

УВЕЛИЧЕНИЕ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ДИНЫ ДОБАВКАМИ. ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩИМИ РЕАКЦИИ В К-ФАЗЕ

Р. К. Тухтаев, В. В. Александров

(Новосибирск)

В [1] показано, что линейная скорость горения дины при атмосферном давлении определяется примерно в равной мере двумя взаимосвязанными факторами — интенсивностью тепловыделения в реакционном слое к-фазы и поступлением тепла в конденсированную фазу из газовой. Этот результат дает основание полагать что влияние каталитических добавок на величину скорости горения тоже может осуществляться двояко.

В работах [2—4] описан случай, когда добавки катализируют реакции в приповерхностной дымогазовой зоне, воздействуя на скорость горения изменением потока тепла в к-фазу. В настоящей работе продемонстрирована возможность осуществления второго предельного случая, когда влияние добавок на скорость горения обусловлено их воздействием на скорость экзотермических реакций в к-фазе.

Добавки подбирались из числа относительно нестойких органических солей аммония, гидразина и гидроксилamina путем проведения сравнительных опытов на импульсном калориметре [5, 6] в режиме монотонного нагрева со скоростью 40 град/с в атмосфере аргона. В результате предварительных испытаний для дальнейшего исследования были отобраны 3 добавки — персульфат аммония, сернистый гидразин и сернистый гидроксилamin. Результаты калориметрических опытов с этими добавками приводятся на рис. 1 и в табл. 1.

Налицо существенное различие в характере разложения дины в присутствии добавок и без них. Введение добавок приводит к уменьшению стабильности дины; интенсивность и глубина разложения значительно возрастают. Температура начала экзотермического реагирования снижается до 180—190°C, а заканчивается разложение при 290—300°C. Максимальные скорости тепловыделения достигаются в интервале температур 250—255°C и составляют ~140 кал/(г·с) для дины с добавкой персульфата аммония и ~105 кал/(г·с) при добавлении сернистого гидразина или сернистого гидроксилamina (см. табл. 1). Без добавок дина при нагревании в таких же условиях имеет в этом температурном интервале скорость тепловыделения ~55 кал/(г·с) (см. рис. 1). Суммарный тепловой эффект реакций, протекающих в конденсированной фазе в условиях монотонного нагрева, возрастает при введении добавок почти в 2 раза — до 210—230 кал/г.

Эксперименты показали, что эти добавки увеличивают скорость горения дины. Данные представлены в табл. 2. Характер горения дины при этом существенно изменяется. Введение добавок приводит к обра-

Т а б л и ц а 1

С о с т а в	$T_{\text{н}}$, °C	$T_{\text{макс}}$, °C	$(dQ/dt)_{\text{макс}}$, кал/(г·с)	$Q_{\text{уд}}$, кал/г	$T_{\text{к}}$, °C
Дина (Д)	225	270	115±20	120±10	320
Д+5% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	185	255	140±20	230±20	290
Д+5% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	190	255	105±20	210±20	300
Д+5% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{SO}_4$	180	250	105±20	220±20	290

П р и м е ч а н и е. $T_{\text{н}}$ — температура начала разложения; $T_{\text{макс}}$ — температура, при которой наблюдается максимальная скорость тепловыделения; $(dQ/dt)_{\text{макс}}$ — максимальная скорость тепловыделения; $Q_{\text{уд}}$ — тепловой эффект реакции; $T_{\text{к}}$ — температура в конце разложения.

Таблица 2

С о с т а в	$U_{э}$, мм/с	z	$T_{п}$, °С	$T_{г}$, °С	$(dT/dx)_{п}$, град/см	$\Phi_{п}$, кал/(см ³ ·с)	$Q_{уд}$, кал/г	$U_{р}$, мм/с
Дина (Д)	0,13	1,0	240 ± 5	810 ± 30	$(9,5 \pm 1) \cdot 10^3$	50 ± 5	140 ± 10	0,10
Д + 5,0% (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,24	1,8	285 ± 5	920 ± 30	$(13 \pm 1) \cdot 10^3$	560 ± 50	240 ± 20	0,21
Д + 5,0% N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄	0,19	1,5	280 ± 5	870 ± 30	$(11 \pm 1) \cdot 10^3$	350 ± 40	220 ± 20	0,17
Д + 5% NH ₂ OH·0,5H ₂ SO ₄	0,20	1,5	280 ± 5	850 ± 30	$(11 \pm 1) \cdot 10^3$	370 ± 40	220 ± 20	0,17

зованию углеродного каркаса в виде пологого цилиндра, вырастающего прямо из расплавленного слоя, а сам расплав окрашивается в красно-бурый цвет, что связано, вероятно, с интенсивным выделением двуокиси азота в к-фазе (при горении чистой дины расплав имеет желтоватую окраску).

Для оценки влияния добавок на различные зоны волны горения были получены профили температуры. Они снимались по частям. Распределение температуры в к-фазе измерялось неподвижно закрепленными в образце П-образными манганин-константановыми термопарами. Газофазная часть профиля записывалась догоняющими фронт горения вольфрам-рениевыми термопарами. На рис. 2 и 3 приводятся типичные осциллограммы профиля температуры в конденсированной фазе и усредненные полные профили в волне горения, составленные по данным двух экспериментов. Экспериментальные значения наиболее важных параметров волны горения представлены в табл. 2.

Полученные результаты подтверждают, что исследуемые добавки весьма эффективно влияют на процессы, протекающие в к-фазе. Температура поверхности $T_{п}$ при горении дины с добавками на 40—45° выше, чем без них. Одновременно с этим происходит увеличение максимальной температуры горения $T_{г}$ и градиента температуры в приповерхностной области газовой фазы $(dT/dx)_{п}$, особенно заметное в случае персульфата аммония, что свидетельствует об интенсификации химических реакций и в дымогазовой зоне¹. На калориметрической установке в опытах с импульсным нагреванием получены оценки скорости тепловыделения в поверхностном слое к-фазы при горении дины с добавками. Результаты экспериментов приводятся в табл. 2. Определенные в этих условиях значения объемной скорости тепловыделения $\Phi_{п}$ в 7—10 раз превышают величину, полученную для чистой дины.

Если теперь аналогично [1] представить измеренные значения $\Phi_{п}$ и градиента температуры в приповерхностной области газовой фазы в выражение для скорости горения [7, 8], получим следующие результаты: для дины с добавкой персульфата аммония $u \approx 0,21$ мм/с, с сульфатом гидразина и с сульфатом гидроксилламина $u \sim 0,17$ мм/с. При этом вклад в скорость горения тепловыделения от реакций в конденсированной фазе в 3—4 раза превышает вклад теплового потока из газовой фазы. Экспериментальные значения скорости $u_{э}$ (см. табл. 2) несколько выше рассчитанных $u_{р}$.

Таким образом, совокупность данных, полученных различными методами при исследовании механизма действия указанных добавок позволяет с уверенностью заключить, что они оказывают преимущественное влияние на реакции в конденсированной фазе, в результате чего реакции в к-фазе становятся определяющими в процессе горения. От-

¹ Приведенные в табл. 2 значения $(dT/dx)_{п}$ получены на начальной стадии горения, когда углеродный каркас еще не достиг значительных размеров, потому что в дальнейшем он препятствует измерениям.

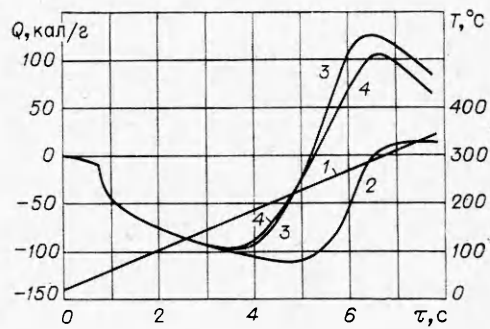


Рис. 1. Термическое разложение дина в режиме монотонного нагрева.

1 — температура; 2, 3, 4 — кривые тепловыделения для дина без добавок, с добавкой 5% персульфата аммония и с добавкой 5% сульфата гидроксилamina соответственно.

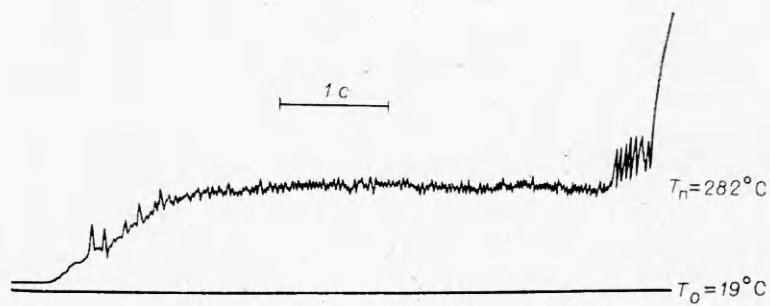


Рис. 2. Осциллограмма, полученная при записи профиля температуры в конденсированной фазе для дина с добавкой 5% персульфата аммония.

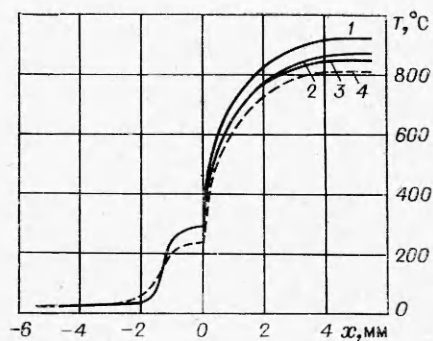


Рис. 3. Усредненные профили температуры в волне горения:

1 — дина + 5,0% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 2 — дина + 5,0% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; 3 — дина + 5,0% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{SO}_4$; 4 — дина без добавок.

Таблица 3

Вещество	и, мм/с		Z
	без добав- ки	с добавкой 5% (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	
Нитроцеллюлоза	0,70	1,6	2,3
Порох Н	0,80	1,2	1,5
Гексоген (флегматизирован- ный добавлением 1% па- рафина)	0,30	0,24	0,80
Пикриновая кислота	0,09	0,07	0,78
ПХА+полистирол (стехио- метрическая смесь)	0,77	0,70	0,91

носителю конкретных реакций, подвергающихся воздействию добавок, можно предположить, что, вероятнее всего, это первичная реакция распада дины — отрыв нитрогрупп от основной части молекулы. Предположение основывается на следующих фактах.

Известно, что серная кислота — активный катализатор реакции нитрования органических соединений, причем реакция эта обратима, и серная кислота катализирует как прямую, так и обратную реакции. Но при низких температурах равновесие смещено в сторону образования нитросоединений, тогда как при нагревании идет преимущественно их распад. Все три изученные добавки разлагаются при относительно невысоких температурах (120—170°С [9]), давая в качестве одного из продуктов серную кислоту. Вполне вероятно, поэтому, что кислота, образующаяся в процессе горения в результате разложения добавок, ускоряет реакцию отрыва нитрогрупп от молекулы дины. Косвенным подтверждением увеличения концентрации свободной двуокиси азота в конденсированной фазе служит наблюдавшееся при горении дины с этими добавками окрашивание расплавленного слоя в бурый цвет. Увеличение скорости тепловыделения в результате интенсификации окислительно-восстановительных процессов в к-фазе зарегистрировано в прямых калориметрических опытах.

Следуя этой логике и далее, можно было ожидать, что указанные добавки будут увеличивать скорость горения и других нитросоединений. Экспериментальная проверка показала, что это действительно так, но лишь в случае соединений, которые как и дина, имеют нитроэфирные группы. Так, персульфат аммония оказывает каталитическое влияние на горение нитроцеллюлозы и нитроглицеринового пороха, но в то же время уменьшает скорость горения гексогена, пикриновой кислоты, а также смеси ПХА с полистиролом (табл. 3).

Поступила в редакцию
14/VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Александров, А. В. Болдырева и др. ФГВ, 1973, 9, 1, 140.
2. В. В. Александров, А. В. Болдырева и др. Докл. АН СССР, 210, 1, 161.
3. В. В. Александров, Р. К. Тухтаев и др. ФГВ, 1974, 10, 4, 543.
4. В. В. Александров, Р. К. Тухтаев, В. В. Болдырев. ФГВ, 1976, 12, 6, 951.
5. В. В. Александров, В. Г. Морозов, С. С. Хлевной. ПМТФ, 1969, 5, 149.
6. В. В. Александров. Канд. дис. ИХКиГ СО АН СССР. Новосибирск. 1970.
7. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1965, 3, 43.
8. Э. В. Конев, С. С. Хлевной. ФГВ, 1966, 2, 3, 67.
9. Справочник химика. Т. 2. Л., «Химия», 1971.