

О ВЗАИМОСВЯЗИ ВЛИЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ГОРЕНИЕ ПОРОХОВ

А. С. Андросов, А. П. Денисюк, В. М. Кувшинов,
И. П. Токарев
(Москва)

Механизм действия катализаторов при горении баллиститных порохов не ясен и исследован совершенно недостаточно. Его изучение осложняется многообразием и высокой скоростью происходящих при этом процессов.

Для выяснения закономерностей влияния катализаторов при горении представляет определенный интерес изучать действие на термическое разложение порохов или их компонентов при температурах более низких, чем те, которые развиваются при горении в реакционном слое конденсированной фазы (к-фазы), в основном определяющей скорость горения [1, 2]. Такой подход был применен в работе [3] в отношении ПХА. Использование термического разложения для выяснения механизма действия добавок при горении может быть особенно полезным, если изучать не только скорость распада, но и состав образующихся при этом продуктов. Действительно, если катализаторы частично изменяют направленность химического превращения, например, приводят к образованию большего количества продуктов с высокой теплотой образования, то в условиях горения это может привести к повышению скорости в отличие от распада в изотермических условиях.

В данной работе изучено влияние различных добавок на термическое разложение и скорость горения пороха с тем, чтобы выяснить возможность использования результатов, полученных при распаде, применительно к горению. В качестве добавок брались PbO_2 , CuO и SiO_2 дисперсностью около 1 мк. Выбор их обоснован тем, что при горении пороха их влияние весьма различно: соединения свинца достаточно сильно увеличивают скорость горения и изменяют ее зависимость от давления [4],

в то время как SiO_2 и CuO не изменяют ее, хотя последняя значительно усиливает влияние свинец-содержащих катализаторов [5, 6]. Влияние добавок 1% PbO_2 , 1% CuO и 2% SiO_2 на скорости горения и термического разложения пороха Н показано на рис. 1 и 2, а, б.

Термическое разложение порохов проводили в стеклянных манометрических приборах Бурдона при температуре $150^\circ C$. Степень заполнения реакционного сосуда составляла $\sim 0,03$ г/см³. Перед проведением опыта исследуемые образцы пороха вакуумировали при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение четырех часов при комнатной температуре. Видно, что CuO и SiO_2 почти не влияют на начальную скорость распада пороха, PbO_2 — увеличивают ее в 1,5 раза.

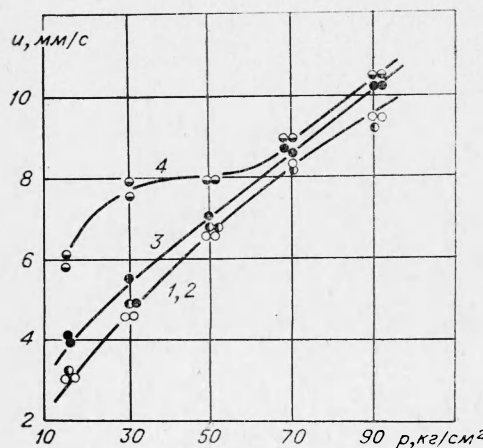


Рис. 1. Влияние различных добавок на зависимость скорости горения от давления пороха Н.

1 — без добавок; 2 — 2% SiO_2 ; 3 — 1% CuO ; 4 — 1% PbO_2 .

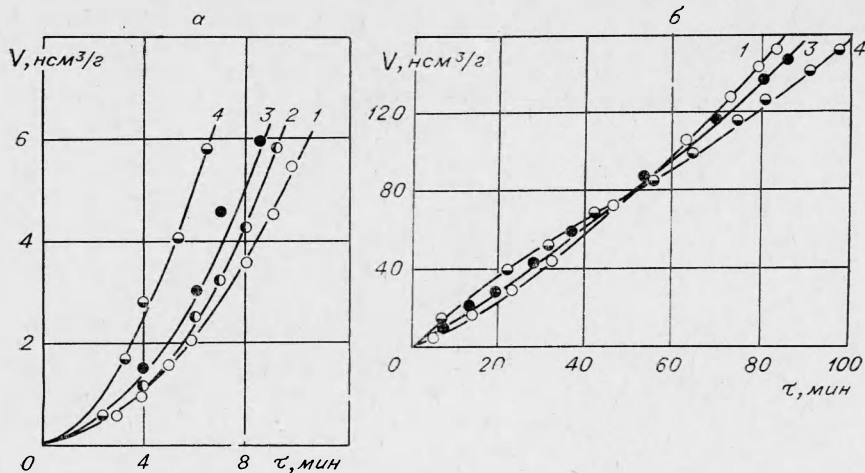


Рис. 2. Влияние добавок на термическое разложение пороха Н при различной степени разложения (обозначения см. на рис. 1).
а) до ~ 5 $\text{ncm}^3/\text{г}$; б) до ~ 150 $\text{ncm}^3/\text{г}$.

С увеличением глубины разложения пороха до 200 $\text{ncm}^3/\text{г}$ наблюдается замедление распада образцов с PbO_2 и CuO по сравнению с эталонным образцом. Для исследования влияния добавок на направление реакций, протекающих при разложении пороха, был проведен хроматографический анализ газов, не конденсирующихся при 0°C .

Из табл. 1 видно, что при достаточно высокой степени распада (200 $\text{ncm}^3/\text{г}$) все добавки не влияют на состав газообразных продуктов, 1% CuO и 2% SiO_2 не изменяют состава газов и на начальных стадиях разложения, в отличие от двуокиси свинца, которая при малой степени распада (5 $\text{ncm}^3/\text{г}$) приводит к увеличению его скорости и к существенному (в 1,7 раза) увеличению в газах содержания CO_2 и некоторому снижению количества NO .

Можно предположить, что при разложении пороха с добавками образующиеся газообразные продукты состоят из продуктов его распада в объеме ($W_{\text{об}}$) и на поверхности добавки ($W_{\text{д}}$). Тогда

$$W_{\text{сум}} = W_{\text{об}} + W_{\text{д}}. \quad (1)$$

Если имеется различие в продуктах распада, образующихся в объеме и на добавке, то их состав будет зависеть от соотношения скоростей процессов в объеме пороха и на поверхности добавки, а также от содержания добавки в порохе. В случаях, когда скорости распада системы в объеме и на поверхности добавок близки, удельный вес продуктов разложения, образующихся на добавке, определяется величиной ее поверхности в порохе. При этом, если в образце содержится небольшое количество катализатора, то состав продуктов распада эталонного и катализированного образцов будет близок.

Из данных, представленных в табл. 1, по соотношению (1) можно определить состав продуктов, образующихся при распаде системы на поверхности добавки.

CuO и SiO_2 не влияют заметно на скорость и состав продуктов разложения пороха Н, следовательно, можно предположить, что либо на поверхности этих добавок не изменяется направление распада на начальном участке, либо, если оно и меняется, то доля продуктов катализированной реакции (ввиду одинаковой скорости и небольшого количества добавки) невелика.

Т а б л и ц а 1

Влияние PbO_2 , CuO и SiO_2 на состав газообразных продуктов распада пороха **H** при температуре $150^\circ C$

Образец	Степень распада, $нм^3 г$	Состав не конденсирующихся продуктов, об. %					Содержание элементов в газах, вес. %		
		N_2	NO	N_2O	CO	CO_2	C	N	O
Без добавок	5	6,1	67,1	1,7	6,5	18,6	9,1	35,5	53,3
	200	10,5	33,0	4,5	18,0	34,0	18,0	25,0	57,0
1% PbO_2	5	9,5	48,0	3,5	6,0	33,0	13,6	30,0	56,4
	200	11,5	33,0	5,0	18,5	32,0	17,0	27,0	56,0
1% CuO	5	5,0	65,6	1,9	8,3	19,2	10,1	34,0	55,9
	200	10,5	34,5	5,0	18,0	32,0	17,0	28,0	55,0
2% SiO_2	5	6,5	64,7	2,3	8,1	18,4	9,8	35,2	55,0

На основании данных по влиянию PbO_2 на скорость термического разложения и, исходя из соотношения (1), можно полагать, что на начальной стадии распада на его поверхности образуется 35% газообразных продуктов. При этом расчет показывает, что состав продуктов распада на поверхности PbO_2 и в ее отсутствии резко различен (табл. 2). Так в газах, образующихся при распаде на катализаторе (или с его участием), содержится гораздо больше CO_2 (в 2,5 раза) и N_2O (в 6 раз) и более чем в 7 раз меньше NO , т. е. на катализаторе процесс разложения пороха идет гораздо глубже и интенсивнее.

Таким образом, PbO_2 на начальной стадии распада увеличивает количество и скорость образования CO_2 , обладающей большой теплотой

Т а б л и ц а 2

Состав продуктов распада, образующихся в объеме пороха **H** и на поверхности PbO_2

Условия разложения	Состав конденсирующихся продуктов, об. %				
	N_2	NO	N_2O	CO	CO_2
В объеме	6,1	67,1	1,7	6,5	18,6
На поверхности PbO_2 .	15,9	8,8	9,9	4,8	60,6

образования. В присутствии свинца идет значительное восстановление NO до N_2 и закиси азота, которая отличается более активными окислительными свойствами, чем NO . Можно предположить, что и при горении двуокись свинца оказывает в к-фазе такое же влияние, что и при распаде, т. е. в начальный момент повышает количество CO_2 и скорость ее выделения, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости тепловыделения и, следовательно, скорости горения. CuO и SiO_2 не влияют на скорость и направление распада пороха **H** и не изменяют его горения. При большей степени распада влияния небольших количеств PbO_2 на состав газов не наблюдается. Это, по-видимому, так и должно быть. Действительно, в условиях термического распада, когда отсутствует интенсивный массообмен, подобный процессу, протекающему в реакционном слое к-фазы при горении, необходимо исследовать разложение с большим содержанием катализатора, чтобы увеличить в продуктах распада долю соединений, образующихся на его поверхности.

Таким образом, полученные данные указывают на возможность исследования действия катализаторов при горении путем изучения их влияния на скорость термического разложения и состав образующихся при этом продуктов.

Поступила в редакцию
14/1 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил. Сб. «Физика взрыва», № 2, 1953, стр. 181.
2. А. А. Зенин. Канд. дисс. М., 1962.
3. О. П. Коробейничев, В. В. Болдырев и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, 4, 778.
4. D. I. Hewkin, I. A. Hicks. Combustions Science and Technology, 1971, 2, 307.
5. Пат. США № 3138499.
6. Пат. США № 3102834.
7. К. К. Андреев, А. П. Глазкова и др. ЖФХ, 1958, 32, 1726.

УДК 629.7.036.54

О НЕСТАЦИОНАРНОЙ ЭРОЗИИ ПОРОХА

Ю. И. Медведев, Л. Н. Ревягин

(Томск)

Отношение скорости горения пороха в присутствии колебаний скорости газового потока u к нормальной u_0 будем называть коэффициентом динамической эрозии ε_g . Его определение представляет сложную экспериментальную задачу, решение которой возможно при наличии прибора с устойчивым полем колебаний, высокой амплитудой и заданной частотой при уверенной регистрации этих параметров. В наших опытах использовалась двухсекционная камера Прайса [1, 2] (рис. 1). Для определения скорости горения в условиях колебаний служит секция II диаметром 44 мм, неустойчивая по отношению к продольным колебаниям. Заряд секции вибрационного горения представляет собой цилиндрическую канальную шашку, забронированную по торцевой и боковой поверхностям. Продукты сгорания истекают через отверстие в боковой стенке заряда, совмещенное с отверстием камеры диаметром 20 мм. После воспламенения запалами в этой секции устанавливаются колебания с частотой $f=c/2l$, где c — скорость звука в продуктах сгорания, l — длина секции II. На одном конце этой секции имеется отверстие для пьезодатчика высокочастотных колебаний давления \bar{p} , на другом — расположен блок подачи воды для гашения заряда при сбросе давления.

Контрольная секция I имеет аналогичную конструкцию. В отличие от экспериментальной установки Крампа и Прайса заряд секции стационарного горения был не трубчатого, а стержневого типа. Это приводит к надежному демпфированию колебаний и позволяет свести к минимуму изменение среднего давления в процессе опыта. Как показывают измерения, стационарное давление p_0 в обеих частях установки оказывается одинаковым и равным давлению в полости акустического фильтра III.

Длина обеих секций установки может изменяться присоединением дополнительных частей. Это позво-

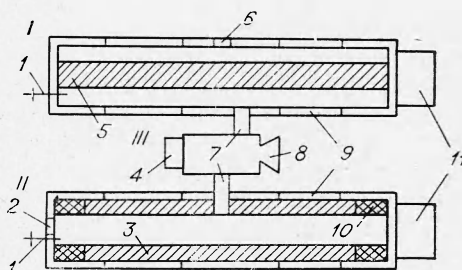


Рис. 1. Схематическое изображение двухсекционной камеры сгорания.

1 — запал; 2 — гнездо датчика высокочастотных колебаний; 3 — цилиндрическая шашка; 4 — блок сброса давления; 5 — стержневая шашка; 6 — гнездо датчика среднего давления; 7 — соединительные патрубки; 8 — сопло; 9 — дополнительная часть; 10 — негорючий вкладыш; 11 — блок подачи воды.