

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ МАЛОТОКСИЧНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИТНЫХ ПОРОХОВ

УДК 662.311.1

А. П. Денисюк, Л. А. Демидова, Ю. Г. Шепелев,
Б. М. Балоян, В. Е. Телепченков

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047 Москва

Показано, что достаточно эффективными катализаторами горения порохов различного состава являются соединения висмута, действие которых весьма близко к действию свинецсодержащих катализаторов. Влияние соединений висмута на скорость горения порохов существенно возрастает при введении их совместно с сажей и соединениями меди. Для определенного круга составов достаточно эффективными катализаторами горения являются различные соединения меди в сочетании с сажей или без нее.

Известно, что широкое использование баллиститных порохов в качестве твердых ракетных топлив стало возможным за счет введения в их состав катализаторов, которые снижают зависимость скорости горения от давления и начальной температуры заряда. Впервые это было показано в начале 40-х годов в МХТИ им. Д. И. Менделеева в работах К. К. Андреева. Было установлено, что при горении среднекалорийного пороха Н из исследованного множества добавок наибольшей каталитической активностью обладают различные соединения свинца.

Несколько позднее работы по исследованию катализа горения начали проводиться и за рубежом, и там были получены аналогичные результаты [1–5].

Существенным достижением в изучении катализа горения порохов явилось установление способности соединений меди [6–8] и сажи [5, 9, 10] значительно усиливать действие свинецсодержащих катализаторов.

Таким образом, анализ литературных данных однозначно показывает, что наибольшей каталитической активностью при горении порохов обладают различные соединения свинца. До сих пор, однако, не известно, присуща ли столь высокая эффективность действия только им или же аналогичными каталитическими свойствами при горении порохов могут обладать соединения других металлов. Выяснение этого вопроса имеет не только важное научное значение, но и представляет большой практический интерес в связи с возможным широким применением порохов в мирных целях. Действительно, свинец и его соединения являются экологически вредными веществами, и их использование крайне нежелательно.

Цель настоящей работы — изыскание эффективных катализаторов горения среди соединений, экологически более безопасных, чем свинецсодержащие добавки. В этом плане представляло интерес использовать в качестве катализаторов соединения меди и висмута. Последние, с одной стороны, обладают некоторым каталитическим влиянием на горение порохов [11] и являются хорошими катализаторами реакций с участием оксидов азота [12, 13], а с другой стороны, экологически более безопасны, чем соединения свинца. Напри-

Таблица 1

Состав и некоторые характеристики порохов

Состав	Содержание компонентов, %							Стабилизаторы и ТД	T _г , К
	НЦ	НГЦ	ДНДЭГ	ДНТ	ДБФ	Гексоген	Октоген		
Н	57,0	28,0	—	11,0	—	—	—	4,0	2276
I	56,0	38,0	—	3,8	—	—	—	2,2	2759
II	53,0	40,7	—	4,1	—	—	—	2,2	2803
III	56,0	35,8	—	6,0	—	—	—	2,2	2674
IV	58,3	32,0	—	5,3	2,2	—	—	2,2	2457
V	37,0	33,0	—	—	—	28	—	2,0	3013
VI	49,0	—	49,0	—	—	—	—	2,0	2203
VII	49,0	24,5	24,5	—	—	—	—	2,0	2719
VIII	45,3	34,7	—	3,5	—	—	12,9	3,6	2862

Примечание. НЦ — нитроцеллюлоза, НГЦ — нитроглицерин, ДНДЭГ — динитрат диэтиленгликоля, ДНТ — 2,4-динитротолуол, ДБФ — дибutilфталат, ТД — технологические добавки, T_г — температура горения.

мер, значение предельно допустимой концентрации в воздухе рабочей зоны для соединений висмута составляет 0,5 мг/м³ [14], что в 50 раз выше, чем для свинца и его соединений (0,01 мг/м³) [15]. Для меди предельно допустимая концентрация в 100 раз выше, чем для свинца, а для различных ее соединений — в 10 раз. Термодинамические расчеты показали, что соединения меди в продуктах горения порохов образуют металлическую медь.

Не исключено, что обнаруженное ранее [11] относительно слабое каталитическое влияние соединений висмута связано с их недостаточно высокой дисперсностью и неоптимальным для катализа горения составом использованных в экспериментах порохов. В этой связи интересна работа [16], где показана достаточно высокая эффективность действия оксида меди при горении пороха на основе динитрата диэтиленгликоля. Поэтому в данной работе исследовали пороха различного состава (табл. 1) с использованием высокодисперсных соединений висмута и меди.

Образцы порохов готовили по лабораторной методике. Катализаторы вводили сверх 100% в подсушенную при комнатной температуре пороховую массу перед вальцеванием, которое проводили при температуре 90 °С при зазоре между валками ~ 0,5 мм. Из полученного полотна проходным прессованием получали шашки диаметром ~ 7 мм, которые использовали для определения скорости горения. Образцы, бронированные прозрачной поливинилхлоридной трубкой, сжигали в бомбе постоянного давления в атмосфере азота с фоторегистрацией процесса горения.

Эффективность действия катализаторов оценивали величиной $Z = u_k/u_0$, где u_k и u_0 — скорости горения образцов с катализатором и без него соответственно. Зависимость скорости горения от давления выражали формулой $u = Br^v$.

Для оценки каталитической способности высокодисперсных соединений висмута исследовали вначале порох Н, катализ горения которого изучен достаточно подробно. В качестве катализатора использовали Bi_2O_5 с размером частиц менее 1 мкм. Из табл. 2 видно, что добавка 1,5% Bi_2O_5 оказывает такое же влияние на горение пороха Н, как и мелкодисперсный диоксид свинца. Для этих добавок характерно уменьшение значения Z с ростом давления, что приводит к существенному (примерно в 2,5–3 раза) уменьшению величины v (см. табл. 2).

Затем исследования проводили с более высокоэнергетическими порохами (см. табл. 1),

Таблица 2
Влияние оксидов висмута и свинца на горение пороха Н

Добавка	Z при p, МПа			ν (p = 2 ÷ 10 МПа)
	2	4	8	
—	1,0	1,0	1,0	0,7
1,5 % PbO ₂	2,2	1,4	1,0	0,2
1,5 % Bi ₂ O ₅	2,2	1,46	1,0	0,3

содержащими различное количество дополнительных пластификаторов и 1,2 % дифенил-амина, способствующего действию катализаторов. В качестве катализатора использовали Bi₂O₄ (смесь Bi₂O₃ + Bi₂O₅) с размером частиц ~ 5 мкм.

В табл. 3 показано влияние Bi₂O₄ на скорость горения пороха I. Видно, что добавки 3 и 5 % Bi₂O₄ увеличивают скорость горения при p = 4 МПа с 7,2 до 10 ÷ 12,4 мм/с (т. е. на 40 ÷ 70 %). При увеличении содержания катализатора до 6 % его влияние уменьшается. Величина Z с ростом давления падает (рис. 1). В результате при p > 4 МПа наблюдается снижение значения ν с 0,77 до 0,5 ÷ 0,4. На горение порохов II и III катализатор Bi₂O₄ оказывает несколько меньшее влияние. Таким образом, эксперименты показали, что Bi₂O₄ является достаточно эффективным катализатором горения высокоэнергетических порохов с дополнительными пластификаторами, причем его действие аналогично действию свинецсодержащих добавок.

На основании этого можно было предположить, что эффективность действия оксидов висмута, как и свинецсодержащих катализаторов, возрастет в присутствии сажи и медьсо-

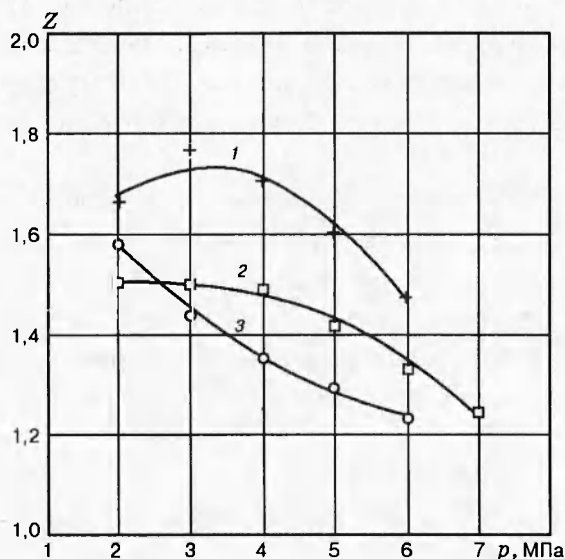


Рис. 1

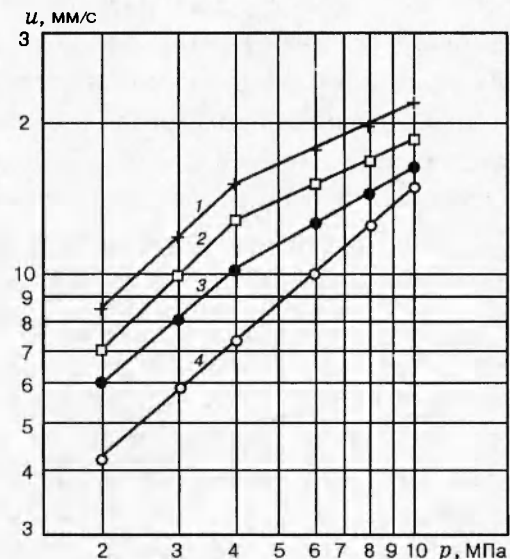


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $Z(p)$ для порохов I (1), III (2) и II (3) при добавке 5 % Bi₂O₄

Рис. 2. Зависимость скорости горения пороха I от давления при содержании в нем следующих добавок:

1 — 3 % Bi₂O₄ + 1 % C, 2 — 3 % Bi₂O₄ + 0,2 % C, 3 — 3 % Bi₂O₄, 4 — без добавок

Таблица 3
Влияние различного количества Bi_2O_4 на горение порога I

Bi_2O_4 , %	u , мм/с	Z	ν при различных p	
			ν	p , МПа
0	7,2	1,00	0,77	2-10
3	10,0	1,39	0,74	2-4
			0,50	4-10
4	11,2	1,56	0,74	2-4
			0,40	4-10
5	12,4	1,72	0,80	2-4
			0,37	4-10
6	11,7	1,63	0,74	2-4
			0,40	4-10

Примечание. Значения u и Z приведены при $p = 4$ МПа.

держающих добавок. Как видно из рис. 2, сажа даже в небольшом количестве (0,2%) повышает эффективность действия Bi_2O_4 . Например, для порога I величина Z при $p = 2$ МПа при введении 1% сажи возрастает с 1,35 до ~ 2 , но при этом зависимости $u(p)$ для всех образцов с катализатором в присутствии сажи и без нее практически одинаковы. Аналогичным действием обладают органические соли висмута в сочетании с сажой (например, 5% $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 1\% \text{C}$).

В следующей серии опытов исследовали высокоэнергетический порох V с гексогеном без дополнительных пластификаторов (см. табл. 1). На горение такого порога добавки Bi_2O_5 и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (как и свинецсодержащие катализаторы) практически не влияют (табл. 4). Однако в присутствии сажи указанные добавки существенно изменяют скорость горения, в том числе и при повышенном давлении; например, для образца с добавкой 1,5% $\text{Bi}(\text{OH})_3 + 0,7\% \text{C}$ при $p = 2$ и 12 МПа $Z = 2,7$ и 2,1 соответственно.

Как и в случае свинецсодержащих добавок [10], зависимость скорости горения от содержания сажи носит экстремальный характер (см. табл. 4). Кроме увеличения скорости горения комбинированные катализаторы существенно уменьшают значение ν .

В качестве медьсодержащей добавки в работе применяли оксалат меди с размером частиц $1 \div 2$ мкм. Представлялось необходимым прежде всего изучить влияние соотношения компонентов комбинированного катализатора на эффективность его действия, поскольку для ранее известных комбинированных добавок это соотношение играло важную роль [17]. Исследования проводили для порога II, при этом общее содержание добавок было посто-

Таблица 4
Влияние сажи на эффективность действия 1,5% Bi_2O_5 и 1,5% $\text{Bi}(\text{OH})_3$ при горении порога с гексогеном без дополнительных пластификаторов

Добавка	С, %	Z при p , МПа			ν ($p = 8 \div 16$ МПа)
		2	6	12	
Bi_2O_5	0	1,1	1,1	1,1	0,67
	0,7	2,4	2,3	2,0	0,40
	2,0	2,5	2,5	2,0	0,10
	3,5	2,0	2,1	1,9	0,40
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	0	1,3	1,2	1,2	0,63
	0,7	2,7	2,6	2,1	0,23
	1,5	2,4	2,3	1,9	0,30
	2,5	2,2	1,9	1,7	0,51

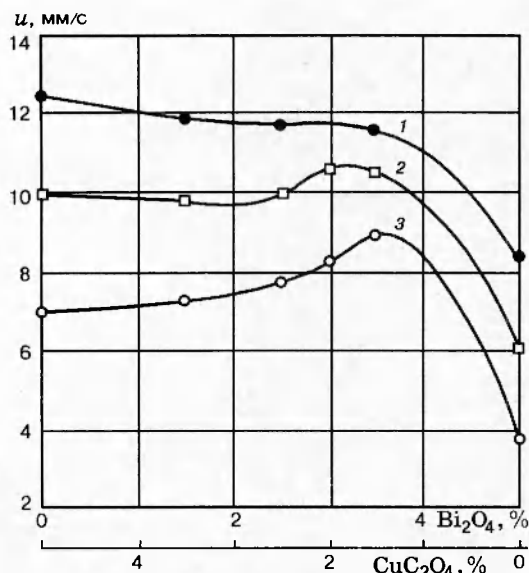


Рис. 3

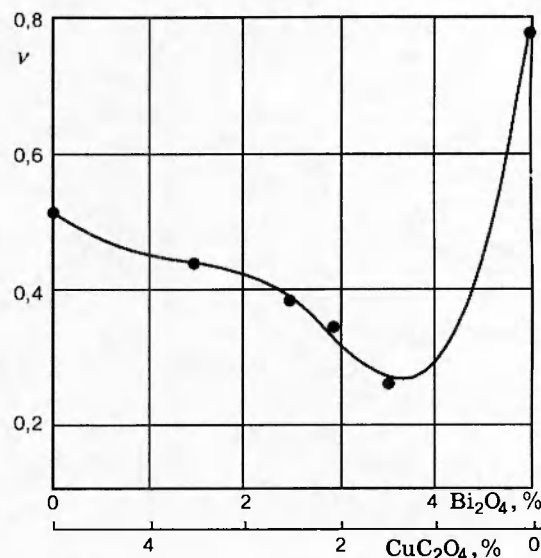


Рис. 4

Рис. 3. Влияние соотношения компонентов комбинированного катализатора на скорость горения пороха II при $p = 6$ (1), 4 (2), 2 МПа (3)

Рис. 4. Влияние соотношения компонентов комбинированного катализатора в порохе II на величину показателя ν при $p = 2 \div 8$ МПа

янным и равным 5 % (сверх 100 %).

Из рис. 3 видно, что введение оксалата меди вместо части Bi_2O_4 увеличивает скорость горения и особенно заметно — в области пониженного давления (на $80 \div 100$ % при $p = 2$ МПа). При этом значение ν существенно уменьшается (рис. 4). Подчеркнем, что сам оксалат меди несколько уменьшает скорость горения пороха.

Аналогичные результаты получены для пороха IV. Из табл. 5 видно, что добавка 5 % Bi_2O_4 увеличивает скорость горения пороха во всем исследуемом интервале давления ($2 \div 10$ МПа) и значительно снижает величину коэффициента ν (до 0,4). Оксалат меди несколько снижает скорость. Совместное же введение Bi_2O_4 с оксалатом меди существенно

Таблица 5

Влияние соотношения компонентов комбинированного катализатора на горение пороха IV

Добавка	u , мм/с		Z		u , мм/с		Z		ν при различных значениях p	
	$p = 2$ МПа		$p = 4$ МПа		$p = 10$ МПа		ν	p , МПа		
Без добавок	3,4	1,00	5,6	1,00	10,7	1,00	0,72	2-10		
5 % Bi_2O_4	5,8	1,71	9,6	1,71	13,3	1,24	0,41	3-8		
3 % Bi_2O_4 + 2 % CuC_2O_4	7,7	2,26	10,7	1,91	13,5	1,26	0,26	4-10		
2 % Bi_2O_4 + 3 % CuC_2O_4	7,7	2,26	10,7	1,91	12,2	1,14	0,50	2-4		
							0,10	4-12		
1,5 % Bi_2O_4 + 3,5 % CuC_2O_4	7,2	2,10	10,0	1,79	12,0	1,12	0,50	2-6		
							0	6-12		
5 % CuC_2O_4	2,8	0,82	4,7	0,83	8,5	0,80	0,72	2-10		

Таблица 6

Влияние различных соединений меди на горение порохов, содержащих ДНДЭГ

Образец	Добавка	u , мм/с при $p = 4$ МПа	Z	ν ($p = 4 \div 10$ МПа)
VI	Без добавки	4,5	1,00	0,72
	3% CuC_2O_4	4,9	1,08	0,72
	3% $\text{CuC}_2\text{O}_4 + 1,5\%$ С	7,0	1,60	0,33
	3% ОМЖ	14,0	3,10	0,40
VII	Без добавки	6,3	1,00	0,78
	3% $\text{SalCu} + 1,5\%$ С	8,8	1,40	0,60
VIII	Без добавки	7,0	1,00	0,72
	5% ОМЖ	11,0	1,57	0,25 (4,3 ÷ 7 МПа)

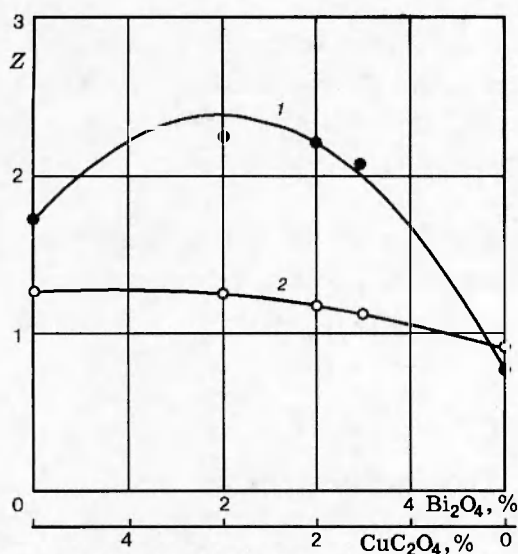


Рис. 5. Влияние соотношения компонентов комбинированного катализатора на эффективность его действия в порохе IV при $p = 2$ (1) и 10 МПа (2)

увеличивает скорость горения в области низкого давления (рис. 5). Например, при $p = 2$ МПа она увеличивается с 3,4 до 7,1 ÷ 7,7 мм/с. Для образца, содержащего 1,5% Bi_2O_4 и 3,5% CuC_2O_4 , наблюдается плато-эффект ($\nu = 0$), начиная с $p = 6$ МПа. При 2%-м содержании Bi_2O_4 в порохе участок слабой зависимости $u(p)$ начинается с $p = 4$ МПа (см. табл. 5). При уменьшении общего содержания катализатора до 3% при соотношении его компонентов 2 : 3 высокая эффективность действия катализатора во всем исследуемом интервале давления сохраняется.

Каталитическую эффективность соединений меди исследовали для порохов, содержащих динитрат диэтиленгликоля или октоген, поскольку при их распаде образуется N_2O [18, 19], реакции с участием которого при горении пороха, как предполагается в [16], хорошо катализируются оксидами меди. В качестве добавок использовали оксалат меди (CuC_2O_4), салицилат меди (SalCu) и смешанную органическую соль, содержащую медь и железо (ОМЖ).

Как видно из табл. 6, оксалат и салицилат меди в сочетании с сажой оказывают заметное влияние на горение порохов с ДНДЭГ (образцы VI и VII), увеличивая скорость

и снижая значение ν . Органическая смешанная соль в сочетании с сажей и без нее гораздо сильнее увеличивает скорость горения. Она же эффективно увеличивает скорость горения пороха VIII, содержащего октоген.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что различные соединения висмута являются достаточно эффективными катализаторами горения порохов различного состава. Их влияние значительно выше, чем отмечалось ранее, и весьма близко к действию свинецсодержащих катализаторов. По сравнению с соединениями свинца соединения висмута экологически значительно менее опасны.

2. Как и в случае свинецсодержащих катализаторов, влияние соединений висмута на скорость горения порохов существенно возрастает при введении их вместе с соединениями меди.

3. На скорость горения высокоэнергетических порохов, не содержащих дополнительных пластификаторов, соединения висмута, так же как и свинца, почти не действуют. Однако, будучи введены в указанные пороха совместно с сажей, они оказывают значительное влияние на скорость горения. Таким образом, соединения висмута в мелкодисперсном состоянии могут успешно заменить экологически опасные свинецсодержащие катализаторы горения баллистических порохов.

4. Для определенного круга составов (пороха на основе ДНДЭГ и пороха с октогеном или гексогеном) достаточно эффективными малотоксичными катализаторами горения являются различные соединения меди в сочетании с сажей или без нее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crawford B. L., Huggett C., Brady J. J. The mechanism of the burning of double-based propellants // J. Phys. and Colloid Chem. 1950. V. 54, N 6. P. 854-862.
2. Pat. 3033715 US. 1962. Gas Producing Propellant for Jet Propelled Devices / Preckel R. F.
3. Pat. 3033716 US. 1962. Gas Producing Propellant for Jet Propelled Devices / Preckel R. F.
4. Pat. 3033717 US. 1962. Gas Producing Propellant for Jet Propelled Devices / Preckel R. F.
5. Hewkin D. J., Hicks J. A., Powling J., Watts S. H. The combustion of nitric ester-based propellants: ballistic modification by lead compounds // Combust. Sci. Technol. 1971. V. 2, N 5-6. P. 307-327.
6. Pat. 3138499 US. 1964. Copper and Lead Burning Rate Modifiers for Double Base Propellants Containing Aluminum / Camp A. T., Crescenzo F. G.
7. Денисюк А. П., Фогельзанг А. Е. Температурные профили при горении баллистического пороха с аномальной зависимостью скорости горения от давления // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1971. Т. 14, № 6. С. 861-863.
8. Кубота Н., Олемиллер Т., Кавени Л., Саммерфилд М. Место и механизм действия каталитических добавок, приводящих к образованию плато в случае двухосновных твердых топлив // Ракет. техника и космонавтика. 1974. Т. 12, № 12. С. 118-121.
9. Preckel R. F. Plateau ballistics in nitrocellulose propellants // AJAA J. 1965. V. 3, N 2. P. 346-347.

10. Денисюк А. П., Козырева Т. М., Хубаев В. Г. О влиянии соотношения между РbО и сажей на скорость горения баллиститного пороха // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 2. С. 315–318.
11. Pat. 4420350 US. 1983. Ballistic Modifiers of Double Base Propellant / Albert T., Elmer R.
12. Каталитические свойства веществ: Справочник / Под ред. В. А. Ройтера. Киев: Наук. думка, 1968.
13. Марголис Л. Я. Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов. Л.: Химия, 1967.
14. Вредные химические вещества: Справочник. Неорганические соединения элементов V–VIII групп / Под ред. В. А. Филова и др. Л.: Химия, 1988.
15. Вредные химические вещества: Справочник. Неорганические соединения элементов I–IV групп / Под ред. В. А. Филова и др. Л.: Химия, 1988.
16. Андросов А. С., Денисюк А. П., Токарев Н. П. О некоторых закономерностях влияния свинцово-медных катализаторов на скорость горения баллиститного пороха // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 5. С. 780–782.
17. Андросов А. С., Денисюк А. П., Токарев Н. П. О механизме влияния комбинированных свинцово-медных катализаторов на горение порохов // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 2. С. 63–66.
18. Светлов Б. С. Термический распад нитроэфиров: Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1972.
19. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.

Поступила в редакцию 2/VII 1996 г.
