

2001年5月~6月,应北京理工大学的邀请,俄罗斯莫斯科国立俄罗斯门捷列也夫化工大学代表团和圣彼得堡工学院代表团访问了北京理工大学,三个大学间互相签订了正式的校际合作协议。俄罗斯化工大学副校长维克托·日林教授做了俄国高等化工教育进展、亚历山大·马洛柯夫做了化工企业危险性分析、阿那托里·杰尼休克做了活性添加剂对双基推进剂燃烧性能的影响、圣彼得堡工学院副院长伊果立·采林斯基做了叠氮唑衍生物合成及其性质、达尼洛·捷米亚年科做了烟火器材在化工自动化中作用的报告。这些报告都反映了他们在这些领域的最新进展。为此,金韶华等人整理了几篇与含能材料有关的报告予以发表,以供广大读者参考。本文根据俄国火箭技术与炮兵科学院院士阿那托里·杰尼休克教授在北京理工大学讲学资料整理。

文章编号: 1006-9941(2002)02-0091-04

## 活性添加剂对双基推进剂燃烧催化作用的影响

金韶华, 王 申, 松全才

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

**摘要:** 加入活性添加剂可明显改变推进剂的某些性质,以满足推进剂的多用途发展需要。硝酸钾是推进剂、灭火剂的常用组分。对双基推进剂的燃烧研究表明,硝酸钾的存在使推进剂的燃烧催化作用降低。硝酸钾含量越高,催化剂作用越弱。硝酸胺(RDX、HMX)对推进剂的能量性质和催化作用都有积极作用。由催化剂作用原理分析,在双基推进剂燃烧表面上空有一个自由碳微粒组成的空间,这种碳粒形成一个雾状“骨架”,而催化剂的粒子由凝聚相排出后,会被该骨架截留,在该空间内充分发挥其对气相反应的催化作用。加入硝酸胺后,由于RDX、HMX本身均是负氧平衡,可以促进凝聚相表面形成碳骨架。硝酸钾作为正氧平衡的添加剂,可使凝聚相表面上的碳骨架减弱,甚至消失,催化剂失去了能停留在表面上空的载体。因此活性添加剂的氧平衡性质不同,其对双基推进剂燃烧的催化作用不同。

**关键词:** 活性添加剂; 燃烧催化; 黑索今(RDX); 奥克托今(HMX); 硝酸钾(KNO<sub>3</sub>); 双基推进剂

**中图分类号:** V512

**文献标识码:** A

### 1 硝酸钾对双基推进剂燃烧的影响

从推进剂的发展趋势看,加入活性添加剂(例如硝酸铵、硝酸胺)可明显改变推进剂的某些性质,以满足推进剂的多用途发展需要。例如硝酸钾,作为氧化剂是磁流体发电机所需用的等离子体推进剂的重要组成部分,在活性灭火剂的燃烧反应中可作为自由基捕获剂,提高灭火剂效能,还可部分替代复合推进剂中的高氯酸钾以改进推进剂的环保效能;又如硝酸胺(RDX、HMX)常作为“高能”组分加到推进剂中以改善其能量、比冲,提高推进剂的综合性能。但是,由于这些活性添加剂的热分解、燃烧性能各异,加入到推进剂中以

后,将不同程度地影响推进剂的燃烧性能,如燃速、压力指数( $n$ )、以及在凝聚相、气相反应区的反应过程、催化剂效应等等。

在较低压力下,少量硝酸钾对几种不同双基推进剂燃速的影响基本相同,且和燃烧温度没有关系。当硝酸钾含量加大到20%~30%时,燃速稍有增大(大约增加10%),而后则快速下降。而在压力为2~4 MPa范围内,可使 $n$ 值下降,对苏联标准火药(H)来讲, $n$ 值可由0.67下降到0.42。当压力高于4 MPa时,则使推进剂的 $n$ 加大,由0.7变为0.8~1.0。

推进剂燃速基本上取决于凝聚相反应区在600~800 K范围内的热释放量和由该反应区向其邻近的推进剂表面反应区的热传递量。加入硝酸钾后,对于凝聚相反应区讲,硝酸钾是吸热体,它于609 K时吸热熔化,伴随部分分解。但是,硝酸钾热分解释放出的氧却又进入到表面上空反应,与其它成分的热分解中

收稿日期: 2002-01-07; 修回日期: 2002-03-15

作者简介: 金韶华(1965-),女,副教授,从事含能材料的化学物理研究。

间产物互相作用,释放了更多能量,加强了向凝聚相反应区的热传递。当硝酸钾含量为 20% ~ 30% 时,这种附加的传热超过了硝酸钾作为吸热体的作用,使含硝酸钾的燃速超过了不含硝酸钾的参比火药的燃速,当硝酸钾含量超过 40% ~ 50% 时,由凝聚相反应提供的附加热增值不能抵消硝酸钾作为吸热体的吸热作用,这时,含硝酸钾火药的燃速将低于不含硝酸钾的参比火药的燃速。

值得注意的是,对于含有硝酸钾的硝化甘油来讲,铝粉(平均尺寸约为 6  $\mu\text{m}$ )对燃速有明显影响,当铝含量为 18% 时,在 4 MPa 压力下,燃速几乎是不含硝酸钾的 4.5 倍,同时压力指数也下降到 0.4(压力为 3.5 ~ 10 MPa);而对于不含硝酸钾的硝化甘油讲,燃速增长 0% ~ 20%。铝粉对含硝酸钾的硝化甘油燃速的影响是因为硝酸钾的存在可向凝聚相表面上空提供较多的氧化性气体,使该空间内金属铝的扩散性燃烧进行更完全。

对硝酸钾含量较高的推进剂来讲,尤其是在较低压力时,碳黑可使燃速明显加大,而压力指数只有 0.2 (2 ~ 10 MPa 压力)。不含硝酸钾的推进剂加入碳黑后其燃速反而降低。

上述研究结果的解释可归结为在推进剂凝聚相上部空间燃烧机理的改变。当硝酸钾存在时,在该空间内碳黑和硝酸钾分解释放出的氧发生强烈作用,其结果则表现为燃速依压力变化的趋势减弱,压力指数减小。当压力高于 10 MPa 时,则压力指数逐步增大,这可能是燃烧过程已由扩散型变为动态型,均相的气相反应(如  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{NO}$  进行反应)的作用增强的缘故。

催化剂对双基推进剂的燃烧有明显的加速效用,在较高压力下,含硝酸钾推进剂的燃速有增大的趋势。图 1 展示了硝酸钾对催化剂催化作用的影响。以催化指数  $Z(U_k/U_0)$  表示催化剂作用,其中  $U_k$  表示含有催化剂推进剂燃速;  $U_0$  表示不含催化剂推进剂燃速。

由图 1 可看出,催化剂起作用的压力范围为 2 ~ 4 MPa,不含硝酸钾推进剂的  $Z$  达到 3.0,而含有硝酸钾的推进剂  $Z$  值只有 1.9(含 5.7% 硝酸钾)和 1.4(含 23% 的硝酸钾)。硝酸钾含量越高,则  $Z$  值越小,即催化作用越弱。这是因为,当双基推进剂燃烧时,在凝聚相表面上空存在一个富含碳粒(专业名词为碳骨架)的空间,这个空间正好将催化剂粒子截留,使其发挥良好的催化作用。但是当推进剂含有硝酸钾时,硝酸钾热分解释放出的氧使碳粒氧化成为  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ ,使截留催化剂粒子的骨架变小、消失,催化作用也因之

减弱,而且硝酸钾含量越多,释放出的氧越多,碳骨架消失越快,催化剂作用也就越弱。这种解释和实验现象一致。

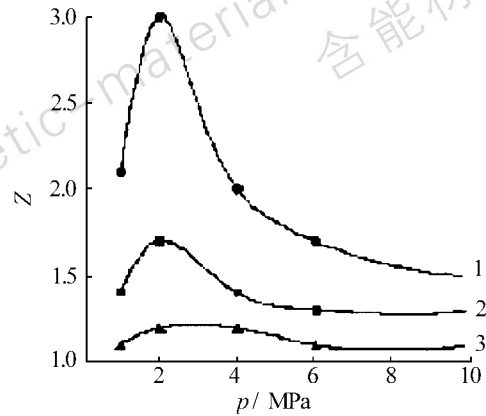


图 1 硝酸钾对于推进剂燃速的影响

1—不含硝酸钾, 2—含 5.7% 硝酸钾, 3—含 23% 硝酸钾

Fig. 1 Influence of  $\text{KNO}_3$  upon the combustion rate of double-based propellants

1—without  $\text{KNO}_3$ , 2—with 5.7%  $\text{KNO}_3$ , 3—with 23%  $\text{KNO}_3$

综合上面介绍的数据,含有硝酸钾的双基推进剂中催化剂作用变弱,在研究这类推进剂的应用时要充分注意。

## 2 硝胺炸药对双基推进剂燃烧的影响

为了提高双基推进剂的能量,常向其组分中加入猛炸药(如  $\text{HMX}$ 、 $\text{RDX}$ ),虽然这些推进剂的燃烧特性已经研究得相当透彻,但是硝胺类炸药的引入会对常见燃烧催化作用产生影响,这还有待深入研究。

杰尼休克等人研究了硝胺对含有不同催化剂的双基推进剂的影响。在 0.1 ~ 20 MPa 压力范围内,仍以催化指数  $Z$ (即  $U_k/U_0$ )表示催化作用,研究了不同能量(以  $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示)的推进剂和催化剂(包括了和碳黑的混合物)的燃烧,  $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ 在 3 700 ~ 5 650 kJ/kg 范围内变化。第一组试验是将  $\text{RDX}$  加到不含催化剂的推进剂中( $\text{RDX}$  颗粒的比表面为 400 ~ 440  $\text{cm}^2/\text{g}$ )。

第二组试验选用了  $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 4 397 kJ/kg 的双基推进剂和复合催化剂(1%  $\text{PbO}$  + 1.5% 丁基铜)。分别将  $\text{RDX}$  以 10%、25% 的量加入到双基推进剂组分中,研究表明,当  $\text{RDX}$  加到不含催化剂的推进剂中,可使推进剂的燃速下降,而且  $\text{RDX}$  的含量越多,燃速下降越明显(参看图 2)。

对燃速有明显影响。在 3 ~ 7 MPa 压力范围内,所有含催化剂的推进剂,不论其含  $\text{RDX}$ ,还是不含  $\text{RDX}$

其燃速几乎和压力无关,即含 10% 的 RDX 推进剂和不含 RDX 的推进剂燃速相同,而含量高达 25% RDX 的推进剂燃速只降低约 7%。可以说催化剂的相对作用( $Z$  值)是增强了。

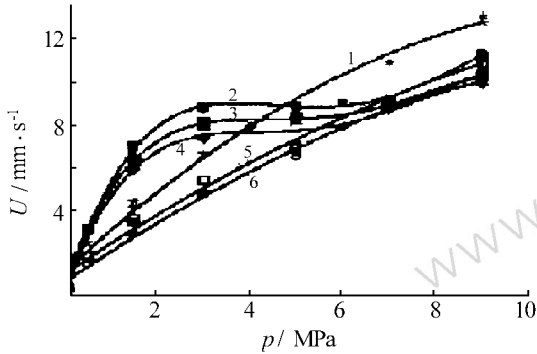


图 2 RDX 对双基推进剂燃速的影响

- 1—不含催化剂和 RDX 的推进剂,
- 2—含复合催化剂(1% 铅 + 1.5% 丁基铜)不含 RDX,
- 3—含上述催化剂和 10% 的 RDX, 4—含上述催化剂和 25% 的 RDX,
- 5—含 10% 的 RDX, 不含催化剂, 6—含 25% 的 RDX, 不含催化剂

Fig. 2 Influence of RDX upon the combustion rate of double-based propellants

- 1—propellant without catalyst and RDX,
- 2— with complex catalyst(1% Pb + 1.5% butyl Cu),
- 3— with the above mentioned catalyst and 10% RDX,
- 4— with the above mentioned catalyst and 25% RDX,
- 5— with 10% RDX only, 6— with 25% RDX only

最大的催化作用表现在 2 ~ 3 MPa 压力范围: 不含 RDX 的推进剂燃速为原来的 1.4 倍,而含有 10% ~ 25% RDX 的燃速则分别是 1.9 倍和 2.1 倍。燃烧速度的底片记录还表明当压力低于 3 MPa 时,凝聚相上方暗区高度( $h$ )随组分中 RDX 含量的增多而减少。表 1 中列出了 RDX 含量对  $h/\mu$  ( $\mu$  指气相中 RDX 气相反应的速率,单位为 cm/s) 值的影响。 $h/\mu$  的物理意义是指气相反应中在燃烧的推进剂表面上方气相反应完成的时间。

表 1 RDX 含量对气相中气相反应进行时间( $h/\mu$ )的影响

Table 1 Influence of quantity of RDX upon the relative reaction time ( $h/\mu$ ) in gaseous space

RDX 含量/% (100% 外加)	$(h/\mu)/s$	
	无催化剂	有催化剂
0	1.4	1.3
5	1.15	1.1
15	0.8	0.6
25	0.6	0.3

注:基本推进剂的  $Q_{H_2O}$  为 4 397 kJ/kg, 含有铝。

表 1 数据表明  $h/\mu$  值依 RDX 含量的增加下降,不论有无催化剂都是一样。这说明向推进剂中加入 RDX 导致了推进剂表面上空气相反应加快。有催化剂的  $h/\mu$  比值都比无催化剂的少,表明催化剂对  $h/\mu$  的降低也有一定贡献。

HMX 的加入可使双基推进剂的燃速下降。对于双基推进剂组分占 50% (质量比), HMX 为 50% 的模拟样品,在 4 MPa 时混合物燃速只是推进剂自身燃速的 0.62 倍。复合催化剂(苯二甲酸铜铅含量为 1.5%, 碳黑含量为 0.5% 或 1%) 可催化其燃烧。对于硝化甘油含量较多的高能推进剂, HMX 和催化剂对燃速的影响见图 3。

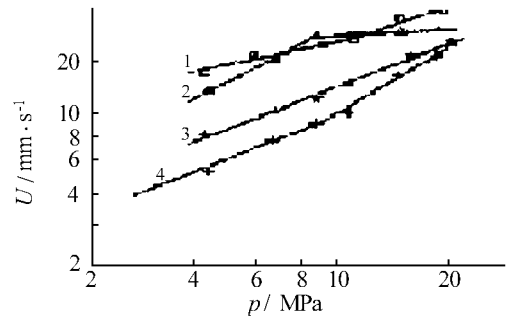


图 3 HMX 对于双基推进剂燃速的影响

- 1—催化剂为苯二甲酸铜-铅(1.5%), 碳黑(0.5%), 不含 HMX,
- 2—催化剂为苯二甲酸铜-铅(1.5%), 碳黑(0.5%), 含 23% HMX,
- 3—单一推进剂, 4—推进剂 + 23% HMX

Fig. 3 Influence of HMX upon the combustion rate of double-based propellants

- 1—phthalate Cu - Pb(1.5%), carbon(0.5%) as catalysts, without HMX,
- 2—phthalate Cu - Pb(1.5%), carbon(0.5%) as catalysts, with 23% HMX,
- 3—only propellant itself, 4—propellant + 23% HMX

图 3 表明该复合催化剂对于含或不含 HMX 的推进剂都有催化作用,而且在较大压力范围内被催化样品的燃速值相当接近。还发现不含 HMX 的推进剂被催化的程度不如含 HMX 的样品。对硝化甘油含量较多的高能推进剂而言,复合催化剂(水杨酸铅和碳黑)对于不含或含有 HMX 的样品都具有催化作用,两种样品的燃速基本相同,但是不含催化剂只含 HMX 的样品燃速则明显低。所以应认为只含 HMX 推进剂样品的  $Z$  值要大于同时含 HMX 和催化剂推进剂的  $Z$  值。

为了阐明这些催化剂对硝胺(RDX、HMX)自身是否有催化性,俄罗斯学者专门研究了 RDX、HMX 的燃烧。研究结果说明只在低压下,复合催化剂(金属盐类和碳黑混合物)才起催化作用,当压力在 1.5 MPa 以下, RDX 被催化程度要比 HMX 高;单一的铜-铅催

化剂对 RDX、HMX 几乎不具有催化作用。

将硝胺(RDX、HMX)加到双基推进剂中,不管推进剂原有的  $Q_{H_2O}$  值大或小,硝胺都可降低该双基推进剂的燃速,这是因为含有硝胺微粒的双基推进剂的燃烧速率由凝聚相内反应所决定,而 RDX 尤其是 HMX 在凝聚相内的热分解速率,在凝聚相内吸收热量(导致其熔融分解)致使凝聚相表面层温度下降,凝聚相内热释放数量也下降,导致推进剂的燃速降低。

当硝胺、催化剂在双基推进剂中同时存在时,硝胺不但降低燃速,反而使推进剂催化效应增强,有时可达到原作用的两倍。这表面上看来是矛盾的,但由催化剂作用原理分析,该矛盾可迎刃而解。双基推进剂燃烧表面层上空有一个自由碳微粒组成的空间,这种碳粒形成一个雾状“骨架”,而催化剂的粒子由凝聚相排出后,会为该骨架截留,在该空间内充分发挥其对气相反应的催化作用。研究还表明,当推进剂中硝化甘油含量高时,则凝聚相表面上空碳很少甚至没有,这时

催化剂对这种推进剂几乎不起作用,必须补加入碳黑,才能促使催化剂起作用。加入硝胺后,由于 RDX、HMX 本身均具有负氧平衡,可以促进凝聚相表面形成碳骨架,从而利于催化作用。虽然催化剂也可催化硝胺自身的燃烧,但这只是在低压的范围内。当然,对于燃烧时不会形成碳骨架的推进剂来讲,加入硝胺无助于形成碳骨架,自然也不会表现出相应的加强催化作用。

综合上述现象,可以认为活性添加剂的存在,对于双基推进剂的催化作用具有不同的影响,其实质就在于活性添加剂的氧平衡性质。氧平衡为正的添加剂(如硝酸钾),在燃烧过程中,可使凝聚相表面上的碳骨架减弱,甚至消失,催化剂失去了能停留在表面上空的载体,从而较快地离开表面进入气相,减弱了其作用;反之做为负氧平衡的硝胺,则使凝聚相上空的碳骨架增浓,截留催化剂作用增强,从而使催化剂充分发挥作用,自然催化效应也加强。根据这种现象,可以更有效地调控、改进复合双基推进剂的燃烧性质。

## Effect of Active-additive upon the Combustion Catalysis of Double-based Propellant

JIN Shao-hua, WANG Shen, SONG Quan-cai

(Beijing Institute of Technology School of Chemical Engineering and Materials, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Active additives for changing combustion properties are added into double-based propellants so as to meet multi-purpose demands. Potassium nitrate is a useful component for some special propellants and fire-extinguishers in Russia. But the study of combustion of double-based propellants containing  $KNO_3$  shows that combustion catalysis is decreased, and the higher the  $KNO_3$  content, the weaker the catalysis.

Nitramines (RDX, HMX) show active function upon the energy properties and the combustion catalysis of propellants. The experimental results demonstrate that combustion rate of propellants with or without RDX is almost same. It means that  $Z$  for propellants with RDX is increased. For propellants containing HMX the catalysis show the same picture compared with that of containing RDX. Special study of catalysis of propellants upon nitramines shows that catalysts do not act upon nitramines. It means that only for double-based propellants nitramines demonstrate active role on combustion catalysis.

The various function of active additives upon the combustion catalysis of propellants may be explained by the various mechanisms of combustion catalysis of propellants with  $KNO_3$  and nitramines. Theoretically, in the space zone near the surface of condensed phase of double-based propellants there exists carbon frog-carbon aerosol zone, which can retain the catalysts particles and promote the catalysis reaction.  $KNO_3$  as a positive oxygen balance compound can destroy the carbon aerosol zone, decrease the catalysis, nitramines as negative oxygen balance compounds can increase carbon aerosol zone inversely. Therefore basing on the various value of oxygen balance of additives the role of additives changes from promoting combustion catalysis to preventing them.

**Key words:** active additive; combustion catalysis; RDX; HMX;  $KNO_3$ ; double-based propellant