

«УТВЕРЖДАЮ»

И. о. ректора РХТУ им. Д. И. Менделеева,
д.т.н., проф. И. В. Воротынец

« _____ 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Закономерности влияния катализаторов на горение энергонасыщенных материалов различного строения, содержащих нитрогруппы» по научной специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (технические науки) выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

В процессе подготовки диссертации Зар Ни Аунг, «05» марта 1991 года рождения, был аспирантом кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева в период с 1 сентября 2017 г. по 30 августа 2021 года, а затем с 31 августа 2021 года по настоящее время является соискателем той же кафедры.

Документ о сдаче кандидатских экзаменов (справка об обучении в аспирантуре) выдан ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в 2023 году.

Научный руководитель доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Денисюк Анатолий Петрович.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Закономерности влияния катализаторов на горение энергонасыщенных материалов различного строения, содержащих нитрогруппы» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что широкое применение баллистических порохов (БП) в качестве твердых ракетных топлив стало возможным за счёт введения в их состав катализаторов, которые не только увеличивают скорость их горения (U), но, главное, значительно уменьшают её зависимость от давления (p) и от начальной температуры заряда (T_0). Использование таких топлив значительно улучшило характеристики ракетных систем. Поэтому понятно почему изучению закономерностей и механизма влияния катализаторов на горение топлив посвящены многочисленные исследования, в которых предлагались различные точки зрения по механизму катализа горения, особенно по ключевому вопросу – в какой зоне горения действуют катализаторы, в результате чего изменяются скорость горения и зависимость её от давления.

В РХТУ им. Менделеева на кафедре ХТВМС установлено, что катализ горения БП происходит лишь при выполнении двух условий: первое – образование на поверхности горения развитого углеродного каркаса, на котором происходит значительное накопление частиц катализатора без их агломерации; и второе – коэффициент теплопроводности этого каркаса ($\lambda_{\text{каркас}}$) должен быть значительно (в ~ 3 и более раз) выше, чем для газовой зоны ($\lambda_{\text{газ}}$) над поверхностью горения порохов без катализаторов. Только в этом случае происходит увеличение теплового потока из зоны каркаса в конденсированную фазу (к-фазу), приводящее к росту скорости горения. Таким образом, в диапазоне давления, в котором проявляется значительное повышение скорости горения ($\geq 1,5$ раз), ведущей стадией процесса горения является зона каркаса, из которой в к-фазу поступает основное ($\geq 70\%$) количество тепла, необходимое для распространения горения. Для топлив без катализатора ведущая реакция протекает в реакционном слое к-фазы. С увеличением давления возможности

формирования каркаса уменьшаются и, соответственно, уменьшается эффективность действия катализатора, что приводит к снижению значения коэффициента „ v ” в законе скорости горения ($U = Vr^v$). Эффективность действия катализатора оценивали величиной ($Z_p = U_{кат}/U_0$, где p – давление, при котором рассчитано значение Z , $U_{кат}$ и U_0 – скорость горения образца с катализатором и без него, соответственно).

Можно полагать, что катализаторы горения БП должны аналогично влиять на горение большинства энергонасыщенных материалов (ЭМ), содержащих нитрогруппы (NO_2), несмотря на то, что по многим свойствам они значительно могут отличаться от основных компонентов БП: нитроэфиров (нитроцеллюлозы (НЦ), нитроглицерина (НГЦ), динитрат диэтиленгликоля (ДНДЭГ) и др.) по температуре кипения, скорости термической разложения, температуре вспышки и времени её задержки. Результаты этих исследований могут показать, что катализ горения большинства ЭМ, в том числе смесевых систем, при горении которых тепловыделение происходит в результате окислительно-восстановительных реакций, происходит по механизму, как для БП, т.е. механизм является единым для всех ЭМ. Это позволит более целенаправленно решать вопрос о регулировании скорости горения различных ЭМ.

Научная новизна заключается в следующем:

Впервые систематически изучено влияние высокоэффективных катализаторов БП на горение десяти индивидуальных соединений, содержащих группы NO_2 , существенно отличающихся по скорости и температуре горения, по термической устойчивости и по температуре кипения. Показано, что закономерности влияния катализаторов на горение этих ВВ качественно не отличаются от таковых для БП:

- катализаторы без сажи и УНТ влияют на горение только некоторых ВВ, при этом эффективность их действия невелика (20 – 40%), которая значительно (в 1,5 – 3 раза) повышается при введении сажи и, особенно, УНТ;

- для высокоэнергетических ВВ с повышенной скоростью и температурой горения влияние катализаторов, как и для БП, проявляется только при введении их совместно с сажей и, особенно, с УНТ. В этом случае эффективность действия комбинированного катализатора определяется их соотношением: зависимость величины Z от содержания углеродных материалов проходит через максимум, как и для БП;
- как и для БП, значение Z в интервале давления 2 – 18 МПа уменьшается, в результате чего значение v снижается в 1,5 – 4 раза. В области более низкого давления (меньше 2 МПа) значение Z для некоторых ВВ увеличивается с ростом давления, т.е. зависимость $Z(p)$ проходит через максимум, поэтому в указанной области давления величина v значительно выше, чем для образцов без катализаторов.

Впервые показано, что влияние катализаторов на параметры волны горения ТНТ, ТНФ и ТНР такое же, как для БП: катализатор увеличивает градиент температуры в зоне каркаса, но только это не может увеличить теплоподвод ($q_{\lambda} = (\lambda/\rho U) \cdot dT/dx$) из зоны каркаса в к-фазу, так как скорость горения увеличивается в большей степени, чем dT/dx .

Впервые показано что, как и для БП, на поверхности погашенных образцов ТНФ и ТНР имеется сажистый каркас, на котором происходит значительное накопление частиц катализатора, в результате чего его коэффициент теплопроводности в $\sim 2,4$ раза для ТНФ и в ~ 7 раз для ТНР выше, чем зоны над поверхностью горения образцов без катализаторов.

Впервые показано, что для исследованных ароматических нитросоединений при небольшом количестве катализаторов (до 4%), так же как и для БП, нет взаимосвязи между их влиянием на скорость горения и на термическое разложение. Это подтверждает, что катализ при их горении происходит на каркасе, а не в к-фазе.

На примере ТНР показано, что на способность к горению ЭМ оказывает значительное влияние не только диаметр заряда, но и величина

воспламенительного импульса: так, при использовании для воспламенения спирали из одной нихромовой проволоки диаметром 0,3 мм ТНР начинает гореть при давлении 19 МПа, а при использовании двух скрученных проволок – при давлении в 38 раз меньше (0,5 МПа).

Практическая ценность работы состоит в том, что:

На основании ранее полученных данных для БП различного состава, результатов данной работы, а также результатов, полученных в РХТУ для смесевых образцов на основе ПХА, можно полагать, что катализ горения для всех ЭМ, при горении которых тепловыделение происходит в результате окислительно-восстановительных реакций, протекает по единому механизму: на поверхности горения должен образоваться сажистый каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора, повышающих скорость тепловыделения, и теплопроводность каркаса должна быть выше (в 2 и более раз), чем зоны над поверхностью горения образцов без катализатора. В этом случае ведущей (определяющей скорость горения) зоной является зона каркаса, из которого в к-фазу поступает основное ($\geq 70\%$) количество тепла, необходимого для распространения горения.

Предложенный механизм катализа горения позволяет более целенаправленно компоновать различные топлива с регулируемой скоростью горения и зависимостью её от давления и начальной температуры заряда. Например, в работе показана реальная возможность разработки безнитроглицериновых топлив, содержащих ~30% ТНР (в том числе предназначенного для утилизации), для газогенераторов и ракетных систем гражданского назначения. Эти составы, заряды из которых можно получить с использованием вальцевания и проходного прессования, имеют низкую зависимость скорости горения от давления ($v = 0,36$) и низкую себестоимость.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 13 работах, в том числе 2 статьи в международном журнале из списка Web of Science, 3 статьи в журнале из списка ВАК, 8 статей и тезисов докладов в сборниках, представленных на всероссийских и международных конференциях и конгрессах.

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях: «Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии» (2018, 2019, 2021, 2022, РХТУ им. Менделеева, Москва, Россия), Ежегодная научная конференция отдела горения и взрыва ИХФ-РАН (Москва, 2020 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2021 г.), Всероссийская научно-техническая конференция «Боеприпасы. Конструкция, технология, испытания» памяти академика РАН В.В. Калашникова» (Самара, 2020 г.), IV Международная научно-практическая конференция ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ (Тамбов, 2021 г.), V-Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности (Москва, 2022 г.), «II-Всероссийский конкурс студентов, аспирантов и молодых ученых на тему: «Высокоэнергетические материалы: новые подходы к созданию и применению» (Москва, 2022 г.).

Публикации по теме диссертации:

1. Anatoly P. Denisyuk, **Zar Ni Aung**, Yury G. Sheplev. Energetic Materials Combustion Catalysis Necessary Conditions for Implementation // Propellants, Explosives, Pyrotechnics, – 2021. Vol. 46, №1. – p. 90-98. (Web of Science) <https://doi.10.1002/prop.202000170>
2. Денисюк А.П., **Зар Ни Аунг**, Любутин В.А. Влияние катализаторов на скорость горения тринитробензола и его производных // Горение и Взрыв, – 2020. Т.13, №1. – С. 142-147.

3. **Зар Ни Аунг**, А. П. Денисюк, В. А. Сизов. Влияние катализаторов на зоны горения тринитрофенола // Вестник СамГТУ. Серия «Взрывчатые вещества, пороха и твердые ракетные топлива. Синтез, свойства, технология», научный журнал. – Самара: СамГТУ, – 2021. – Вып. 14. Часть III. – С. 195-208.
4. Денисюк А.П., **Зар Ни Аунг**. Влияние катализатора на скорость горения и на термическое разложение тринитрорезорцина // Вестник СамГТУ. Серия «Взрывчатые вещества, пороха и твердые ракетные топлива. Синтез, свойства, технология», научный журнал. – Самара: СамГТУ, 2022. – Вып. 15. Часть II. – С. 153-161.
5. Anatoly P. Denisyuk, **Zar Ni Aung**, Vladimir A. Sizov, Larisa A. Demidova, Alexey O. Merkuskin. Burning rate catalysts action on the trinitroresorcinol combustion wave parameters // Chemical Kinetics, – 2023. (Web of Science) <https://doi.org/10.1002/kin.21649>
6. **Зар Ни Аунг**, Денисюк А.П., Сизов В.А., Крутилин А.В. Влияние катализаторов на экспериментальную температуру горения низкокалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии, – 2018. Т.32, №10. – С. 112-114.
7. **Зар Ни Аунг**, Любутин В.А., Денисюк А.П. Влияние катализаторов на закономерности горения ароматических нитросоединений // Успехи в химии и химической технологии, – 2019. Т.33, №13. – С. 6-8.
8. **Зар Ни Аунг**, Денисюк А.П. Влияние катализаторов на температурный профиль волны горения тринитротолуола // Успехи в химии и химической технологии, – 2021. Т.35, №10. – С. 31-33.
9. Сизов В.А., Денисюк А.П., **Зар Ни Аунг**. Влияние различных углеродных материалов на эффективность действия катализаторов горения энергонасыщенных материалов и изделий // Сборник тезисов Международной научной конференции “Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии”, – 2021, – С. 84-85.

10. Сизов В.А., Денисюк А.П., Нгуен Зюи Туан, **Зар Ни Аунг**. Углеродные нанотрубки – эффективный компонент комбинированного катализатора горения энергонасыщенных материалов // Сборник «Материалы IV-Международной научно-практической конференции “Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение (GRS-2021)», – 2021, – С. 215-219.
11. **Зар Ни Аунг**, Евграфов Г.А., Денисюк А.П. Влияние катализаторов горения на термическое разложение ароматических нитросоединений // Успехи в химии и химической технологии, – 2022. Т.36, №10. – С. 120-123.
12. Сидорова П.Г., Сизов В.А., **Зар Ни Аунг**, Рукина А.М. Влияние малотоксичного катализатора на параметры горения высококалорийного баллиститного пороха // Сборник «V- Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности, – 2022, – С. 91-94.
13. **Зар Ни Аунг**, Демидова Л.А., Денисюк А.П. Влияние катализаторов на скорость горения ароматических нитросоединений // Успехи в химии и химической технологии, – 2022. Т.36, №13. – С. 202-205.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.12. “Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ” в части п. 11. «Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов».

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация **Зар Ни Аунга** является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и

не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Зар Ни Аунгу; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Закономерности влияния катализаторов на горение энергонасыщенных материалов различного строения, содержащих нитрогруппы» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры ХТВМС Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», состоявшемся 19 апреля 2023 года, протокол № 11. В обсуждении приняли участие: 8 человек

Принимало участие в голосовании 13 человек. Результаты голосования: «За» - 13 человек, «Против» - 0 человек, воздержались - 0 человек, протокол № 11 от 19 апреля 2023 года.

Декан ИХТ факультета, профессор



В. П. Синдицкий

Секретарь заседания



Н. Н. Кондакова

ПРОТОКОЛ

заседания кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений
(ХТВМС) Федерального государственного бюджетного учреждения высшего
образования «Российского химико-технологического университета
имени Д.И. Менделеева»

от «19» апреля 2023 г. № 11

Присутствовали: профессор Синдицкий В.П., профессор Петров В.А., профессор Акинин Н.И., профессор Васин А.Я., профессор Денисюк А.П., доцент Серушкин В.В., доцент Райкова В.М., доцент Шепелев Ю.Г., доцент Сизов В.А., вед.н.с Демидова Л.А., к.т.н Черный А.Н., ст. преподаватель Филатов С.Н., ст. преподаватель Михалев Д.Б., доцент Юдин Н.В., ст. преподаватель Егоршев В.Ю., вед. инженер Кондакова Н.Н.

Всего присутствовало: 16 человек.

ПОВЕСТКА ДНЯ

Предварительное рассмотрение диссертационной работы соискателя кафедры ХТВМС РХТУ им. Д.И. Менделеева Зар Ни Аунга на тему: «Закономерности влияния катализаторов на горение энергонасыщенных материалов различного строения, содержащих нитрогруппы».

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Тема диссертационной работы Зар Ни Аунга и научный руководитель доктор технических наук, профессор Денисюк Анатолий Петрович утверждены на заседании Ученого совета университета (протокол № 124 от 28 марта 2018 г.).

СЛУШАЛИ:

Сообщение Зар Ни Аунга, изложившего основное содержание своей диссертационной работы.

Зар Ни Аунгу были заданы следующие вопросы:

- 1) доцент Райкова В.М. – Почему Вы выбрали такие взрывчатые вещества для исследования? Следует уточнить авторство исследований свойств тринитрорезорцина.
- 2) профессор Синдицкий В.П. – Почему Вы взяли НЦ и нитроэфиры?
- 3) профессор Васин А.Я. – Как вы определяли необходимое количество катализатора? Где катализатор влияет сильнее в ВВ или в порохе?
- 4) профессор Синдицкий В.П. – На что влияет катализатор при термическом разложении ТНР? Как действует металл на сажистый каркас?
- 5) профессор Акинин Н.И. – В каком виде никель находится на каркасе?
- 6) ст. преподаватель Егоршев В.Ю. – Какой вывод Вы сделали из расчета теплового баланса? Необходимо указать откуда взяты расчетные формулы.
- 7) к.т.н Черный А.Н. – Как меняется плотность при добавке УНТ? Как ориентируются УНТ при прессовании?
- 8) доцент Серушкин В.В. – Какой класс веществ наиболее подвержен катализу?
- 9) ст. преподаватель Егоршев В.Ю. – Почему ТНФ слабо катализируется, а ТНР хорошо?
- 10) доцент Райкова В.М. – У Вас выделен отдельный раздел «Обсуждение результатов»?

Зар Ни Аунгу были сделаны ряд замечаний по работе:

- 11) профессор Синдицкий В.П. – Графики необходимо сделать более наглядными. Необходимо привести химические формулы используемых веществ.
- 12) доцент Серушкин В.В. – Часть того, что Вы приводите в разделе «Научная новизна» лучше перенести в раздел «Теоретическая значимость». Необходимо указать влияние химического строения на катализ.
- 13) профессор Акинин Н.И. – Выводы по работе следует сделать короче.

В обсуждении приняли участие: 8 человек

ПОСТАНОВИЛИ:

Заслушав и обсудив диссертационную работу Зар Ни Аунга, принять следующее заключение.

Председатель заседания
Декан ИХТ факультета, профессор



В. П. Синдицкий

Секретарь заседания



Н. Н. Кондакова