

УДК 662.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ КАЛИЙМЕДНОЙ СОЛИ ЭТИЛЕНДИНИТРАМИНА И СОСТАВОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ

С.Г. Ильясов¹, Д.С. Ильясов¹, И.В. Казанцев¹, А.А. Аверин², М.В. Шатный²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

² ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по созданию и исследованию энергетических конденсированных систем для газогенерирующих составов с высокой скоростью горения на основе калиймедной соли этилендинитрамина. Проведены термодинамические расчеты взрывчатых характеристик для состава, содержащего калиймедную соль этилендинитрамина, нитрат калия и мелкодисперсный алюминий, изучены физико-химические и взрывчатые свойства калиймедной соли этилендинитрамина и ее составов.

Ключевые слова: скорость горения, калиймедная соль этилендинитрамина, давление, температура, плотность, регрессивное горение.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка зарядов твердого топлива с высокой скоростью горения является актуальной задачей настоящего времени. Ранее нами сообщалось о разработке газогенерирующих составах с высокой скоростью горения на основе аммониевой соли нитромочевина и дикалиевой соли динитромочевина [1]. Были проведены стендовые испытания и полевые испытания этих веществ как компонентов быстрогорящих составов при отколе мраморных блоков от природного массива с положительным эффектом [2]. Кроме того, эти вещества проявили себя с положительной стороны при разрушении мелкогабаритных камней, как безосколочные ВВ. Однако эти вещества не подлежат длительному хранению из-за их химической нестойкости. В связи с этим, были проведены работы по поиску веществ, имеющих с одной стороны высокую скорость горения и удовлетворительную термическую стойкость, обеспечивающую длительное хранение вещества. В настоящее время информация по подобным разработкам, как в России, так и за рубежом отсутствует.

Ближайшим аналогом динитромочевина в ряду α, ω -динитраминов по количеству нитраминных групп, углероду и их структурному расположению является метилендинитрамин (МЕДИНА), и этилендинитрамин (ЭДНА).

В связи с этим предполагалось, что эти соединения также должны проявлять свойства

катализаторов скорости горения твердого топлива, как и соли динитромочевина.

МЕДИНА является нестойким соединением, и вследствие этого, данное соединение в дальнейшем не рассматривалось как объект исследований.

Соли ЭДНА являются устойчивыми соединениями, при этом было отмечено, что добавка этой соли в топливо увеличивает скорость горения в 1,3 раза [3].

Теоретические расчеты проведены эмпирическим методом по программе [4], усовершенствованной и предназначенной для работы на ПЭВМ. В качестве базы данных для термодинамических функций продуктов разложения в программе используется база данных «ИВТАНТЕРМО», пополненная значениями из других источников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Методика приготовления и смешения компонентов состава $KCuЭДНА/НК/Al$.

1.1 Предварительная подготовка компонентов.

Все компоненты данного состава предварительно были высушены в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 6 ч, затем были измельчены, путем перетирания в агатовой ступке и просеяны через сито 0,16 (размер ячейки 160 мкм).

1.2 Смешение компонентов.

На лист бумаги помещали навески ни-

трата калия и алюминия, и производили тщательное перемешивание фторопластовым шпателем в течение 10-15 мин до достижения однородности. К полученной смеси присыпали калий-медную соль этилендинитрамина и производили перемешивание, также как и в первом случае, фторопластовым шпателем в течение 10-15 мин до достижения однородности смеси.

1.3 Методика приготовления состава КСuЭДНА/НК/Al/уретан (Примечание: Al – АСД-6).

В стакан (100 мл) помещали ацетон и навеску уретана, к полученному раствору присыпали приготовленную ранее сухую смесь КСuЭДНА/НК/АСД-6 и производили перемешивание данной смеси в вытяжном шкафу до удаления ацетона. Для полного удаления ацетона смесь вакуумировали в течение 12 ч в вакуум-эксикаторе над осушителем P_2O_5 .

1.4 Определение скорости горения заряда проводили по двум методикам – это, с бронировкой и без бронировки.

1.4.1 Определение скорости горения образца КСuЭДНА/НК/АСД-6 с бронировкой заряда проводили в манометрической камере замкнутого объема. Объем камеры около 250 см³. Отпрессовано 5 шашек, масса навески для каждой шашки составила 3 г. Усилие прессования 1500 кг/см². Боковая поверхность матрицы протиралась парафином. Комплект состоит из пяти шашек общей длиной 75,1 мм, диаметром заряда 12,1 мм. Общая масса шашек составила 15,8 г. Плотность (средняя) 1,83 г/см³. В качестве оболочки использовался текстолитовый стакан. В текстолите просверлено глухое отверстие диаметром 12,2 мм (зазор 0,1 мм). Заряд (по боковой поверхности) был вклеен в текстолит (клей 88). Иницирование осуществлялось порошком «Сокол», массой 2 г. Вид снаряженного образца перед испытанием представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Вид снаряженного образца перед испытанием

1.4.2 Определение скорости горения образца КСuЭДНА/НК/АСД-6 без бронировки проводили в манометрической камере замкнутого объема (объем камеры ~ 250 см³). Представленный образец КСuЭДНА/НК/АСД-6 был отпрессован, с усилием прессования 1000 кгс/см². Образец имеет длину - 23,1 мм, диаметр 20,1 мм и массу 13,0 г. Бронировка заряда отсутствует. Иницирование – нихромовая спираль + порох (ДРП) массой 4 г. Порох насыпан по боковой поверхности, на торцах заряда пороха нет. Снаряженный образец представлен на рисунке 2.



Рисунок 2 – Общий вид образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объекта исследований были использованы соли этилендинитрамина, это - калиевая соль этилендинитрамина и калий-медная соль этилендинитрамина. Свойства солей ЭДНА приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что представленные соли имеют высокую температуру разложения, вследствие этого относятся к термостойким ВВ.

Исследования термической стойкости $K_2[Cu(O_2NNCH_2CH_2NNO_2)_2]$ методом ДСК показали, что соль является термостойким веществом. В условиях линейного нагрева температура начала интенсивного разложения 210÷220°С. Потеря массы образца наблюдается порядка 45 % в температурном интервале 210÷300°С. Окончательная стадия разложения образца сопровождается интенсивным экзотермическим эффектом в области 320÷325°С.

Термическая стойкость дикалиевой соли этилендинитрамина также находится на очень высоком уровне.

Таблица 1 – Свойства солей ЭДНА

№	Наименование	Цвет	Плотность, г/см ³	Тразл, °С	Чувствительность к удару				
					Ч.В., %, 10 кг/250 мм		Н.П., мм. Прибор 2		трению, Н.П., 0 %, кг/см ²
					П.1	П.2	10 кг	2 кг	
1	K ₂ Cu(ЭДНА) ₂	зеленый	2,09	323	32	70	30	200	600
2	K ₂ (ЭДНА)	б/цв	1,90	355	20	-	-	-	-

Примечание: Т - температура; Ч.В. - частота взрывов; Н.П. - нижний предел, мм; П.1 - прибор № 1; П.2 - прибор № 2.

В условиях линейного нагрева температура начала интенсивного разложения 325÷330°С. Потеря массы образца наблюдается порядка 77 % в температурном интервале 325-360°С. Окончательная стадия разложения образца сопровождается интенсивным экзотермическим эффектом в области 340÷354°С.

Оценка воспламеняемости образцов на основе солей этилендинитрамина показала, что дикалиевая соль ЭДНА не воспламеняется от бездымного пороха и баллиститного пороха. Проведенными исследованиями не удалось определить границу аномального горения. Соль K₂Cu(ЭДНА)₂ воспламеняется только от баллиститного пороха. Для дальнейших испытаний из представленных солей была выбрана калиймедная соль этилендинитрамина (KCuЭДНА), т.к. это соединение совмещается

с основными компонентами порохов и твердого топлива, и находит применение в качестве катализатора скорости горения для снижения показателя ν в уравнении реакции зависимости скорости горения от давления [3,5]. Однако, соль имеет низкий коэффициент избытка окислительных элементов ($\alpha_{\text{оо}}=0,593$), кислородный баланс равен - 21,9 % (таблица 2).

В связи с этим в состав был дополнительно введен окислитель, нитрат калия (НК), в расчете на кислородный баланс -5 % и +5 %. Порошок алюминия (АСД-6) был введен для создания высокой температуры горения композиции. Содержание его колебалось от 5 % до 15 %.

Расчет композиции показал, что на 41 % KCuЭДНА и 15 % Al должно приходиться 44 % KNO₃(таблица 3).

Таблица 2 – Химические формулы, энтальпии образования, плотности и коэффициенты избытка окисляющих элементов компонентов СТТ

Характеристика	KCuЭДНА		Нитрат калия	Алюминий
	$\text{Cu} - (\text{N} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{---} \end{array} \text{K})_2$		KNO ₃	Al
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/кг	-259,4		-4885,2	0
ρ , кг/м ³	2090		2110	2700
$\alpha_{\text{оо}}$	0,593		6,000	0

Примечание: $\Delta H_{\text{обр}}$ – энтальпия образования вещества, ρ – плотность вещества, $\alpha_{\text{оо}}$ – коэффициент избытка окислительных элементов,

Таблица 3 – Значения основных термодинамических характеристик продуктов сгорания состава KCuЭДНА (41%) + KNO₃ (44%) + Al (15%)

Характеристика	Значение характеристики		
1	2		
$\alpha(\text{KCuЭДНА}), \%$	41		
$\alpha(\text{KNO}_3), \%$	44		
$\alpha_{\text{Al}}, \%$	15		
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/кг	-2255,9		
ρ , кг/м ³	2178		
$\alpha_{\text{оо}}$	0,887		
P_k , МПа	1,961	3,923	7,845
T_k , К	3343	3499	3639
n_k , моль/кг	19,030	18,001	17,124

Продолжение Таблицы 3			
R_k , кДж/кг·К	158,240	149,680	142,387
Z_k	0,361	0,414	0,458
C_{ppk}^* , кДж/кг·К	4,509	3,908	3,218
C_{pzk}^* , кДж/кг·К	1,329	1,349	1,365
K_{zk}	1,135	1,125	1,116
Q_p , кДж/кг	6711		

Примечание: α – процентное содержание компонентов в составе, $\Delta H_{обр}$ – энтальпия образования состава, ρ – плотность состава, P_k – давление в камере, T_k – температура продуктов сгорания в камере, n_k – общее число молей газообразных продуктов сгорания в камере, R_k – универсальная газовая постоянная в камере, Z_k – массовая доля конденсированных продуктов разложения в камере, C_{ppk}^* – равновесная теплоемкость продуктов сгорания при постоянном давлении в камере, C_{pzk}^* – «замороженная» теплоемкость продуктов сгорания при постоянном давлении в камере, K_{zk} – «замороженный» показатель адиабаты в камере, Q_p – теплота сгорания при постоянном давлении

Из расчетных данных, приведенных в таблице 3, видно, что при давлении в камере сгорания $P_k = 1,961$ МПа (20 кгс/см^2) ÷ $7,845$ МПа (80 кгс/см^2) температура продуктов сгорания $T_k = 3343 \div 3639$ К, общее число молей газообразных продуктов $n_k = 19,030 \div 17,124$ моль/кг. Теплота сгорания твердого топлива при постоянном давлении $Q_p = 6711$ кДж/кг.

Газовыделение для состава КСuЭДНА(41%)/KNO₃(44%)/Al(15%) определенное в условиях АУКС при 80°С за 7 ч составляет $0,00 \text{ см}^3/\text{г}$. Аналогичный результат по термостойкости имеет состав КСuЭДНА(45,8%)/KNO₃(49,2%)/Al(5%).

Приготовленные составы были исследованы на чувствительность к механическим воздействиям (таблица 4). Из таблицы 4 видно, что составы на основе калиймедной соли этилендинитрамина обладают меньшей чувствительностью к удару и трению, чем индивидуальная соль (таблица 1).

Следует отметить, что введение уретана в состав КСuЭДНА(45,8%)/KNO₃(49,2%)/Al(5%) сверх 100 %, также снижает чувствительность к удару и трению по нижнему пределу (таблица 4).

Таблица 4 – Чувствительность составов к механическим воздействиям

№	Наименование	Чувствительность к				
		удару				трению, Н.П., 0 %, кг/см ²
		Ч.В., %, 250 мм Прибор 2		Н.П., мм. Прибор 2		
		10 кг	2 кг	10 кг	2 кг	
1	КСuЭДНА(45,8%)/KNO ₃ (49,2%)/Al(5%)	96	40	<50	100	1400
2	КСuЭДНА(45,8%)/KNO ₃ (49,2%)/Al(5%)/ уретан(5 % сверх 100%)	100	40	<50	300	1600

Примечание: Ч.В. - частость взрывов; Н.П. - нижний предел, мм; П.2 - прибор № 2; .

На рисунке 3 представлена диаграмма горения (изменение dP/dt) образца состава КСuЭДНА(41%)/KNO₃(44%)/Al(15%) с бронировкой. Данный вид горения представляет со-

бой торцевое послыльное горение. Расчет показывает, что скорость горения образца (75,1 мм) составляет 3000 мм/с (время горения образца 0,025 с) в интервале давлений $5 \div 35$ МПа.

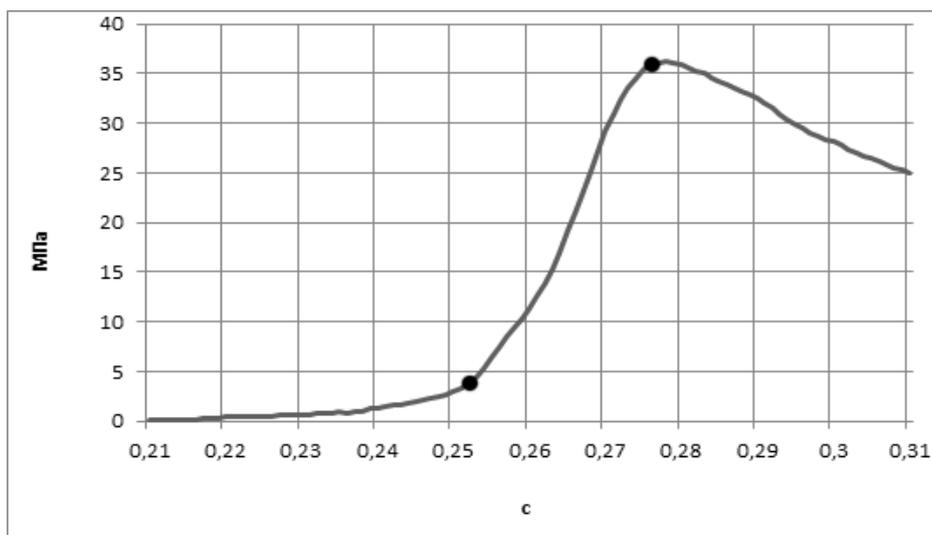


Рисунок 3 – Диаграмма горения (изменение dP/dt) опыт 1

На рисунке 4 представлена оболочка заряда после испытания. Видно, что оболочка сохранила свою целостность, взрывного горения не зафиксировано.



Рисунок 4 – Оболочка заряда после испытания

На рисунке 5 представлены диаграммы горения (изменение dP/dt и dT/dt в камере) образца состава KCuЭДНА(45,8%)/KNO₃(49,2%)/Al(5%) без бронировки. Зажигание шашки с боковой поверхности без торца представляет собой регрессивное горение, так как происходит уменьшение поверхности горения, что подтверждается характером кривых представленных на диаграммах рисунка 5. Расчет скорости горения образца усложняется, так как она постоянно должна уменьшаться. По этому принято считать среднюю скорость при среднем давлении, что представлено в таблице 5.

Из таблицы 5 видно, что данный метод очень точно определяет скорость горения образцов, так в опытах 1 и 2 погрешность опреде-

ления результатов равна в абсолютном 0,6 мм/с, что составляет 0,4 % относительной ошибки. Увеличение содержания АСД-6 с 5 % до 15 % повышает скорость горения до 342 мм/с.

Факт повышения скорости горения от увеличения количества АСД-6 интересен, но не объясним на данный момент времени, требуются дополнительные испытания.

Также необъяснимо повышение скорости горения при введении в состав уретана.

Так в опыте 4 скорость горения повышается до 344,1 мм/с соответственно.

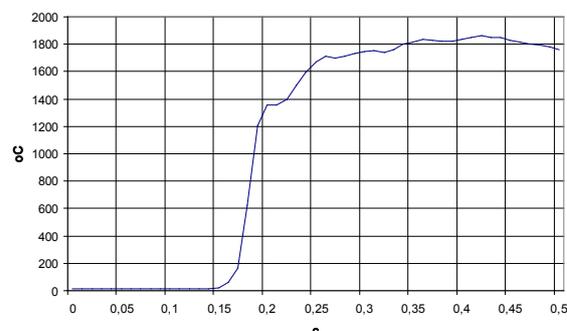
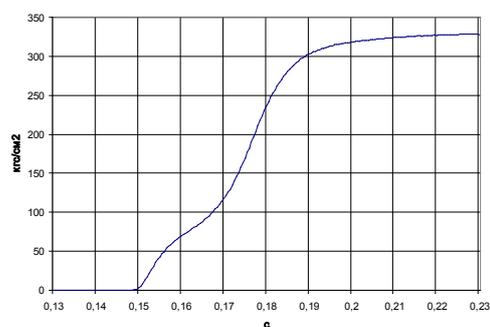


Рисунок 5 – Диаграммы горения образца (изменение dP/dt и dT/dt в камере)

Таблица № 4 – Сводная таблица результатов испытаний при регрессивном горении

№ п/п	Образец	Ip, кгс/см ² *с	Pcp, кгс/см ²	t, с	l, мм	d, мм	u, мм/с	Примечание
1	КСуЭДНА(45,8%)/KNO ₃ (49,2%)/Al(5%) m = 13 г ρ = 1,6248 г/см ³	18,36	255,7	0,071802	23,1	20,1	140	Прессованный небронированный цилиндрический образец. Порох насыпан по боковой поверхности
2	КСуЭДНА(45,8%)/KNO ₃ (49,2%)/Al(5%) m = 12,8 г ρ = 1,628 г/см ³	14,97	210,5	0,071103	22,7	20,1	140,6	То же
3	КСуЭДНА(45,8%)/KNO ₃ (49,2%)/Al(5%) m = 22,2 г ρ = 1,69 г/см ³	15,1	513,7	0,029383	41,3	20,1	342	То же
4	КСуЭДНА(45,8%)/KNO ₃ (49,2%)/Al(5%)/уретан(5 % сверх 100%) m = 16,3 г ρ = 1,76 г/см ³	5,16	176,8	0,029208	29,2	20,1	344,1	То же
Примечание: Ip – площадь под кривой давления; Pcp – среднее интегральное давление в камере Pcp = Ip/t; t – время горения образца; l – длина образца; d – диаметр образца; u – скорость горения образца; Al – АСД-6								

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что заряд КСуЭДНА(45,8%)/KNO₃(49,2%)/Al(5%) при торцевом горении обладает скоростью горения 3000 мм/с, а при регрессивном горении – 342 мм/с.

Показано, что уменьшение количества АСД-6 с 15 % до 5 % понижает скорость горения заряда до 140 мм/с (регрессивное горение).

Введение в состав уретана до 5 % (сверх 100%) повышает скорость горения до 344 мм/с при регрессивном горении.

Термодинамическими расчетами показано, что быстрогорящий состав КСуЭДНА/НК/АСД-6 = 41/44/15 имеет при давлении в камере сгорания Pк = 1,961 МПа (20 кгс/см²) ÷ 7,845 МПа (80 кгс/см²) температуру продуктов сгорания Tk = 3343÷3639 К, общее число молей газообразных продуктов nк = 19,030÷17,124 моль/кг. Теплота сгорания твердого топлива при постоянном давлении Qp = 6711 кДж/кг (1604 ккал/кг).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сакович Г.В., Ильясов С.Г., Казанцев И.В., Ильясов Д.С., Аверин А.А., Шатный М.В. Исследование и разработка компонентов газогенерирующих составов на основе нитропроизводных мочевины //

Ползуновский вестник. – № 4-1. – 2010. – С. 47–52.

2. Сакович Г.В., Ильясов С.Г., Казанцев И.В., Ильясов Д.С., Аверин А.А. Исследование процессов горения аммониевой соли нитромочевины в условиях стендовых испытаний // Ползуновский вестник. – № 4-1. – 2010. – С. 56–62.

3. Попенко Е.М., Мамашев Р.Г., Сергиенко А.В., Ильясов С.Г. Исследование влияния медно-кальевой соли этилендинитрамина на характеристики горения двухосновных ракетных топлив, содержащих нитрозо- и нитрамин// Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции. Казань. – 2004. – С. 536–541.

4. Сакович Г.В., Шатный М.В., и др. Программа определения термодинамических и теплофизических характеристик продуктов разложения на ЭВМ. Бийск. – 1982. Инв. № 1095 – О. С. 31.

5. Сакович Г.В., Ильясов С.Г., Казанцев И.В., Ильясов Д.С., Аверин А.А. Исследование процессов горения веществ на основе производных нитромочевины // Ползуновский вестник. – № 4-1. – 2010. – С. 52–56.

Ильясов Сергей Гаврилович, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, доктор химических наук, доцент Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ilysov@ipcet.ru, ул. Социалисти-

ческая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел.(факс) (3854) 305937.

Ильясов Дмитрий Сергеевич, младший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), il.dmitriy.scientist@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 301980.

Казанцев Игорь Владимирович, научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем

химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), nitroigor@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел (3854) 30-19-80.

Аверин Артем Александрович, начальник бригады оис-4 ОАО «ФНПЦ «Алтай», arawia@mail.ru, (3854) 301774, 659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1.

Шатный Михаил Васильевич, начальник лаборатории 105 ОАО «ФНПЦ «Алтай», post@frpc.secna.ru, (3854) 301832, 659322, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1.

УДК 622.235

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭМУЛЬСИОННЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ЛУЧШИХ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ

Е.А. Петров, А.А. Казаков, П.Г. Тамбиев, А.Е. Франк

Приведены сравнительные результаты исследований по эмульгирующей способности эмульгаторов марок РЭМ-2 (Россия), СПАН-80 (Китай), П (Казахстан). Оценивались микро-структура, электроемкость, жизнеспособность, термическая стабильность эмульсионных матриц. Лучшие результаты получены на эмульгаторе РЭМ-2.

Ключевые слова: эмульсионная матрица, ВВ, эмульгатор, электроемкость, жизнеспособность, микроструктура, термическая стабильность, эмульгирующая способность.

Эмульсионные промышленные ВВ прочно вошли в практику взрывных работ во всех горнодобывающих странах и с успехом используются уже более 25 лет [1,2,3]. Эмульсионная структура с наноразмерной пленкой горючего на высокодисперсных частицах насыщенного раствора окислителя обеспечивает ВВ высокие взрывчатые и водостойчивые характеристики, низкую чувствительность к механическим и тепловым воздействиям. При этом взрывчатые и физико-механические характеристики эмульсионных матриц (ЭМ) во многом определяются составом эмульгатора, применяемого при их производстве.

В данной работе исследовались физико-механические характеристики ЭМ типа «порэмит», полученных на лучших эмульгаторах производства России, Казахстана, Китая. Применялись эмульгаторы следующих марок:

– полимерный марки РЭМ-2, ТУ 7511903-631-93 (Россия);

– пигментный марки «П» СТ ТОО 38441379-01-2006 (Казахстан);

– полимерный марки СПАН-80 (Китай).

Оценивались следующие физико-механические характеристики ЭМ:

- микроструктура – методом оптической микроскопии при увеличении в 400 раз;
- электроемкость – по методике ГосНИИ «Кристалл» при комнатной температуре [4];
- жизнеспособность – по изменению электроемкости при комнатной температуре после циклических нагружений «тепло - холод» [4];
- термическая стабильность – методом дифференциального термогравиметрического анализа на термоанализаторе

DTG-60 фирмы «SHUMADZU». Эмульсионные матрицы готовились в лабораторном смесителе при температуре 80 °С с применением двухъярусной мешалки турбинного типа. Скорость вращения 3000 об/мин. Составы ЭМ и результаты исследований по электроемкости приведены в табл.1 Маркировка составов приведена в соответствии с маркой применяемого эмульгатора.