, а ν понизилось вдвое. Эти данные находятся в согласии с результатами, полученными ранее [13].

Как отмечалось выше, сопоставление влияния одних и тех же добавок на горение нитрогуанидина и циклотриметилентринитрозамина представляет интерес из-за равенства скоростей горения этих веществ при давлениях до 60 МПа (см. рис. 1). Это сопоставление интересно провести и по другой причине: нитрогуанидин окисляет горючие элементы двуокисью азота, а циклотриметилентринитрозамин — окисью. На рис. 6 представлены данные в координатах $K(u_0)$ для указанных веществ (кривые со штрихом относятся к нитрогуанидину). Прежде всего следует отметить, что характер кривых для этих двух ВВ часто даже противоположен. Так, значение K для хлорида меди при горении нитрогуанидина возрастало (см. рис. 6, I') с увеличением скорости горения, а при горении циклотриметилентринитрозамина, напротив, падало (см. рис. 6, I). При давлении 60 МПа ($u_0=2,25$ г/(см²·с)) хлорид меди был примерно вдвое более эффективен как катализатор при горении

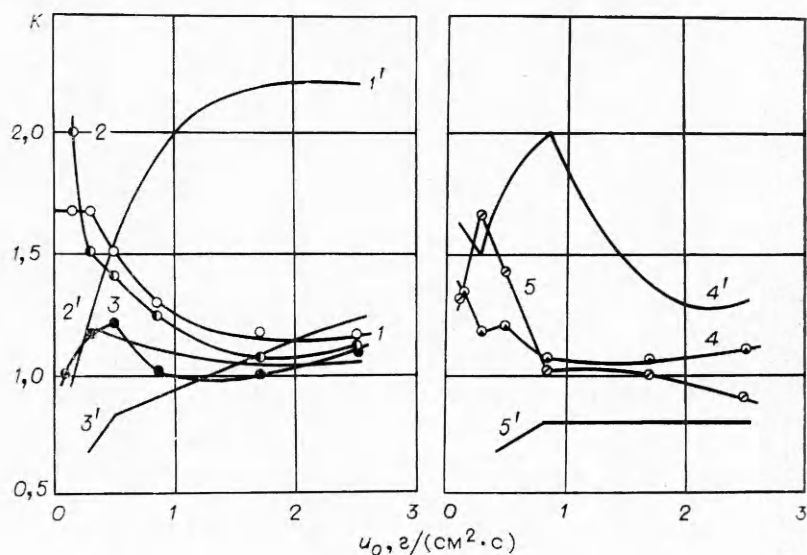


Рис. 6.

нитрогуанидина, тогда как при низких давлениях картина была обратной. Аналогичное явление наблюдалось и для оксината меди, который был более эффективен при горении циклотриметилентринитрозамина, горение нитрогуанидина в присутствии оксината меди даже замедлялось (см. рис. 6, 5, 5').

Каталитическое влияние солей меди при горении циклотриметилентринитрозамина обусловлено, вероятно, тем, что медь катализирует газофазную реакцию окисления окиси углерода $2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$ в соответствии с данными [15]. Меньшая эффективность солей меди в области низких давлений при горении нитрогуанидина обусловлена, по-видимому, тем, что эта реакция для него является ведущей, так как основные промежуточные продукты распада нитрогуанидина — водородсодержащие соединения. Отношение атомов углерода к атомам азота для нитрогуанидина равно 0,25, а для циклотриметилентринитрозамина это соотношение вдвое больше. Это обстоятельство указывает на то, что для проявления каталитической эффективности той или иной добавки важна не сама по себе величина начальной скорости горения, а те химические реакции, за счет прохождения которых она достигается и для которых эта добавка является катализатором.

Рассмотрим теперь различия в поведении соединений свинца для указанных веществ. Сопоставление кривых 3 и 3', 4 и 4' на рис. 6 показывает, что для органической соли — бензоата свинца — различия в эффективности более резко проявляются при малых скоростях горения. При этом, как и в случае соединений меди, добавка более эффективна при горении циклотриметилентринитрозамина, однако с повышением давления или скорости горения разница в эффективности действия добавки уменьшается. При $u_0 = 1,2 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ кривые пересекаются, а при больших значениях u_0 бензоат свинца более эффективно катализирует горение нитрогуанидина. Для неорганической соли — хромата свинца — картина иная: во всем интервале скоростей горения хромат свинца более эффективен для нитрогуанидина. Следует при этом отметить, что ход кривых 4 и 4' аналогичен. При $u_0 = 1 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ K приблизительно в 1,8 раза больше для нитрогуанидина.

В соответствии с результатами работы [16], в которой показано, что в случае нитроглицериновых порохов свинец не катализирует реак-

ции с участием двуокиси азота, можно предположить, что при горении нитрогуанидина двуокись азота быстро восстанавливается в NO за счет окисления аминогруппы, а затем ее дальнейшее восстановление катализируется или частицами Cr_2O_3 , образующимися за счет разложения PbCrO_4 , или по реакции $\text{C} + 2\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$, для которой свинец, согласно работе [15], — катализатор.

Наконец, на рис. 6 представлены данные по влиянию бихромата калия (кривые 2 и 2'), который более эффективен как катализатор при горении циклотриметилентринитрозамина, особенно в области низких давлений, когда скорость горения мала. Каталитическое действие добавки практически прекращается для обоих веществ в области давлений 40 МПа ($u_0 \sim 1,6 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$).

Полученные данные еще раз показывают, что катализ при горении ВВ — явление очень сложное и специфичное. Одна и та же добавка может катализировать процесс горения в одном диапазоне давлений и ингибировать в другом, что особенно заметно и наглядно проявилось для циклотриметилентринитрозамина с оксинатом меди. Ранее уже отмечалось, что для установления механизма влияния катализаторов при горении ВВ необходимо изучать их влияние на окисление простейших углерод- и водородсодержащих соединений [9]. Ввиду сложности и многообразия химических реакций, протекающих при горении, результаты, полученные в работе, позволяют сделать пока лишь качественные выводы по механизму влияния изученных добавок. Поскольку реакция, определяющая скорость горения циклотриметилентринитрозамина протекает в газовой фазе, увеличение скорости горения добавками катализаторов имеет место, вероятно, за счет каталитического воздействия на реакцию $2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$.

Поступила в редакцию
10/VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, **35**, 7, 1622.
2. А. П. Глазкова. ФГВ, 1974, **10**, 3, 323.
3. P. Aubertein. Mem. poudres, 1951, **33**, 227.
4. L. Medard, M. Dutour. Mem. poudres, 1955, **37**, 19.
5. А. П. Глазкова. ФГВ, 1971, **7**, 2, 211.
6. A. I. V. Robertson. Trans. Faraday Soc., 1949, **45**, 85.
7. J. Fowler, M. Tobik. J. Phys. Chem., 1954, **58**, 382.
8. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., Госэнергоиздат, 1957.
9. А. П. Глазкова. Докт. дис. ИХФ АН СССР. М., 1972.
10. Р. К. Тухтаев. Канд. дис. ИХКиГ СО АН СССР. Новосибирск, 1977.
11. К. К. Андреев, А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 1952, **86**, 4, 801.
12. А. П. Глазкова. Канд. дис. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1952.
13. А. П. Глазкова. Катализ горения взрывчатых веществ. М., «Наука», 1976.
14. А. П. Глазкова, В. К. Боболев. Докл. АН СССР, 1971, **197**, 4, 883.
15. H. Watts. Trans. Faraday Soc., 1958, **54**, 93.
16. D. I. Hewkin, J. A. Hicks a. o. Comb. Sci. and Technol., 1971, **2**, 307.