

УДК 662.352:662.311.11

Ю.С. Березин, В.А. Сизов, А.П. Денисюк*

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

* e-mail: denisap@muctr.ru

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД НИЗКОКАЛОРИЙНОГО ПОРОХА

Исследовано влияние фталата никеля-свинца в сочетании с сажей или с углеродными нанотрубками на горение и термический распад низкокалорийного пороха. Показано, что эта комбинированная добавка является высокоэффективным катализатором горения пороха в интервале давления 0,5 - 15 МПа, но не оказывает отрицательного влияния на его термическое разложение в изученном диапазоне температур (130-150°C). На основании этого полагается, что увеличение скорости горения пороха обусловлено влиянием катализатора на экзотермические реакции в зоне каркаса на поверхности горения, а не в конденсированной фазе.

Ключевые слова: низкокалорийный порошок, термический распад, скорость горения, катализ горения.

В работе [1] показано, что фталат никеля-свинца (ФНС) совместно с сажей существенно увеличивает скорость горения низкокалорийного пороха ($Q_{ж} = 2151$ кДж/кг), например при давлении 2 МПа более чем в 4 раза и снижает показатель ν в законе $U = \nu P$. Можно предположить, что такое увеличение скорости горения обусловлено не только за счет их действия на каркасе, но и частично за счет влияния добавок в к-фазе пороха, что в принципе может повлиять на химическую стойкость пороха. Поэтому для оценки возможности практического применения катализаторов необходимо было изучить их влияние на термическое разложение пороха. Кроме того, полученные результаты в определенной степени могут быть использованы для подтверждения или опровержения участия катализаторов в реакциях, происходящих в к-фазе при горении пороха.

Исследования проводили на низкокалорийном порохе (образец 1) состава 57% НЦ (12% N), 18% НГЦ, 16% ДНТ, 6% ДБФ, 2% централита и 1% индустриального масла. Расчетная теплота горения при постоянном объеме ($Q_{ж}$) 2518 кДж/кг.

Использовали ФНС с размером частиц ~ 3 мкм совместно с сажей УМ-76 ($S_{уд} = 76 \text{ м}^2/\text{г}$) (образец 2) или совместно с УНТ марки BayTubes C150P (число стен – 3-15, внешний диаметр 13-16 нм, внутренний диаметр 4 нм) (образец 3) которые, как и сажа, значительно увеличивает влияние ФНС на скорость горения [2]. В этом образце содержание ФНС и УНТ в порохе было увеличено для повышения поверхности контакта пороха с добавками, что могло усилить их влияние на распад пороха.

Катализаторы в сочетании с сажей или с углеродными нанотрубками (УНТ) вводились сверх 100% во влажную пороховую массу перед вальцеванием. Влияние катализаторов оценивали величиной $Z = U_k/U_0$, где U_k и U_0 – скорость горения образца с катализаторами и без него соответственно. Результаты экспериментов представлены на рис. 1, 2.

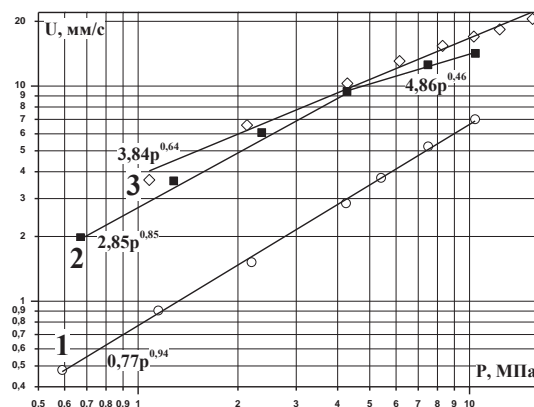


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления пороха К с катализаторами: 1 – без добавок; 2 - 3% ФНС + 1,5% УМ-76; 3 - 6% ФНС + 2% УНТ

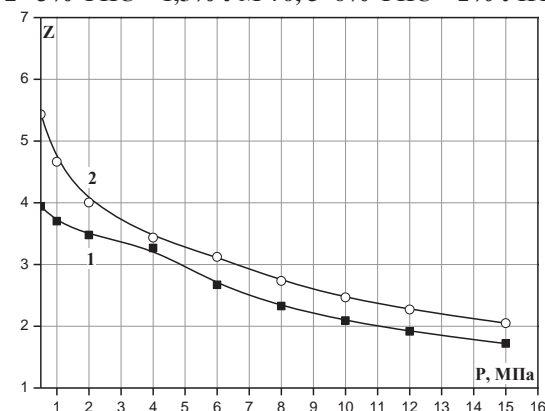


Рис. 2. Зависимость эффективности действия катализаторов от давления при горении низкокалорийного пороха: 1 - 3% ФНС + 1,5% УМ-76; 2 - 6% ФНС + 2% УНТ

Из рис.1 видно, что введение 3% ФНС в сочетании с 1,5% сажи УМ-76 приводит к увеличению скорости горения пороха. При этом величина Z падает с ростом давления: так, при давлении 0,5 и 1,2 МПа значение Z равно 4 и ~ 2 соответственно. Увеличение количества катализатора в 2 раза и замена сажи УМ-76 на УНТ привело к росту скорости горения: при давлении 0,5

МПа $Z=5,5$ и при давлении 2 МПа $Z = 2,2$. В результате этого для образцов с катализаторами значительно уменьшилась величина v (рис. 1). Термическое разложение пороха проводили в стеклянных компенсационных манометрах Бурдона для первых двух образцов при температурах 130, 140 и 1500 С, а для третьего - только при 1500 С. Кинетику распада образцов определяли по измерению давления в реакционном сосуде, которое затем пересчитывали в количество газообразных продуктов, приведенных к нормальным условиям,

отнесенных к 1 г образца ($V, \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$). Отметим, что газовыделение из образцов пороха после выделения H_2O и паров пластификатора происходит за счет разложения нитроэфиров - НГЦ и НЦ. Действительно, упругость паров ДБФ при температурах опытов составляет 0,7 до 1,26 мм.рт.ст. (расчет проводили по формуле $\lg P = 11,75 - \frac{4871}{T}$ [3]). Упругость паров ДНТ при 100 и 1500С равна 0,62 и 6,38 мм.рт.ст.

соответственно ($\lg P = 8,32 - \frac{3191}{T}$ [4]). Но этот пластификатор энергетически связан с НЦ, поэтому его упругость паров будет значительно меньше. Константа скорости распада ДНТ, рассчитанная по уравнению $K = 1013,35 \exp(-205400/RT)$ [5], на 12 порядков ниже, чем для НЦ и НГЦ.

Из рис. 3 видно, что разложение исходного образца при исследованных температурах происходит с небольшим ускорением. Для образцов с добавками это наблюдается при температурах 130 и 1400С. Поэтому вычисляли скорость разложения (w) при различной степени распада, оцениваемой по количеству выделившихся газообразных продуктов:

при 10, 50, 100 $\text{см}^3/\text{г}$. Объем выделившихся газов приводили к нормальным условиям.

Скорость распада (w) определяли дифференцированием кривой $V(t)$, аппроксимируемой уравнением $V=at^2+bt+c$.

Из таблицы 1 видно, что распад образца без добавок идет с небольшим ускорением, величина которого уменьшается с ростом температуры, как это наблюдается для НЦ [6]. Для образцов с добавками ускорение при 130 и 1400С еще меньше, а при 1500С практически не наблюдается. В результате этого скорость распада образцов с добавками становится несколько (до 20%) меньше, чем образца без них. Это может быть связано с сорбцией газообразных продуктов на саже и УНТ.

Таким образом, полученные результаты показали, что высокоэффективный комбинированный катализатор горения низкокалорийного пороха, состоящий из фталата никеля-свинца в сочетании с сажей или нанотрубками, не оказывает отрицательного влияния на термический распад пороха до значительной степени разложения. Следовательно, увеличение скорости горения пороха катализаторами не связано с их влиянием на термическое разложение пороха в области пониженной температуры, в которой изучается распад применительно к оценке химической стойкости порохов.

Эти результаты подтверждают высказанное ранее положение о том, что увеличение скорости горения пороха обусловлено влиянием катализатора на экзотермические реакции в зоне каркаса на поверхности горения, а не в конденсированной фазе.

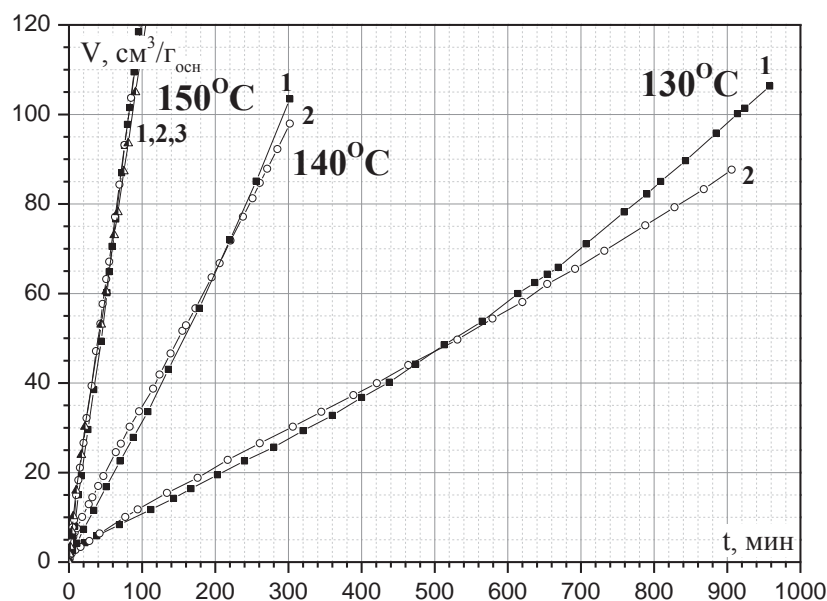


Рис. 3. Влияние катализаторов на термическое разложение пороха К при различных температурах: 1 - без добавок; 2 - 3%ФНС +1,5%УМ-76; 3 - 6%ФНС + 2%УНТ

Таблица 1. Параметры распада порохов при различных температурах

Катализатор	Температура, °С	Скорость разложения, см ³ /г*мин		V, см ³ /Г _{осн}	w _i /w _{нач}	W _{икат} /W _{ибез}
		w ₀	w ₁			
Без добавок	130	w ₀	0,069	10	1	-
		w ₁	0,11	50	1,61	-
		w ₂	0,15	100	2,15	-
	140	w ₀	0,28	10	1	-
		w ₁	0,34	50	1,20	-
		w ₂	0,39	100	1,41	-
	150	w ₀	1,14	10	1	-
		w ₁	1,23	50	1,08	-
		w ₂	1,34	100	1,18	-
3% ФНС + 1,5% УМ-76	130	w ₀	0,077	10	1	1,12
		w ₁	0,093	50	1,21	0,84
		w ₂	0,11	100	1,43	0,75
	140	w ₀	0,29	10	1	1,03
		w ₁	0,31	50	1,06	0,91
		w ₂	0,33	100	1,12	0,82
	150	w ₀	1,16	10	1	1,01
		w ₁	1,16	50	1	0,94
		w ₂	1,16	100	1	0,86
6% ФНС + 2% УНТ	150	w ₀	1,07	10	1	0,94
		w ₁	1,07	50	1	0,87
		w ₂	1,07	100	1	0,80

Березин Юрий Сергеевич, студент 5 курса инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Сизов Владимир Александрович, аспирант, ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Денисюк Анатолий Петрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Сизов В.А., Демидова Л.А., Денисюк А.П. Механизм влияния катализаторов при горении низкокалорийного пороха// Успехи в химии и химической технологии – 2015 – Т.ХХIX. - №8. – С. 16-20.
2. Киричко В.А., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха// Статья в этом сборнике Тиниус К. Пластификаторы. - М.: Химия, 1964. - 915с.
3. Збарский В.Л., Жилин В.Ф. Толуол и его нитропроизводные. - М.: Эдиториал УРСС, 2000. - 272 с.
4. Е Зо Тве. Закономерности и механизм горения композиций на основе нитроцеллюлозы: дис. канд. докт. хим. наук - М, 2015. - С.75.
5. Лурье Б.А., Светлов Б.С. О способности нитроцеллюлозсы к самоускоряющемуся разложению//Теория взрывчатых веществ - 1967. - №53. - С. 36-40

*Berezin Yury Sergeevich, Sizov Vladimir Aleksandrovich, Denisjuk Anatoliy Petrovich**,

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: denisap@muctr.ru

CATALYST INFLUENCE ON THE THERMAL DECOMPOSITION OF LOW-CALORIE PROPELLANT

Abstract

Influence of nickel-lead phthalate (NLP) in combination with soot and carbon nanotubes on the combustion and thermal decomposition of low-calorie propellant was investigated. This combination is a highly effective catalyst for the combustion of propellant in the pressure range of 0,5 - 15 MPa, but has no negative effect on its thermal decomposition. On this basis it is believed that the increase in the rate of combustion of propellant is due to the influence of a catalyst on an exothermic reaction in the area of the carbon frame on the surface of combustion, and not in the condensed phase.

Key words: thermal decomposition, catalysis, burning rate, low-calorie propellant, carbon nanotubes.