

А. А. ЗЕНИН, О. И. ЛЕЙПУНСКИЙ, В. М. ПУЧКОВ

О МЕСТЕ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ГОРЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 17 VII 1970)

Введением катализатора можно регулировать скорость горения конденсированного вещества. Для понимания действия катализатора и механизма горения конденсированного вещества большой интерес представляет выяснение вопроса о месте действия катализатора, так как оно в значительной мере определяет реакции, на которые катализатор оказывает ускоряющее действие. Известны ⁽¹⁾ следующие характерные зоны горения, определяемые измерением распределения температуры: зона прогрева в конденсированной фазе (к-фазе), зона разложения к-фазы около поверхности горящего пороха, в которой идет газификация и первичные реакции, и газовая зона, где постепенно завершаются реакции горения. В одной из наиболее обстоятельных работ по вопросу о действии катализаторов при горении конденсированного вещества ⁽²⁾ делается вывод, что местом действия железосодержащих катализаторов (Fe_2O_3 , в частности) является газовая фаза, точнее — диффузионное пламя продуктов разложения перхлората аммония (ПХА). Однако вывод Питтмана о решающей роли газовых реакций при катализе горения конденсированного вещества однозначно не решает вопроса о месте действия катализатора, поскольку большое количество газофазных включений существует и в зоне разложения к-фазы.

Целью настоящей работы является обнаружение тех изменений в термической структуре зоны горения, которые вызывает введение катализатора Fe_2O_3 в твердое топливо. Эти изменения позволяют сделать вывод о месте действия катализатора. Объектом исследования выбрана смесь полиметилметакрилата (ПММА) и ПХА с весовым соотношением 22,5 : 77,5 с добавкой 1% порошка Fe_2O_3 и без добавки. В работе ⁽³⁾ показано, что введением 1% Fe_2O_3 скорость горения смеси ПММА с ПХА указанного соотношения может быть увеличена в 2 раза. Смесь прессовалась в шашки размером $8 \times 7 \times 24$ мм. Эффективные размеры частиц ПММА, ПХА и Fe_2O_3 (ч.д.а.) составляли 2—4 м. Опыты проведены в бомбе постоянного давления в атмосфере азота при давлениях 5—60 атм.

В работе получены распределения температуры в конденсированной и газовой фазах с помощью тонких (толщиной 3,5 м) вольфраморениевых термопар, запрессованных в шашки (см. ^(4, 5)). Основные результаты экспериментов приведены в табл. 1, из которой видно, что введение катализатора оказывает следующее воздействие (при давлениях, при которых его ускоряющее действие является существенным, т. е. выше ~ 10 атм):

1) катализатор уменьшает градиент температуры в газовой фазе. Соответственно уменьшается подвод тепла из газовой фазы в конденсированную q ; 2) катализатор заметно увеличивает ширину зоны прогрева + разложения в к-фазе (увеличение Δ); 3) катализатор увеличивает выделение тепла в зоне разложения к-фазы и в непосредственно прилегающем к ней (т. е. неразличимом термопарой) газовом слое Q ; 4) введение катализатора практически не изменяет среднюю объемную скорость тепловыделения в газовой фазе.

Таблица 1

P , атм.	u , мм/сек	$T_{\text{п}}$, °C	$\varphi_{\text{п}} \cdot 10^{-4}$, °C/см	Δ	q , кал/г	Q , кал/г	$\Phi \cdot 10^{-4}$, кал/см ² сек
5	4,0	400	14	1,0	27	87	3,3
	5,0	400	14	1,7	22	92	4,3
18	5,5	500	25	1,3	40	104	8,1
	7,0	500	20	4,1	25	119	8,3
30	8,0	650	19	1,8	27	162	9,1
	14,0	700	12	5,5	10	192	10,0
60	7,0	700	55	2,1	93	109	23,0
	14,4	700	25	3,5	21	181	21,5

Примечание. Числа над чертой—смесь без катализатора, под чертой—с катализатором. Здесь P —давление, u —линейная скорость горения, $T_{\text{п}}$ —температура поверхности горящей смеси, $\varphi_{\text{п}}$ —градиент температуры в газовой фазе у поверхности; Δ —отношение измеренной ширины зоны прогрева + разложения в ж-фазе к вычисленной по известной формуле Михельсона; q —количество тепла, подводимое из газовой фазы посредством теплопроводности в ж-фазу (на грамм смеси); Q —количество тепла, выделяемое в реакционном слое ж-фазы (на грамм смеси); Φ —средняя объемная скорость тепловыделения в газовой фазе, над горящей поверхностью (°).

Полученные закономерности говорят о том, что местом действия катализатора Fe_2O_3 при горении взятой смеси в указанном интервале давлений должен быть приповерхностный слой конденсированной фазы и неосновной объем газовой фазы.

Следовательно, катализатор влияет на те начальные реакции, которые происходят в этом слое.

Отметим еще, что время диффузии газообразных продуктов, приходящихся на одну частицу катализатора (^{7, 8}) применяемого размера ($\sim 3 \mu$) составляет 10^{-3} сек., что на два порядка больше времени пребывания частиц катализатора в газовой фазе (10^{-5} сек.) и, по грубой оценке, в несколько раз превышает время пребывания частиц катализатора в приповерхностном слое. Чтобы понять эффективность действия катализатора в этих условиях, т. е. когда он заведомо не успевает прийти в контакт со всей массой катализируемых реагентов, надо предположить возможность распыления катализатора во время горения и реагирования на катализаторе только малой части вещества (может быть, образование веществ, определяющих кинетику реакций).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Зенин, А. П. Глазкова и др., Физ. горен. и взрыва, № 3, 299 (1968).
² Ч. У. Питтман, AIAA J, 7, № 2 (1969). ³ В. С. Никифоров, Н. Н. Бахман, Физ. горен. и взрыва, № 2, 270 (1969). ⁴ А. А. Зенин, там же, № 3, 67 (1966).
⁵ Ю. В. Фролов, А. А. Зенин, В. П. Яковлев, там же, № 4, 544 (1969). ⁶ А. А. Зенин, там же, № 2, 28 (1966). ⁷ О. И. Лейпунский, А. Г. Истратов, II Всесоюз. симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докладов, Черногоровка, 1969, стр. 24. ⁸ О. И. Лейпунский, ЖФХ, 34, № 1, 177 (1960).