

Пересчет параметров процесса для реального пласта показывает, что частота колебаний здесь уменьшается примерно в  $10^2 \div 10^3$  раз. В связи с этим обнаружить колебания при осуществлении реального внутривластового горения удастся только в начальные моменты создания фронта по колебаниям на кривой  $\frac{v}{\rho_1} (t)$ . По мере удаления фронта от инициирующей скважины эти колебания заглушаются «шумами». Исследования, направленные на выделение такого сигнала среди многочисленных возмущений, связанных с работой эксплуатационных скважин, системы подачи окислителя и т. д., не проводились.

Поступила в редакцию  
14/III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Дж. Рэми. Труды Международного нефт. конгресса. ДС-9, М., 1972.
2. W. L. Martin, J. D. Alexander, J. N. Dew. J. of Petr. Techn., 1958, 2, 11.
3. Ю. П. Адлер, Х. Г. Гуревич, А. Г. Шварц. — В сб.: Планирование эксперимента. М., «Химия», 1970.
4. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12.
5. А. А. Боксерман. Извлечения нефти из пласта методом «влажного» горения. НТС по ДН ВНИИ, вып. 42. М., «Недра», 1971.
6. М. П. Вукалович, И. И. Новиков. Техническая термодинамика. М. — Л., Госэнергоиздат, 1952.
7. Э. Б. Чекалюк. Термодинамика нефтяного пласта. М., «Недра», 1967.
8. Д. Химмельблау. Анализ процессов статистическими методами. М., «Мир», 1973.
9. Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1964, 3.
10. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1967, 1.
11. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
12. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский. Уравнения математической физики. М., «Наука», 1966.

УДК 622.221:536.46:541.427.6

### ОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ СМЕСЕВЫХ ВВ КАТАЛИЗАТОРАМИ

*В. В. Севриков, А. П. Глазкова, Г. А. Цопа, В. Р. Аносов*

(Москва)

Известно, что порошкообразные смеси ВВ находят применение в патронах беспламенного взрывания типа БВ-48-«гидрокс» для разрушения угольного массива в шахтах, опасных по газу и пыли [1—3], и в автоматических системах пожаротушения как средство доставки пламягасителя в зону горения [4, 5]. Для указанных целей наиболее приемлемы низкотемпературные составы на основе нитрата аммония. Их применение описано в литературе [6], однако закономерности горения до настоящего времени совершенно не изучены. Горение зарядов в патронах типа «гидрокс» имеет ряд особенностей. Процесс протекает в условиях возрастающего давления, а образующиеся газообразные продукты должны иметь равновесный состав и как можно более низкую минимальную температуру. Образование промежуточных продуктов горения (СО, NO и др.) при использовании подобных зарядов в шахтах недопустимо, поскольку они ядовиты и к тому же могут сенсibili-

зировать воспламенение метано-воздушных [7, 8], а в случае применения их в пламяподавителях — окисление углеводородных смесей [9].

Существенными недостатками этих зарядов, ограничивающими область их применения, являются нестабильность времени сгорания, большая инерционность и относительно высокая температура продуктов горения. Инерционность зарядов составляет 3—16 с, причем нижний предел обусловлен переходом горения в детонацию [10].

В настоящей работе изучены закономерности горения аммиачно-селитренных составов, применяющихся в указанных системах, в условиях возрастающего и постоянного давления и возможности устранения отмеченных недостатков.

### Изучение процесса горения при возрастающем давлении

Исследуемые заряды сжигались в патроне (рис. 1) постоянного объема (86 см<sup>3</sup>) со срезным диском из стали 2 толщиной от 0,5 до 2 мм. Патрон герметично соединялся с емкостью, из которой после среза диска отбирались продукты горения для анализа. Изменение давления в патроне измерялось тензорезисторным датчиком высокого давления, а давление в емкости после среза диска тензорезисторным датчиком мембранного типа. Измерительная схема, включающая кроме датчиков тензоусилители и светолучевой осциллограф Н-700, позволяла регистрировать процесс изменения давлений. Кроме этого, с помощью термопары хромель — копель и потенциометра ЭПД-32 измерялась температура газообразных продуктов. Время протекания процесса определялось по осциллограммам.

Эксперименты проводились со стандартным зарядом весом 190 г, плотность патронирования основного состава 0,6 г/см<sup>3</sup>. Газы анализировались на хроматографе ХЛ-4 и газоанализаторе ВТИ. Поскольку время сгорания заряда определяется инерционностью электротермического элемента и скоростями горения инициирующего и основного составов, в работе рассмотрены возможности интенсификации процесса горения всей системы, исходя из следующих предпосылок.

Электротермический элемент (ЭТЭ) создает первоначальный тепловой импульс, которым определяется начало горения инициирующей смеси. При подаче сигнала ЭТЭ происходит разогрев лишь небольшого участка поверхности гильзы и разогрев инициирующей смеси до температуры воспламенения происходит (путем теплопроводности) сравнительно медленно. Интенсифицировать процесс воспламенения можно за счет повышения температуры ЭТЭ или применив более эффективный воспламенитель, например, дымный ружейный порох (ДРП). Опыты показали, что замена ЭТЭ на 3 г ДРП позволила уменьшить время сгорания зарядов БВ-48 до 0,03—0,06 с. В работе была сделана также попытка интенсифицировать воспламенительную способность электротермического элемента введением в его состав 0,5 г бездымного пороха «Сокол». В этом случае за счет образующихся при сгорании пороха

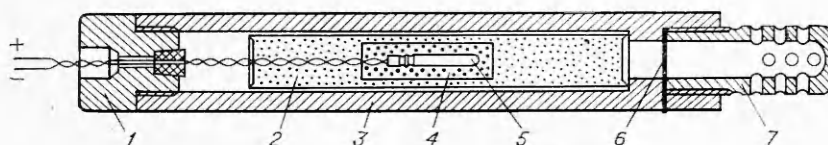


Рис. 1. Схема патрона беспламенного взрывания типа БВ-48 «гидрокс». 1 — зарядная головка; 2 — основной заряд; 3 — стальная труба; 4 — инициирующий состав; 5 — электротермический элемент; 6 — срезной стальной диск; 7 — разрядная головка с отверстиями для выхода газов.

газов происходил разрыв гильзы и воспламенение инициирующей смеси облегчалось за счет проникновения горячих газов в порошок. Это позволило сократить время сгорания зарядов до 60—150 мс. В дальнейших опытах применялся ЭТЭ с 0,5 г пороха «Сокол».

Иницирующий состав заряда БВ-48 содержит 31% нитрата аммония, 63 — персульфата аммония, 4 — древесной муки и 2% хлорида меди. Можно было полагать, что введение в этот состав легковоспламеняющихся веществ в виде крупных частиц будет приводить к их сгоранию за счет продуктов горения селитры, повышая тем самым тепловой эффект реакции. В качестве такой добавки был применен пироксилиновый порох «Сокол» с размером частиц 1×1 мм. При добавлении его к катализируемой аммиачной селитре в количестве 13—20% увеличения скорости горения при 2 ат не наблюдалось [11]. Однако при горении заряда в условиях возрастающего давления введение пороха в инициирующую смесь в количестве 0,5% приводило к уменьшению времени сгорания заряда. Это влияние связано, вероятно, с тем, что за счет лучшей воспламеняемости частицы пороха образуют микроочаги горения и тем самым способствуют увеличению поверхности горения.

Для увеличения скорости горения основного состава в него в качестве катализатора был введен хлорид натрия, который, согласно работе [12], увеличивал скорость и полноту горения аммиачной селитры и смесей на ее основе.

Согласно расчету горение основного состава БВ-48 (содержащего в вес. %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ —50,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —34 и древесной муки—16) должно протекать по уравнению:  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 6,33\text{NH}_4\text{NO}_3 + 1,34\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CO}_2 + 7,67\text{N}_2 + 25,7\text{H}_2\text{O} + 1,34\text{MgO} + 0,51\text{O}_2$ . Экспериментально определен состав газов при горении в об. %:  $\text{CO}_2$ —25,  $\text{CO}$ —12,7,  $\text{NO}$ —4,4,  $\text{H}_2$ —3,0,  $\text{O}_2$ —8,6,  $\text{N}_2$ —46,4.

Для модифицированного состава (содержащего в вес. %:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ —45,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —30, древесной муки—15 и  $\text{NaCl}$ —10) состав газов<sup>1</sup> при горении в об. %:  $\text{CO}_2$ —21,2,  $\text{CO}$ —14,6,  $\text{NO}$ —0,  $\text{H}_2$ —1,98,  $\text{O}_2$ —9,7,  $\text{N}_2$ —48,6. Таким образом, при горении состава БВ-48 образуются промежуточные продукты, в частности окислы азота, углерода и водород, однако при добавлении к составу хлорида натрия окислы азота восстанавливаются в элементарный азот. Кроме того, положительное влияние  $\text{NaCl}$  проявилось также в уменьшении времени сгорания заряда и в понижении температуры продуктов сгорания, как это следует из табл. 1. Приведенные результаты являются средними из 10 опытов.

Таблица 1

Характеристики горения заряда БВ-48 в чистом виде и с хлоридом натрия в условиях возрастающего давления

Состав	Теплота* горения, ккал/кг	Темпера- тура, К	Темпера- тура исте- кающих продуктов реакции, К	Объем газов, л/кг	Максимальное давление в патроне (диск 1—1,5 мм), атм	Время сгора- ния заряда, с
Основной состав заряда БВ-48	475	1750	510	900	1500—2500	3—16
	644	2150	—	890	—	—
С хлоридом натрия	470	1630	400	820	1000—2000	0,06—0,15
	648	2023	—	790	—	—

\* В числителе даны экспериментальные значения, в знаменателе—расчетные.

<sup>1</sup> При горении образуется также и твердый остаток, количество которого в зависимости от толщины срезного диска было следующим: при диске 0,75 мм—25%, 1—10, 1,15—8, 1,5—3, 2 мм—1%.

В связи с тем, что опыты, проводимые по описанной выше схеме, не позволяют установить скорость горения каждого из составов и зависимость ее от давления, а также механизм влияния добавок на процесс горения, были поставлены опыты в бомбе постоянного давления.

### Изучение процесса горения при постоянном давлении

Опыты проводились по фотографической методике [13]. Определялся нижний предел горения по давлению, зависимость скорости горения от давления, которая выражалась известным уравнением  $u_m = Br^v$ , и плотности.

Таблица 2

Характеристики горения аммиачно-селитренных составов

Состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$B$	$v$	Интервал, в котором справедлив закон горения, ат
Иницирующий	БВ-48	0,043	0,642	1—1000
	модифициров.	0,05	0,0606	1—800
Основной	БВ-48	$\frac{1,63—1,66}{0,9—1,0}$	$\frac{0,0028}{0,006}$	$\frac{50—1000}{50—1000}$
	модифициров.	$\frac{0,8—1,0}{1,63—1,67}$	0,006	50—1000

Для определения влияния плотности опыты с иницирующим составом проводились в стеклянных трубках диаметром 12 мм, а для основного состава применялись образцы с разной плотностью по высоте: половина состава в плексигласовой трубке запрессовывалась до плотности, близкой к теоретической, а вторая — до плотности 0,8—1,0 г/см<sup>3</sup>. Образцы воспламенялись со стороны более плотного состава. Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 2. Иницирующие составы горят уже при атмосферном давлении.

Состав БВ-48 горит беспламенно, а при горении модифицированного состава имеют место кратковременные вспышки частичек пороха «Сокол», скорость горения при этом в 1,2 раза больше. Однако абсолютная величина скорости горения очень низка и составляет 0,038 и 0,046 г/(см<sup>2</sup>·с) для обычного и модифицированного составов соответственно.

Из рис. 2 видно, что иницирующие составы горят со значительно большей скоростью, чем основные. Меньшая скорость горения основ-

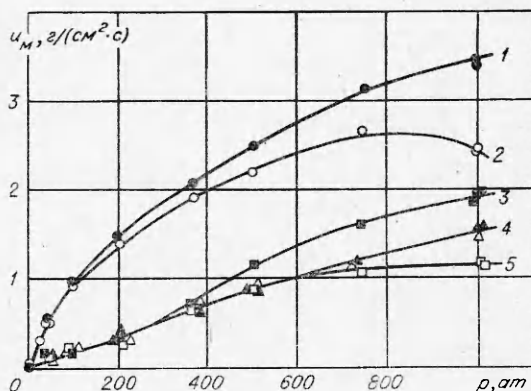


Рис. 2. Зависимости скорости горения составов от давления.

1 — иницирующий состав БВ-48; 2 — иницирующий модифицированный состав с порохом «Сокол»; 3 — основной состав БВ-48 с большой плотностью; 4 — модифицированный состав с NaCl (темные точки — с большой плотностью, светлые — с малой плотностью); 5 — основной состав БВ-48 с малой плотностью.

ного состава обусловлена, по-видимому, охлаждающим действием гексагидрата нитрата магния. Состав с NaCl горит даже с меньшей скоростью, чем БВ-48. Для смеси с NaCl, как это следует из рис. 2, изменение плотности не отражается на величине массовой скорости горения и, согласно [14], реакция, определяющая скорость горения, протекает в газовой фазе<sup>1</sup> во всем изученном диапазоне давлений. Для состава БВ-48 скорость горения не зависела от плотности в области низких давлений (до 300 ат), а при более высоких давлениях состав с малой плотностью горел с меньшей скоростью, т. е. ведущая реакция протекала в конденсированной фазе. Следует также отметить, что горение составов с малой плотностью протекало устойчиво.

Максимальное давление, развиваемое в процессе горения при возрастающем давлении, составило 1500—2500 ат. Экстраполяция до этих давлений результатов опытов, проведенных при постоянном давлении, дает значения скоростей горения основного и модифицированного составов примерно 1,4 и 1,6 см/с соответственно. Если бы горение протекало параллельными слоями вплоть до этих давлений, времена сгорания составляли бы 31 и 26 с. На самом деле это время для заряда БВ-48 составляло 3—16 с, а для модифицированного — 0,06—0,15 с с учетом инерционности термонагревательного элемента. Это свидетельствует, что при повышенных давлениях горение указанных составов переходит на конвективный режим. Основные факторы, определяющие возможность перехода горения пористых ВВ с нормального на ускоренный режим детально рассмотрены К. К. Андреевым [16].

Применительно к рассматриваемому случаю следует прежде всего отметить, что определяющую роль в этом переходе будет играть горение основного состава, поскольку инициирующая смесь сгорает в интервале 1—50 ат, когда горение идет на нормальном режиме. Из факторов, влияющих на переход горения в конвективный режим, определяющим является, по-видимому, температура продуктов горения, а не величина скорости горения [17, 18]. Кроме того, большую роль в переходе горения на ускоренный режим играют катализаторы горения, как это было отмечено, например, для дины [19] и аммонита 80/20 [20]. Последний в чистом виде устойчиво горел при малой плотности (максимальная температура горения 2700 К) вплоть до 1000 ат, а при добавлении 10% NaCl горение переходило на ускоренный режим при давлениях выше 700 ат. Температура горения составов, изученных в настоящей работе, ниже (1630—1750 К). Поэтому переход горения на конвективный режим происходит, вероятно, при более высоких давлениях, а определяющую роль в этом переходе играет наличие в составе катализатора горения NaCl.<sup>2</sup>

Полученные данные позволяют объяснить различия в результатах опытов по горению порошкообразных составов и, в частности, тот факт, что состав, горящий с меньшей скоростью при постоянном давлении, сгорает быстрее при переменном.

Таким образом, интенсификация процесса горения порошкообразных смесевых составов при введении катализаторов обусловлена тем, что они облегчают переход горения на конвективный режим, а реакции, определяющие скорость горения, протекают в их присутствии в газовой фазе.

<sup>1</sup> Эти данные находятся в согласии с опытами для чистой  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , катализированной NaCl [15].

<sup>2</sup> Следует также отметить, что хлорид натрия был крупнокристаллическим, что увеличивало газопроницаемость состава и также благоприятствовало переходу горения на ускоренный режим.

Время сгорания зарядов в условиях возрастающего давления в основном определяется условиями воспламенения инициирующей смеси и при повышении температуры воспламенителя или интенсификации процесса теплоподвода, оно снижается в десятки и сотни раз.

Поступила в редакцию  
7/IV 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Адамидзе, Э. А. Однопозов. Беспламенное взрывание за рубежом. М., «Недра», 1965, с. 10.
2. Э. О. Миндели. Беспламенное взрывание на угольных шахтах в СССР и за рубежом. Информационное письмо № В-87. ИГД им. Скопинского. М., 1962, с. 15.
3. Э. О. Миндели. Опыт беспламенного взрывания на угольных шахтах Донбасса. ИГД им. Скопинского. М., 1962, с. 6.
4. В. В. Севриков, А. Г. Сурков, А. В. Коротун. Автоматический малоинерционный порошково-газовый пламяподавитель ППП-1. Информационный листок № 18-5/7. Ворошиловград. УкрНИИИТИ Госплана УССР, 1974.
5. В. В. Севриков, А. В. Коротун, А. Г. Сурков. Автоматическое устройство комплексного действия для подавления загораний быстрогорючих веществ. Информационный листок № 16—5/5, Ворошиловград УкрНИИИТИ Госплана УССР, 1974.
6. J. Taylor. Industrial Chemist and Chemical manufacturer, 1948, 24, 289.
7. К. К. Андреев, М. А. Рабинович. ЖФХ, 1950, 24, 655.
8. E. Audibert. USA Bureau of Mines Bul., 1950, 489.
9. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968.
10. Н. И. Александров. Канд. дис. ИГД им. Скопинского. М., 1968.
11. А. П. Глазкова. Канд. дис. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1952.
12. К. К. Андреев, А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 1952, 86, 4.
13. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7.
14. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., ГЭИ, 1957.
15. А. Р. Глазкова. Explosifs, 1967, 1.
16. К. К. Андреев. — В сб.: Теория взрывчатых веществ. М., «Высшая школа», 1967, 126.
17. А. Р. Глазкова. Explosivstoffe, 1974, 4.
18. L. W. Taylor. Comb. and Flame, 1962, 6, 103.
19. А. Р. Глазкова. 12-th Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 1970, Abstracts, p. 164.
20. А. П. Глазкова, В. К. Боболев. — В сб.: Взрывное дело, № 60/17. М., «Недра», 1966.

УДК 662.343+541.427.6

### О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА МЕТИЛАМИНА

*А. М. Викторенко, Г. В. Иванов, О. М. Марков*

*(Томск)*

Одним из наиболее эффективных производных перхлората аммония (ПХА) является монометилперхлорат аммония — перхлорат метиламина (ПХМА). Отличаясь от ПХА лишь тем, что атом водорода аммиака замещен метильной группой, он горит значительно (почти на порядок) быстрее ПХА [1]. Представляет определенный интерес установить причины столь высокой скорости горения ПХМА.

#### Методика проведения опытов

ПХМА получали при взаимодействии водного раствора метиламина с 56%-ной хлорной кислотой, перекристаллизовывали и сушили при температуре 45°C до постоянного веса. Заряды прессовали непосредственно в плексигласовые трубки с внутренним диаметром 7 мм до относительной плотности 0,97—0,98.