Доклады Академии наук СССР
1973. Том 208, № 6

УДК 541.126+662.611

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. К. БОБОЛЕВ, А. Л. БРЕЙТЕР, В. М. МАЛЬЦЕВ, П. Ф. ПОХИЛ,
Е. И. ПОПОВ, П. П. ПОПОВА, Ф. С. СОКОЛОВСКИЙ, С. В. ЧУЙКО

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНТЕРВАЛА ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 10 VII 1972)

Горение конденсированных систем представляет собой сложный многостадийный процесс, при котором последовательно-параллельные химические реакции протекают одновременно в слое конденсированного вещества (к-фазе), в диспергированных частицах и каплях и в активных газообразных полупродуктах горения ([1]). Действие катализаторов горения заключается в изменении скорости и последовательности химических реакций, благодаря чему профиль тепловыделения перестраивается таким образом, что возрастает теплонапряженность ранних стадий горения. Для раскрытия механизма действия катализаторов и для определения путей повышения их эффективности необходимо установить пространственную и температурную зону, в пределах которой катализатор взаимодействует с продуктами превращения конденсированной фазы и вызывает изменение скорости горения.

Изучая каталитический эффект при раздельном введении катализатора в компоненты конденсированной системы ([2]) и при горении составов, содержащих замещенные соли перхлората аммония ([3]), авторы высказывают предположение, что зоной воздействия катализаторов на процесс горения перхлоратаммониевых составов является газовая фаза. Катализ в конденсированной фазе затруднен тем, что частицы катализатора покидают горящую поверхность в конденсированном виде ([4]). Возможность воздействия катализатора в к-фазе должна быть особенно мала при высоких давлениях, когда уменьшаются толщина прогретого слоя и время, отводимое для протекания каталитических реакций в к-фазе ([5, 6]). Напротив, данные об увеличении тепловыделения в к-фазе и об уменьшении теплоотвода из газовой фазы в к-фазу позволили авторам работ ([7, 8]) предположить, что зоной каталитического воздействия является приповерхностный слой конденсированной фазы. К такому же выводу приводит сравнение времени пребывания частиц катализатора в к-фазе и в газовой фазе с временем, необходимым для протекания химических реакций ([7–9]). Наконец, в работе ([10]) сделан вывод, что действие катализатора горения конденсированной системы начинается в к-фазе, где интенсифицируется скорость взаимодействия продуктов разложения смеси, и завершается в факеле пламени. Спектрально-оптические исследования ([11]) показали, что катализатор горения баллиститного состава (салицилаты свинца и меди) одновременно действует в различных зонах горения (в к-фазе и газовой фазе).

Для экспериментальной оценки температурной области действия катализаторов горения конденсированных систем предлагается метод капсулирования частиц катализатора защитными пленками известной термостойкости. До своего разрушения пленка исключает действие катализатора, а затем катализатор может принять участие в процессе горения. Сопоставление полученных результатов позволяет из суммарного действия катализатора выделить эффект в ограниченном интервале температур и тем са-

мым оценить температурную область действия катализатора. Применение катализатора с различными видами покрытия, отличающимися температурой разрушения, позволит распределить эффект катализа между узкими температурными интервалами. Сравнивая найденную температурную область с профилями температур и скоростей потока, можно установить также пространственную зону действия катализатора и оценить характерные времена реакций.

Предложенный метод применен для изучения температурной и пространственной зоны действия катализатора при горении модельной прессованной смесевой системы, состоявшей из перхлората аммония дисперсно-

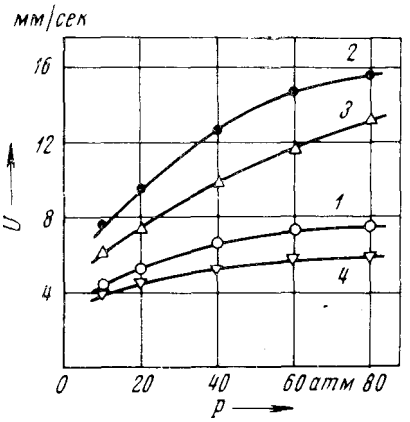

Рис. 1

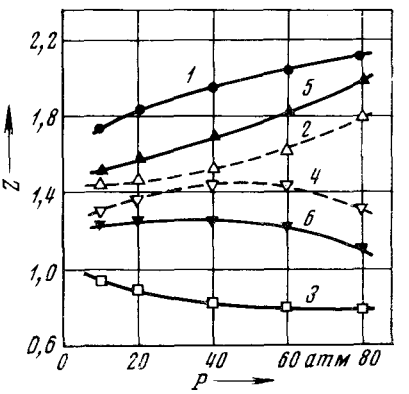

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости горения модельных составов от давления

Рис. 2. Зависимость отношения скоростей горения катализированного и исходного составов (z) от давления

стью 63μ и полиметилметакрилата дисперсностью 3μ; $\alpha = 1{,}5$. В качестве катализатора использовался порошок железа с размером частиц 100—200μ, способный давать значительное повышение скорости горения ([11], [12]). Количество вводимого катализатора (6%) лежит в области насыщения эффекта катализа ([4], [13]). Оценка эффекта катализа производилась по скорости горения смеси в интервале 10—80 атм.

Для ограничения эффекта катализа порошок железа покрывался слоем никеля толщиной 1,5μ. Выбор никеля в качестве покрытия вытекает из результатов предварительных экспериментов, показавших весьма слабое влияние этого металла на скорость горения изучавшейся системы. Надежность защиты катализатора проверялась микроскопическим исследованием шлифов частиц, методами дериватографии и специальными опытами, где использовались порошки с пленкой большей толщины. Исследование шлифов частиц показало, что покрытие равномерное и сплошное. Дериватограммы смесей с добавкой никеля и с добавкой железа, покрытого никелем, полностью совпадали. Наконец, скорости горения смесей, в которые вводились порошки железа, покрытого пленкой никеля различной толщины, были одинаковы. Чтобы исключить влияние никелевого покрытия, отдельно изучено горение смеси, содержащей эквивалентное по величине поверхности количество порошка никеля.

Значения скоростей горения исследованных составов в зависимости от давления приведены на рис. 1. Кривая *1* показывает скорость горения исходного состава, а кривые *2*, *3* и *4* — скорости горения составов, содержащих соответственно железо, капсулированное железо и никель. На рис. 2 показаны рассчитанные величины отношений скоростей горения катализированного и исходного составов z (кривая *1* — Fe, *2* — капсулированное железо, *3* — Ni). Как видно из рисунков, порошок железа обладает значи-

тельным каталитическим действием ($z_1 = 1{,}75-2{,}1$), порошок железа, покрытого никелем,— несколько меньшим каталитическим действием ($z_2 = 1{,}45-1{,}8$), а порошок никеля — некоторым ингибирующим действием ($z_3 = 0{,}8-0{,}9$). Покрытие экранирует катализатор от контакта с компонентами смесевой системы или продуктами их превращения до тех пор, пока пленка находится в твердом состоянии, в данном случае — до температуры плавления никеля (1453°). После расплавления жидкая пленка никеля срывается с частицы или растворяется в железе, образуя сплав, содержащий свыше 90% Fe. Предохраняющее действие никелевой пленки прекращается, и железо вступает во взаимодействие с продуктами разложения смеси, ускоряя протекание химических реакций. Таким образом, порошок железа начинал действовать в пространственно-температурной зоне факела пламени, лежащей выше области с температурой 1450°. Соответственно разность между полным эффектом катализа (при введении чистого железа) и эффектом, ограниченным снизу температурой 1450° (при введении капсулированного железа) выражает действие катализатора в зоне температур до 1450° (кривая *4*, рис. 2). Величина дефицита каталитического эффекта Δz составляет 0,3—0,45.

Ингибирующее действие никеля (кривая *3*, рис. 2) должно проявляться и в составах, содержащих порошки с никелевой пленкой, что следует учитывать при определении каталитического эффекта капсулированного железа. Для этого величина z, полученная при введении в исходный состав капсулированного железа, должна быть увеличена на величину ингибирующего эффекта, создаваемого никелем. Скорректированный z_2' (кривая *5*, рис. 2) равен 1,5—2,0, а скорректированный недобор эффекта $\Delta z'$ составляет 0,25—0,1.

Таким образом, основной зоной действия добавки железа в исследованной системе является область горения с температурой выше 1450°. За счет действия катализатора в этой зоне скорость горения повышается на 50—100%. Еще 25—10% прироста скорости горения достигается благодаря действию катализатора в низкотемпературной зоне волны горения.

Оценивая относительный вклад каждой из температурных областей в формирование эффекта катализа, получаем, что (без поправки на ингибирующее действие никелевой пленки) доля высокотемпературных реакций составляет 55—70%, а доля низкотемпературных реакций 45—30%. С учетом ингибирующего влияния никеля доля высокотемпературных реакций составит 70—90%, а низкотемпературных 30—10%.

Сопоставление полученных результатов с температурным профилем горения исходной смеси показывает, что область горения с температурой ниже 1450° приходится на конденсированную фазу и сравнительно тонкий (менее 0,1 мм при 40 атм.) надповерхностный слой газовой фазы. Следовательно, бóльшая доля (70—90%) воздействия железного катализатора при горении смеси перхлората аммония и полиметилметакрилата приходится на высокотемпературную часть газовой фазы, причем эта доля растет с давлением. Ведущая роль газовой фазы в формировании эффекта катализа подтверждается характером зависимости распределения эффекта катализа между температурными областями от давления: абсолютная величина прироста скорости горения за счет высокотемпературных реакций непрерывно растет с давлением, а за счет низкотемпературных — в целом не увеличивается.

Предложенный метод может быть полезен для исследования температурных и пространственно-временны́х интервалов действия катализаторов горения конденсированных систем в зависимости от химического состава, условий горения и т. д.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. Ф. Похил, Физика взрыва, **2**, 181 (1953). [2] G. S. Pearson, Combustion Science and Technology, **3**, 4, 155 (1971). [3] Ч. Ю. Питтмен, Ракетная техника и космонавтика, **7**, 2, 167 (1969). [4] В. С. Ермолаев, А. И. Коротков, Ю. В. Фролов, Физика горения и взрыва, **5**, 2, 286 (1969). [5] А. Дж. Сэбеделл, Дж. Веноград, М. Саммерфилд, Ракетная техника и космонавтика, **3**, 9, 16 (1965). [6] М. У. Бэкстед, Дж. Д. Хайтауэр, Там же, **5**, 10, 70 (1967). [7] А. А. Зенин, О. И. Лейпунский, В. М. Пучков, ДАН, **198**, № 2, 361 (1971). [8] О. И. Лейпунский, А. А. Зенин, В. М. Пучков, Матер. III Всесоюзн. симпозиума по горению и взрыву, Черноголовка, 1971, стр. 49. [9] О. И. Лейпунский, А. Г. Истратов, Матер. II Всесоюзн. симпозиума по горению и взрыву, Черноголовка, 1969, стр. 24. [10] В. К. Боболев, М. Я. Ген и др., Физика горения и взрыва, **7**, 3, 366 (1971). [11] В. М. Мальцев, М. Саммерфилд, Матер. XI, Всесоюзн. конфер. по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем, Одесса, 1972. [12] R. W. Jacobs, H. M. Whitehead, Chem. Rev., **69**, 4, 551 (1969). [13] В. И. Авдюнин, Н. Н. Бахман и др., Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технол., **14**, 5, 666 (1971).