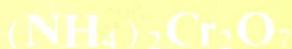


爆炸物燃烧的催化作用

〔苏〕 A. П. 格拉兹阔娃 编著

马庆云 译



国防工业出版社



爆炸物燃烧的催化作用

〔苏〕 A. П. 格拉兹阔娃 编著

马庆云 译

松全才 校

国防工业出版社

内 容 简 介

此书叙述了正催化剂和负催化剂对各种类型的爆炸物，硝酸铵和过氯酸铵及以它们为基础的混合物在压力从1到1000大气压下燃烧规律的影响的新理论和实验数据。论述了关于抑制碳氢化合物——空气火焰的新概念和关于在燃烧的有毒中间产物向最终产物变化过程中碱金属的特殊作用。

本书供从事炸药、固体火箭燃料、火焰熄灭和减少环境污染的工程师和科研工作者使用。

КАТАЛИЗ ГОРЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

А. П. Глазкова

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1976

*

爆炸物燃烧的催化作用

〔苏〕A. P. 格拉兹阔娃 编著

马庆云 译

松全才 校

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

850×1168¹/32 印张 11¹/2 290千字

1982年2月第一版 1982年2月第一次印刷 印数：0,001—1,350册

统一书号：15034·2258 定价：1.45元

译校者序

最古老的，但直到今日仍然使用的爆炸物——黑火药是我国四大发明之一，是我国劳动人民对世界的伟大贡献。

自从发明黑火药以来，在相当长的时间内人们主要是利用它的燃烧性质用作发射药。例如，用黑火药制作的火箭，前膛滑膛式古老火炮的发射药等等。可见，自古以来爆炸物的燃烧是其非常重要的性质。

燃烧现象是一种复杂的物理、化学过程，研究起来会遇到一系列的困难。因此，直到二十世纪的40年代才开始较为系统的理论上有根据的研究。K. K. 安德列也夫的专著“爆炸物热分解和燃烧”(Термическое разложение и горение) (1957年第一版和1966年第二版)可以说是关于爆炸物燃烧的第一部著作。

A. П. 格拉兹阔娃的专著“爆炸物燃烧的催化作用”是继K. K. 安德列也夫专著后的讨论爆炸物燃烧现象的又一部著作。这部著作内容丰富、理论与实践成果并重，是作者二十年来工作的总结，也是现在燃烧理论研究中深入讨论的一个专题方面的不可多得的著作。

关于本书的内容，原著者序言中已做了介绍，不再赘述。根据本书内容，再谈以下三点：

一、本书以丰富、生动的实验资料说明了正确选择应用科学理论研究的重要性。固体推进剂在火箭燃烧室(发动机)内的燃烧、工业安全炸药在出现拒爆时的燃烧都是很复杂的过程，这些过程与上述体系各个组分的燃烧特性，各组分在燃烧过程中的相互作用、燃烧进行时的环境条件(压力、温度等)等一系列的因素有关。要是只从表面上来笼统地、宏观地分析这种过程是得不

到正确结论的。只有像本书中所介绍的，将复杂过程中的各个因素加以分析，予以固定化，尽量地减少未知因素，逐一地研究各个因素的影响，这样才能了解各个因素对燃烧过程的影响。在了解各个因素（如温度、压力、组分变化、催化剂等）影响的基础上，对固体推进剂（火药）的燃烧进行理论分析，从而能正确地指导固体推进剂配方的选定。

二、本书获得大量的有关燃烧数据是用照相法进行的。因此，同时还得到了各种物质在不同条件下燃烧过程的特征。例如，不同条件下的正常燃烧，不正常燃烧的特征。又如，燃烧时第二火焰、暗区在不同条件下的特征等等。从而丰富了对燃烧过程研究的内容，纠正了只有笼统的燃烧速度而无燃烧过程各种特征的缺陷，而从宏观逐步向微观研究迈进。

三、燃烧理论是一门实验性很强的科学，所有的理论分析是以大量的实验做基础的。爆炸物的燃烧和燃烧催化作用，当然也不例外。本书介绍了硝基、硝酸酯基、硝胺类爆炸物以及过氯酸铵、硝酸铵和以它为基础混合物的燃烧特性，各种燃烧催化剂、抑制剂对燃烧速度的影响。这些实验资料对于调节燃速与压力的关系课题很有用处，对于改进工业安全炸药的爆轰性能，抑制甲烷-空气引燃的可能性也很有意义。

但是，本书的不足之处是：在用拍摄燃烧过程照片的同时没有配合采用其它的实验方法，例如，火焰光谱法等，如用此法会更进一步揭示燃烧过程的微观机理。此外，本书对另一个重要课题，即出现催化效应（正催化和负催化——抑制现象）时，在固相中的物质热分解和气相中的燃烧过程是密切关联的问题，在这方面介绍得不多，也许著者认为这个课题已经超出了本书的范围。但是应该指出，热分解和燃烧的关联非常重要。设想，如果某种附加剂能加快某个体系的燃烧速度，但同时也加快该体系的热分解速度。那么，一方面该附加剂对调节燃烧速度有好处，但另一方面，它也加快了该体系的热分解速度，这样就会使该体系的热安

定性变坏，附加剂就有了不利的一面。要是能有一种既能调节燃烧速度使之能符合预想的要求，而另一方面却又不致使该体系的热安定性变坏，甚至还能稍有改善，这样的附加剂最为理想。显然，这需要通过大量的燃烧、热分解的实验才能求得。开展这方面的研究工作是十分必要的。应该着重指出：一种催化剂在热分解的过程中起催化作用，但在燃烧过程中此催化剂可能没有催化作用，甚至在某种情况下抑制其燃烧。

在译校过程中，力图正确反映书中材料，对原书中已发现的错误做了订正，由于水平所限，错误和缺点在所难免，请读者提出批评指正。

序　　言

自从发明黑火药以来，实际上一直就是利用爆炸物的燃烧性质。但是，还只是在不久前才刚刚开始研究在恒压下爆炸物和火药的燃烧规律性：K. K. 安德列也夫和 A. Φ. 别利雅也夫在本世纪 30 年代最早开始了这方面的工作，当时，他们研究的压力范围没有超过 100~150 大气压。在 K. K. 安德列也夫的第一版和第二版的专著《炸药热分解与燃烧》和 A. Φ. 别利雅也夫的《凝缩体系的燃烧、爆轰和爆破工作》的专著中，对 60 年代前已有的实验和理论数据进行了综述。K. K. 安德列也夫第二版的遗著和 A. Φ. 别利雅也夫的专论遗著作为经典著作，目前已经成为稀有的图书资料。

直到现在人们还不十分清楚，是什么因素决定了巴利斯太型火药和复合火药燃烧速度与压力的关系，这种关系与其成分的关系，这种关系与成分中含有单体炸药相应的压力-燃速关系的联系，以及燃烧速度与爆炸物化学结构的关系。由于这些原因，在比较宽的压力范围内（到 1000 大气压）研究不同种类化合物的爆炸物燃烧过程是很有意义的。

用化学的方法（借助于催化剂和抑制剂）在较大的范围内调节燃烧速度有特别的意义。也就是说对不同技术区域来说需要不同的成分，这些成分的燃烧速度可以由每秒为零或几毫米变化到每秒上百厘米。例如，对于在有气体、粉尘燃烧危险的矿井中应用的安全炸药来说，最理想的情况是这些炸药不会燃烧，这样当炸药拒爆时就能够解决这类炸药燃烧的非常迫切的课题。此外，利用催化剂来加速和减慢燃烧过程能使其在其它技术领域中也有广泛的应用。如研制具有所需燃烧参数的燃料，为了降低在燃烧和

爆炸产物中，汽车排出的废气中以及火焰熄灭时有毒气体的含量。

虽然，无论在我国还是在国外，在40年代就已进行了凝缩体系燃烧催化的研究工作，但是，有关这方面的问题尚没有出版过任何书（在K. K. 安德列也夫和A. Φ. 别利雅也夫的专著中曾提到个别不完整的数据）。大量的有关燃烧催化研究工作曾经发表在定期刊物中。

本书的基本任务是将各种正负催化剂对于不同类型的单体炸药，作为固体火箭推进剂主要组分的过氯酸铵，构成工业炸药基础的硝酸铵等燃烧影响的新理论和实验数据予以系统化和总结。同时应该指出，爆炸燃烧时的催化问题远比一般氧化反应的催化复杂，因为只在很短的燃烧时间内，燃烧区中的温度就从室温提高到1000~4000K。但是，在转而叙述控制燃烧过程之前，必须论述原料物质燃烧的规律性。

本书第一章叙述了压力和初温对各类液体和固体的单体炸药、硝酸铵和过氯酸铵及以它们为基础的混合物的燃烧影响实验数据，在广泛压力和温度范围内的研究以前是没有进行过的（这些数据和 $u(P)$ 关系可一起决定这种或那种体系在各种技术领域中应用的可能性）。为了确定过氯酸铵的燃烧机理，特别叙述了各种有关因素（如压力、初温、密度和外壳、沿燃烧的温度分布）对过氯酸铵燃烧的影响。

第二章讨论了催化剂对上面所指出的一系列物质燃烧的影响。其中，叙述了无机催化剂和有机催化剂对燃烧的影响，还研究了促进催化作用的可能性，催化剂对燃烧稳定性的影响，催化剂影响的机理，催化剂对燃烧和热分解作用的相互关系。

在第三章中叙述了燃烧时减慢化学反应的结果。其中叙述了验证作者提出的抑制爆炸物、硝酸铵和过氯酸铵及以它们为基础的混合物的燃烧假说的实验数据。叙述了安全炸药在煤矿中燃烧的原因，同时，还特别注意了降低安全炸药的可燃性，以及燃烧时抑制剂影响的机理。此外，在这一章中还叙述了有关抑制甲

烷-空气混合物引燃的新概念，列举了验证这些概念的实验数据，也叙述了与此有关的可能用来提高安全炸药安全性的途径。

最后，在第四章中讨论了燃烧时正催化和负催化的一般规律性。其中叙述了燃烧时催化作用出现的界限，加强催化的可能性，催化的特性和《催化剂》有条件性的概念。在这一章中分析了抑制碳氢-空气和氢-空气火焰的一些观点，以及关于催化剂对碳氢化合物和爆炸物的燃烧机理的共性问题。此外，叙述了碱金属在爆炸物的爆炸和燃烧的有毒的中间产物和碳氢燃料转变为最终产物的过程中的多方面作用问题。不但在爆炸物技术的使用上，而且在内燃发动机的热能装置工作中都是很有意义的。

作者希望本书不仅能引起从事多相体系和气体系统燃烧方面的广大专家的兴趣，而且也能引起在从事熄火和减少环境污染方面专家们的兴趣。

作者对 H. M. 埃玛努埃里为讨论本手稿所作的宝贵建议表示诚挚的感谢，并感谢 Л. B. 杜布诺夫和 A. Д. 玛尔果林在评阅本书时提出的有益见解。

A. II. 格拉兹阔娃

目 录

第一章 爆炸物燃烧的规律性

1. 爆炸物的燃烧速度与压力的关系.....	1
硝基化合物	1
硝胺	4
硝酸酯	13
叠氮化钙	24
2. 初温对爆炸物燃烧速度的影响.....	29
液体爆炸物	30
固体爆炸物	37
3. 过氯酸铵的燃烧.....	44
压力的影响	44
温度的分布	54
密度的影响	61
初温的影响	67
消除不正常燃烧的可能性	76
4. 一些混合体系的燃烧.....	80
液层影响的机理	82
含单体和聚合物的过氯酸铵混合物燃烧时的温度分布	89

第二章 催化剂对爆炸物和爆炸混合物燃烧的影响

1. 爆炸物	95
硝基化合物	97
硝胺	101
2. 过氯酸铵	117
无机催化剂	117
金属有机盐	129
促进剂的作用	138
3. 以过氯酸铵和过氯酸钾为基础的混合物	140
含焦炭和炭黑的过氯酸铵	141
含二苯胺、蔗糖和硝基胍的过氯酸铵	145
含聚甲基丙烯酸甲酯的过氯酸铵	148
燃烧剂和催化剂性质的作用	150
4. 硝酸铵	157

无机催化剂	157
金属有机盐	177
促进剂的作用	181
含液体和固体硝酸酯的催化的硝酸铵混合物燃烧的稳定性	191
5. 以硝酸铵为基础的混合物	197
含三硝基甲苯的硝酸铵	197
含硝基胍的硝酸铵	203
含炭的硝酸铵	206
含炭的混合物燃烧时金属离子的催化作用	212
第三章 抑制剂对爆炸物和爆炸混合物燃烧的影响	
关于减慢爆炸物燃烧的假说	218
黑索今的燃烧抑制剂	219
氨基甲酸乙酯的影响	222
抑制剂化学性质的作用	226
关于减慢过氯酸铵、硝酸铵和以它们为基础的混合物燃烧的假说	237
1. 过氯酸铵的燃烧	239
铵盐	239
金属盐	243
氧化钙对过氯酸铵的燃烧和热分解的特殊影响	247
还原剂	251
不同类型抑制剂作用时协同作用效应的机理	259
2. 以过氯酸铵和过氯酸钾为基础的混合物的燃烧	262
3. 以硝酸铵为基础的混合物的燃烧	269
铵盐	269
还原剂	274
抑制剂影响的机理	278
4. 安全炸药的燃烧	282
安全炸药发展的基本方向	282
甲烷-空气混合物的抑制作用和安全问题	284
安全炸药燃烧的原因	299
提高安全炸药安全性的方法	303
用加入抑制剂来改善安全炸药的性质	306
安全炸药模拟组分的可燃性和爆炸性	314
第四章 催化燃烧的一般规律	
1. 催化的特性和“燃烧催化剂”有条件性的概念	318
2. 出现催化作用的上界和下界	323
3. 催化作用的加强和催化剂影响的机理	329
4. 在凝缩相和气相体系的氧化反应中催化剂影响机理的共性	332
抑制碳氢-空气和氢-空气火焰的某些看法	333
活泼中间氧化产物转变为最终产物时碱金属的万能作用	340
正催化和负催化的某些共同点和规律性	343
文献资料	348

第一章 爆炸物燃烧的规律性

1. 爆炸物的燃烧速度与压力的关系

爆炸物的燃烧速度，照例是随压力的提高而增加。压力对挥发性爆炸物的影响基本上可解释为在气相中化学反应速度的增加。同样，按照压力对燃烧速度的关系可判断决定燃烧传播的反应级数。遗憾的是，高于 150 大气压的燃烧实验数据不多。对低压方面进行了大量的工作^[1]，低压下可能产生的影响有：外部环境的热损失、化学变化的不完全等其它因素。所以，对属于主要爆炸物类的许多化合物来讲，在广泛的压力范围内（至 1000 大气压）详细知道燃烧速度和压力的 $u(P)$ 关系是很重要的。从 1961 年开始用照相法^[2]已经研究了硝基化合物、硝胺和硝酸酯、硝化甘油和黑火药，以及主要的氧化剂：过氯酸铵和硝酸铵及以它们为基础的混合物。

硝基化合物

三硝基甲苯、三硝基苯和苦味酸硝基化合物的燃烧研究结果列在对数坐标图 1 上。由图可见，在这些实验条件下，从燃烧能够扩展的最低压力直到 1000 大气压区间，所研究的硝基化合物的燃烧速度是随压力的提高而直线增高。按照别里雅也夫及其同事的实验^[4]，三硝基甲苯的燃烧速度与压力的直线关系可保持到 4000 大气压。

图 2 列出了这些物质的典型照片，指出，如果炸药柱与外壳●

● 实验时，将爆炸物压入透明的有机玻璃管中——译者。

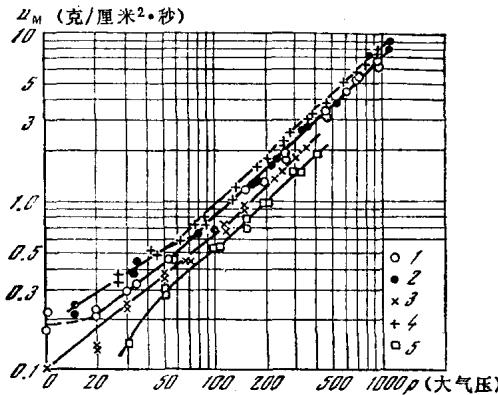


图 1 硝基化合物的燃烧速度与压力的关系
 1—三硝基甲苯；2—三硝基苯；3—三硝基二甲苯；4—苦味酸；5—三硝基苯甲酸。

之间没有缝隙的话，在所有压力下燃烧过程是以恒定的速度进行。

无滤光镜得到的照片（参看图 2, a）显示出奇异现象，这种奇异现象是由于强烈的负氧平衡炸药在燃烧时形成大量的炭黑而出现的：在离爆炸物表面不大的距离上燃烧产物区很快成为暗区，显然这是因为沉降在管壁上的炭黑吸收了光的原因。同时，因为光具有很大的强度，在有管壁的存在下，光使未燃烧明亮药柱的部分强烈发光，尤其是白色物料更是如此。因此，在某种程度上出现和一般相反的情况，亦即未燃烧物质发光而燃烧产物反而发暗。如果用滤光镜或膜片可减弱此光，图 2, e 列出了所做的实验，此时就形成明显的燃烧面和未燃烧物质的分界。此处的窄光条一方面表示爆炸物——燃烧产物之间的分界，而另一方面也是燃烧产物——炭黑之间的分界。

高压时（图 2, 6 和 7）燃烧产物运动的速度较大，可从管壁上带走炭黑，此时光就明显可见。按照光痕迹的斜度可以估计燃烧产物的运动速度（图 2, 6 上的速度是 0.5 米/秒），之后，计算它们的温度（~1260K）。图 2, 6 光减弱的不太强烈，这是为了要完全消除未燃烧三硝基甲苯的光而出现带有下边缘模糊的窄

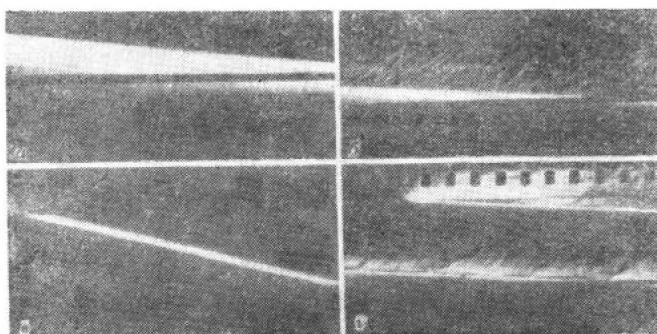


图 2 三硝基甲苯和苦味酸的燃烧照片

a, b — 在125和705大气压时的三硝基甲苯；c, d — 在75和705大
气压时的苦味酸。

条。在图 2, c 上, 在反射光中炸药柱的光完全被相应的膜片消除, 并且光的下分界限很鲜明。不燃烧炸药柱的未燃烧前沿部分出现了光, 对不形成炭黑的物料来讲, 燃烧时具有明显的火焰, 例如, 泰安就是这样。

70年代康德利柯夫及其同事曾研究了到 400 大气压以前区间的一系列一、二、三和六硝基化合物的燃烧^[3,5]。图 3 列出了工作^[3]中研究的硝基化合物的数据。指出, 随分子中硝基数的增

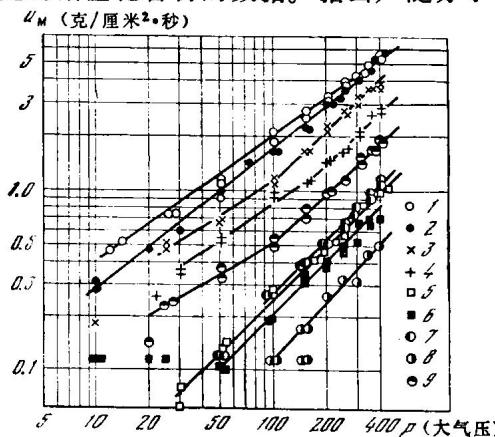


图 3 二—, 三—和六硝基化合物的燃烧速度与压力的关系^[3]

1—六硝基联苯; 2—六硝基二苯硫; 3—六硝基二苯胺; 4—三硝基氯苯; 5—二硝基甲苯; 6—二硝基苯; 7—二硝基苯; 8—二硝基联苯; 9—三硝基苯胺。

加而提高其燃烧速度：六硝基化合物燃烧时其燃烧速度最大，其中有六硝基联苯。

在低压区间（至 100 大气压）所研究的许多爆炸物，它们的燃烧是脉动的。

硝 胺

特屈儿 图 4 指出硝胺的燃烧速度与压力的关系。在低于 250 大气压时，特屈儿的燃烧速度随压力而变化的关系可用 $u_M = 0.063 P^{0.685}$ 来表示。可以认为，在 1 ~ 250 大气压区间特屈儿的燃烧速度与压力的关系是小的，这与在此压力区间内凝缩相中所进行的反应有关。这种假设的验证可由下面所证实^[8]。

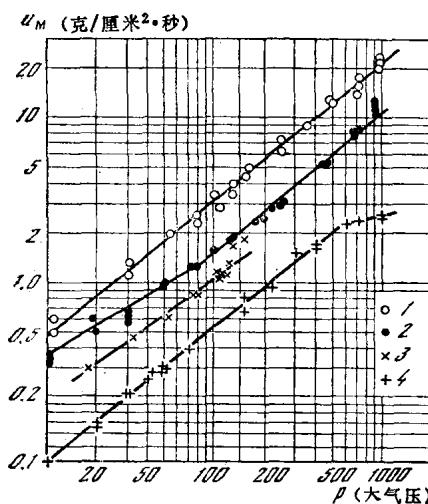


图 4 硝胺的燃烧速度与压力的关系
1—黑索今；2—特屈儿；3—吉纳；4—硝基胍。

已知，特屈儿热分解时形成中间产物苦味酸^[7]，它是热分解的催化剂，如果燃烧时出现特屈儿的热分解，且形成苦味酸，那么，苦味酸聚集于反应层中（类似于热分解），能使凝缩相反应层中进行的反应越来越快。为此，曾测定了在 140°C 时进行不同分

解程度热分解的特屈儿的燃烧速度（图 5）。热分解是在密闭器中（真空度为 10^{-3} 毫米汞柱）进行的。按照气体的压力（按照热分解的时间）和剩余物的熔点来判断热分解的程度。

在 50 大气压下，分解 1% 时就出现最大的燃烧速度（参看图 5），分解的程度继续提高，则会使燃烧速度有某些降低，提高压力（到 100 大气压）在分解 10% 的曲线上达到最大的燃烧速度，当达到最大燃烧速度之后，其燃烧速度则急剧地降低。

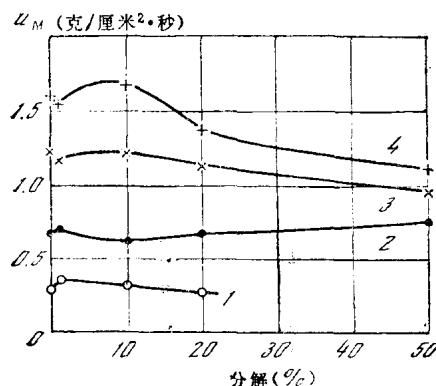


图 5 在不同的压力时特屈儿的燃烧速度与其分解程度的关系
1—10, 2—30, 3—70, 4—100 大气压。

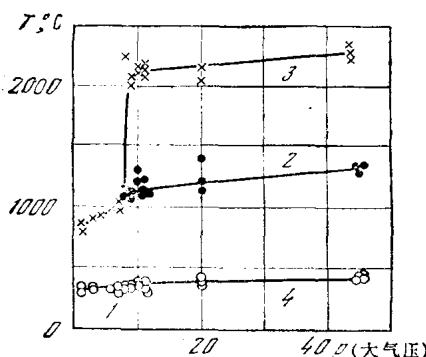


图 6 特屈儿的表面温度(1), 烟气区的温度(2), 最高温度(3)和沸腾温度(4)与压力的关系^[8]

表 1 指出的是原来没有分解的特屈儿的基本性质。从表可见，随着热分解程度的增加则燃烧速度与压力的关系降低。这些数据和表 2 中列出的苦味酸对特屈儿在 30 大气压下燃烧速度影响的实验结果数据是一致的。

表 1 热分解程度对特屈儿熔点和燃烧规律性的影响

热分解 (%)	产物的外形	熔点 (°C)	燃烧定律 $u_M = A + BP^\nu$
0	黄色粉末	127.1~127.8	$u_M = 0.02 + 0.066 P^{0.68}$
1	黄色粉末	126.0~127.1	$0.02 + 0.072 P^{0.68}$
10	黑褐色粉末	114.6~117.6	$0.015 + 0.015 P$
20	褐色黏的粉末	—	$0.04 + 0.054 P^{0.68}$
50*	密度为 1.5 克/厘米 ³ 的樱桃色液体	—	$0.64 + 0.0046 P$

注：在这组实验中测定了铸装的特屈儿（在玻璃管中），也测定了压装的特屈儿（在有机玻璃管中）的燃烧速度。实验指出，外壳的材料不影响其燃烧速度。

* 具有一定分解程度的特屈儿在很低的压力下不燃烧。

表 2 30 大气压时苦味酸对特屈儿燃烧速度的影响

苦味酸，重量 (%)	$u_{M_1} * 1$ (克/厘米 ² ·秒)	$u_{M_1}/u_{M_2} * 2$
0	0.60	1.00
1	0.65	1.08
5	0.68	1.13
10	0.80	1.33

* 1—2~3 个实验的平均值 u_{M_1} ；

* 2— u_{M_1} ， u_{M_2} 分别指含苦味酸的特屈儿的质量燃烧速度和纯特屈儿的质量燃烧速度。

在热分解程度较小和低压时特屈儿的燃烧速度增加，显然这是被在凝缩相反应层中聚集的苦味酸的催化影响所决定。增加热分解的程度可使燃烧速度降低，这可解释为是原来物质量的减少，显然，与图 1 中所列苦味酸数据比较，可见，它比特屈儿的燃烧速度要低。

普利松诺夫用实验^[8]说明了燃烧时在凝缩相中进行的反应，此实验测定了取自许多燃烧而又被熄灭的加热层中的爆炸物熔