

О ГОРЕНИИ ДИНЫ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ И ДЕЙСТВИИ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК

*В. В. Александров, Р. К. Тухтаев, А. В. Болдырева,
В. В. Болдырев*
(Новосибирск)

Широко известно [1—3] применение добавок с целью регулирования скорости горения порохов. Помимо этого чисто практического аспекта, имеется еще теоретический. С помощью добавок можно воздействовать на отдельные зоны и таким образом получать сведения о процессах, происходящих в них, а также о роли отдельных зон в суммарном процессе горения.

В методическом отношении изучение процесса горения конденсированных веществ, в особенности действия на него добавок, наиболее удобно вести на веществах, обладающих малой скоростью горения. В этом случае ширина отдельных зон в волне горения увеличена, и это существенно облегчает наблюдение и регистрацию изменений в их структуре. Именно малая скорость горения [1, 4, 5] обусловила выбор дины в качестве объекта исследования. К тому же это типичное содержащее нитрогруппы ВВ, которое одно время предлагалось как перспективный заменитель нитроглицерина в коллоидных порохах [6]. Поэтому ее можно рассматривать как модельное вещество для изучения горения ВВ и порохов.

Ранее были опубликованы результаты экспериментального исследования горения дины при атмосферном давлении [5] и механизма действия добавок [7]. В данном сообщении приводятся некоторые новые результаты, дополняющие и подтверждающие выводы, сделанные в указанных работах. Процедура приготовления образцов и методы измерения при горении описаны в [5, 7].

В [5] отмечалось несоответствие скоростей горения и критического диаметра, полученных авторами и известных из литературы [1, 4]. Чтобы снять подозрения на специфичность партии, были проведены опыты по сжиганию дины, дважды перекристаллизованной и синтезированной из диэтаноламина по методике [6]. И в том, и в другом случае скорость горения $u = 1,3 \cdot 10^{-2}$ см/с. Практически с такой же скоростью горят прессованные ($\rho = 1,65$) образцы. Следовательно, термическая обработка дины перед заливкой на скорость горения не влияет и причина расхождения в настоящее время остается не выясненной.

В работе [5] указывалось также на наличие конвективного перемешивания в расплавленном слое горячей дины, которое вызывается пузырьками газа, образующимися на границе раздела твердой фазы с расплавом (рис. 1, а). Подобное же перемешивание наблюдается и при горении образцов жидкой дины ($T_0 = 60^\circ \text{C}$). Структура поверхностного слоя в этом случае такая же, как и при горении твердых образцов. Первые пузырьки образуются впереди пенного слоя на расстоянии $\sim 0,05$ — $0,10$ см (рис. 1, б). Температурный профиль жидкофазной части в этом случае имеет пульсационный характер. Частота пульсаций при горении жидкой дины значительно больше, чем при горении твердых образцов (рис. 2, а, б). Опыты с жидкой диной доказывают, что возникновение конвективного перемешивания при горении твердых образцов обусловлено не только их пористостью, но и разложением самой дины.

Установленный факт конвективного перемешивания имеет важное значение для понимания и интерпретации экспериментальных данных, таких как критические явления (погасание или взрыв), пульсации тем-

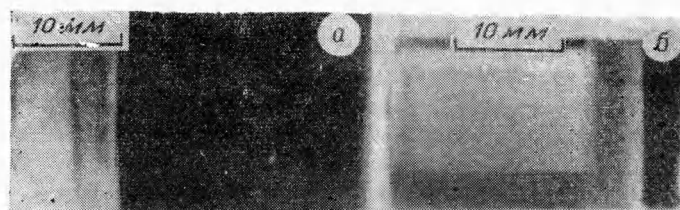


Рис. 1. Фотографии горячей твердой, $T_0=25^\circ\text{C}$ (а) и жидкой, $T_0=60^\circ\text{C}$ (б) дини.

пературы, расширение зон прогрева и реакционной в к-фазе и др. К сожалению, в настоящее время теоретические модели, учитывающие конвективную теплопередачу, еще не разработаны (см., например, обзор [8]). В то же время имеются данные, что такое перемешивание имеет место и при горении других ВВ (тетрил, гексоген, октоген, тэн) [9, 10].

Скорость горения дини, рассчитанная в [5] по формуле, выведенной в [11, 12] в предположении о кондуктивном механизме теплопередачи и ведущей зоне в к-фазе с учетом теплового потока из газовой фазы, оказалась равной $1 \cdot 10^{-2}$ см/с, что хорошо согласуется с экспериментом ($1,3 \cdot 10^{-2}$ см/с). Загущение расплавленной дини небольшим количеством нитроклетчатки (равномерное распределение нитроклетчатки и перхлорвинилового смолы в дине достигалось путем выпаривания совместного ацетонового раствора), содержание которой варьировалось от 0,5 до 5%, приводит к снижению скорости горения до $1 \cdot 10^{-2}$ см/с¹. Аналогичный эффект достигается и при введении в дину 0,5% перхлорвинилового смолы. Конечно, в силу приближенного характера расчетной формулы и некоторых теплофизических констант получившееся полное совпадение рассчитанной и экспериментальной скоростей горения, следует расценивать как случайное. Однако, очевидно, что уменьшение произошло за счет уменьшения конвективной составляющей в эффективном коэффициенте теплопроводности вследствие возросшей вязкости расплавленной дини. В полном соответствии с этим результатом изменился и характер температурного профиля. Пульсаций стало меньше, уменьшилась их амплитуда и они сместились в область более высоких температур (рис. 3, а, б).

Ввиду важной роли конденсированной фазы при горении дини, естественно было предположить, что наиболее эффективными в смысле воздействия на скорость горения будут те вещества, которые оказывают наибольшее влияние на скорость тепловыделения в конденсированной фазе. С целью проверки этой гипотезы были проведены сравнительные качественные опыты на импульсной калометрической установке в режиме монотонного нагрева [13]. Часть из полученных результатов представлена в таблице. Среди большого количества испытанных добавок (помимо указанных в таблице, были опробованы также PbCrO_4 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 , CuO) не оказалось таких, которые бы сильно (на порядок) изменяли скорость тепловыделения в к-фазе. Максимальное увеличение ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2) составляет всего $\sim 40\%$. В отсутствие теплового потока это могло бы привести к повышению скорости горения не более чем на 20%, как это можно видеть из формулы для скорости горения, приведенной в [5]. Поскольку тепловой поток из газовой фазы сравним с тепловыделением в к-фазе [5], то при введении изученных добавок не следовало ожидать увеличения скорости горения более чем на 10%.

Данные, приведенные в таблице и в [7], показывают, что никакой корреляции между воздействием добавки на скорость тепловыделения

¹ Значение линейной скорости не зависит от количества введенной нитроклетчатки.

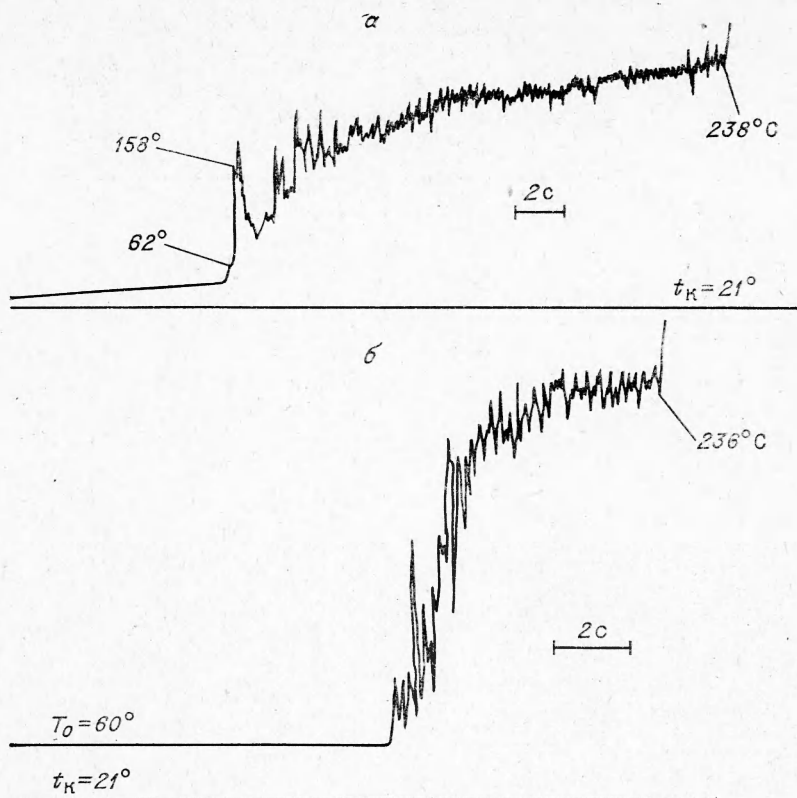


Рис. 2. Профили температуры при горении твердой (а) и жидкой (б) дины.

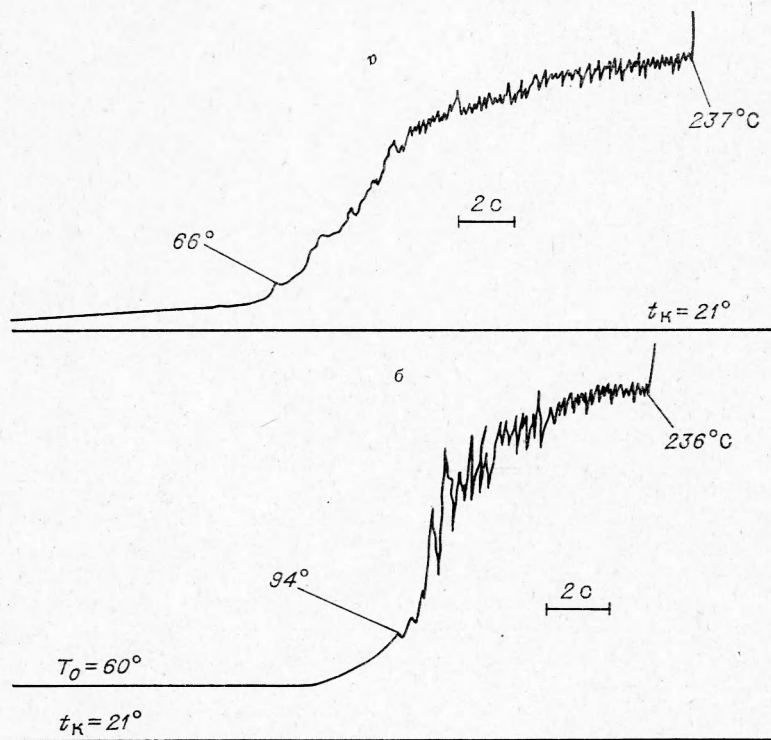


Рис. 3. Профили температуры при горении твердой (а) и жидкой (б) дины с добавкой 2% нитроцеллючатки.

Состав	u , мм/с	Z	q , $\frac{\text{кал}}{\text{г}\cdot\text{с}}$	Q , кал/г
Дина (Д)	0,13	1,00	115	120
Д+0,5% НК	0,10	0,77	—	—
Д+1,0% НК	0,10	0,77	—	—
Д+2,0% НК	0,10	0,77	—	—
Д+5,0% НК	0,10	0,77	—	—
Д+0,5% ПХВС	0,09	0,69	—	—
Д+3,0% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,38	2,9	165	170
Д+3,0% PbO_2	0,09	0,69	160	160
Д+2,6% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,51	3,9	120	130
Д+4,0% K_2CrO_4	0,38	2,9	—	—
Д+2,0% CrO_3	0,60	4,6	—	—
Д+1,55% C_2O_3	0,11	0,85	115	120
Д+6,0% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,34	2,7	—	—
Д+1,5% PbO +3,0% $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + +1,0% С	0,48	3,7	90	80
Д+1,5% PbO +3,0% $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,10	0,77	100	120
Д+1,5% PbO +1,0% С	0,16	1,2	105	120
Д+3,0% $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ +1,0% С	—	—	100	110
Д+1,5% PbO	0,12	0,92	110	110
Д+3,0% $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	—	—	110	115
Д+1,0% С	0,11	0,85	105	90
Д+1,5% PbS +3,0% $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ + +1,0% С	0,38	2,9	—	—
Д+2,0% АК+2,6% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,85	8,5	—	—
Д+0,5% ПХВС+2,6% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,63	7,0	—	—

Примечание. $Z = u_{\text{дог}} / u$, q — скорость тепловыделения в к-фазе, Q — тепловой эффект реакции в к-фазе.

в к-фазе и скорость горения нет. В случае PbO_2 (3%), например, скорость горения снижается до $9 \cdot 10^{-3}$ см/с, тогда как такие добавки как $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и тройная композиция ($\text{PbO} + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{C}$), не влияя на скорость к-фазного тепловыделения, в несколько раз увеличивают скорость горения. Визуальные наблюдения за развитием процесса горения при введении этих и других эффективных добавок подробно описаны в [7]. Здесь остановимся лишь на вопросе о том, что является активным началом в хромсодержащих добавках.

В [7] было высказано основанное на визуальных наблюдениях предположение, что катализатором является аморфная черная окись хрома. Однако в дальнейшем выяснилось, что это предположение неверно. Во-первых, аморфная окись хрома при повышенных температурах (400—500°С) переходит в кристаллическую зеленую модификацию [14], а раскаленные образования на поверхности имеют температуру не ниже 1000°С. Во-вторых, известно, что в нагретом состоянии (~900°С) кристаллическая окись хрома имеет темно-коричневый цвет [14]. (Такую окраску имеет осадок на стенках трубочек после сгорания образцов с добавками солей шестивалентного хрома [7].) Катализатором не может быть также какой-либо промежуточный окисел хрома. В пользу этого говорит такой факт: при горении образцов, в которых половина трубочки наполнена диной с добавкой, а вторая половина — чистой диной, раскаленные образования и вместе с ними быстрый режим горения

сохраняются до конца. Никакой из промежуточных окислов хрома при температуре калия существовать так долго не может. Самый устойчивый из них CrO_2 , по данным [15], разлагается уже при 420°C . Таким образом, катализатором скорости горения является кристаллическая окись хрома Cr_2O_3 . Отсутствие же каталитического эффекта при введении реактивной окиси хрома объясняется, по-видимому, отравлением ее поверхности адсорбированными веществами.

При поджигании образцов с хромсодержащими добавками одновременно с закипанием дины с поверхности начинается выпадение черного осадка. В случае бихромата аммония путем химического анализа был установлен его состав: он отвечает формуле $\text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot \text{NH}_3$. Однако, если для бихромата аммония можно было бы связать образование такого продукта с началом термического разложения (в работе [15] показано, что первой стадией при разложении $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ является образование при 240°C продукта, состав которого может быть выражен формулой $\text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot \text{NH}_3$, а температура поверхности горячей дины равна $235 \pm 10^\circ\text{C}$ [4, 5]), то температуры разложения бихромата и хромата калия лежат гораздо выше максимальной температуры, достигаемой в к-фазе дины. (Бихромат калия начинает разлагаться при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$, а хромат не разлагается вплоть до температуры плавления, равной 964°C .)

По-видимому, здесь имеют место окислительно-восстановительные реакции с участием солей 6-валентного хрома и продуктов разложения дины, в результате которых образуются гораздо менее термостойкие соединения хрома с промежуточной степенью окисления.

Уменьшение концентрации добавки приводит к увеличению расстояния, на котором осуществляется переход на быстрый режим горения. Однако связь между ними не описывается строго равенством постоянной величине их произведения. Несколько уменьшается и скорость горения. Возможно, это следствие потери катализатора в процессе горения за счет выноса газовым потоком. Стационарная концентрация окиси хрома на поверхности, определяющая скорость горения при быстром режиме, должна зависеть от концентрации вводимой добавки, а также от таких характеристик, как смачиваемость, поверхностное натяжение и вязкость расплава. Увеличение вязкости путем введения небольших количеств нитроклетчатки или перхлорвинилового смолы способствует лучшему удержанию катализатора у поверхности. В результате на поверхности горячей дины образуется сплошной раскаленный диск. Фронт становится плоским и горение принимает одномерный характер. Эффективность добавки в этих случаях выше, чем без полимеров (см. таблицу).

*Поступила в редакцию
12/XII 1973*

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966, стр. 110, 288, 300.
2. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967, стр. 174.
3. А. Д. Марголин. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
4. Э. И. Максимов, Ю. М. Максимов, В. Ф. Чуков. ФГВ, 1971, 7, 2.
5. В. В. Александров, А. В. Болдырева и др. ФГВ, 1973, 9, 1.
6. Е. И. Орлова. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. М., «Оборонгиз», 1960.
7. В. В. Александров, А. В. Болдырева и др. Докл. АН СССР, 1973, 210, 1.
8. A. G. Merzhanov. Combustion and Flame, 1969, 13, 4.
9. А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг. ФГВ, 1966, 2, 2.

