

Рис. 2. Горение гексамина (а) и триамина (б) нитрата кобальта при 100 ати.

комплексу уменьшается (см. таблицу). По-видимому, при наличии NO_3^- -групп во внутренней сфере комплекса становится возможным окисление аммиака непосредственно в к-фазе. На это указывают значительная глубина зоны разложения при горении тетра- и триаминокомплекса, а также уменьшение зависимости скорости горения от давления у последней соли. С увеличением выделения тепла в к-фазе скорость горения комплексов кобальта (III) увеличивается.

Поступила в редакцию
18/X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Preller. Explosivstoffe, 1964, 12, 8, 173.
2. А. А. Шидловский, В. В. Горбунов. ЖПХ, 1968, 41, 2075.
3. В. В. Горбунов, А. А. Шидловский, Л. Ф. Шмагин. ФГВ, 1971, 7, 4.
4. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 1964, 58, В.
5. M. Mori. Nippon Kagaku Zasshi, 1958, 78, 1251.
6. Technical Note, 270—4, Washington, 1969.

УДК 541.128

НАКОПЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯДА ПРИ ГОРЕНИИ

И. Н. Лобанов, В. Н. Чуваев, Н. Н. Бахман

(Москва)

При изучении механизма действия катализаторов на скорость горения конденсированных систем важно знать реальную концентрацию катализатора в зоне, которая определяет скорость горения. В этой зоне горючее и окислитель полностью или частично газифицируются. Частицы гетерогенного катализатора взвешены в потоке продуктов газификации. Концентрация частиц катализатора в таком двухфазном потоке может существенно отличаться от своего значения в конденсированной фазе (к-фазе). Концентрация частиц, в принципе, может быть рассчитана теоретически, однако применительно к условиям горения реальные результаты получены только для предельных случаев [1].

Концентрация и размер частиц катализатора в зоне горения могут быть определены экспериментально с помощью киносъемки или отбора на пластины, вводимые в факел пламени, однако результаты, полученные таким путем, являются пока довольно ограниченными.

В наших опытах со смесями перхлората аммония с полиметилметакрилатом и полистиролом при введении добавок Fe_2O_3 на поверхности горящих зарядов отчетливо наблюдались (визуально и с помощью киносъемки) ярко светящиеся точки¹. При введении катализатора до $>10\%$ (Fe_2O_3 , аэросил (АС)) значительная его часть вместе с сажистыми частицами образует скелет, сохраняющий форму заряда. В работе [3] было показано, что размер светящихся очагов, которые возникали на поверхности горящих зарядов ПХА+ПММА ($\alpha=1$) при введении 1% Fe_2O_3 дисперсностью менее 5 мк, составляет $100\div 300$ мк.

В работе [4] проанализированы частицы катализатора (Fe_2O_3 , АС), отобранные из продуктов сгорания смеси ПХА+ПММА ($\alpha=0,61$, $p=1$ ат), и было показано, что имеет место сильная агрегация частиц. Так, удельная поверхность $S_{уд}$ АС, по адсорбционным данным, после горения при содержании АС в исходном заряде $m_{к_0}$, 1% составляла $10\text{—}15$ м²/г, а при $m_{к_0}=10\%$ — всего $0,8$ м²/г, т. е. уменьшалась по сравнению с удельной поверхностью исходного АС (290 м²/г) на $1\text{—}2$ порядка.

В работе [5] из продуктов сгорания перхлората аммония с добавкой 2% Fe_2O_3 на холодную поверхность отбирались частицы Fe_2O_3 . Оказалось, что определенная методом тепловой десорбции аргона для таких частиц $S_{уд}$ была вчетверо ниже, чем для исходной Fe_2O_3 (соответственно 30 и 120 м²/г).

Помимо попыток экспериментального определения концентрации и размера частиц катализатора непосредственно в зоне горения, полезные результаты могут быть получены при исследовании поверхности зарядов, внезапно погашенных в ходе горения.

В работе [5] заряды ПХА с добавками 2% Fe_2O_3 или 2% CuO ($S_{уд} \approx 1$ м²/г) гасились с помощью металлической пластины, и их поверхность исследовалась с помощью электронного микроскопа. Спектр размеров частиц Fe_2O_3 был очень широким (от $0,01$ до 100 мк); предполагалось, что крупные частицы появлялись в результате слипания мелких. На поверхности образцов с CuO слипания частиц не наблюдалось.

В данной работе² двумя различными методами исследовалось распределение частиц катализатора в поверхностном слое зарядов ПХА+ПММА+ Fe_2O_3 , погашенных на металлической подложке или сбросом давления.

Методика проведения опытов

Эксперименты были проведены со смесями ПХА и ПММА с размером частиц 9 и $3\div 5$ мк соответственно. В качестве катализатора горения применялась окись железа (ч. д. а.), размер частиц ~ 2 мк. Катализатор вводился сверх 100% вещества в количестве $0,5\text{—}10\%$. Исследуемая смесь тщательно перемешивалась и спрессовывалась в квадратной пресс-форме в образцы размером $10\times 10\times 10$ мм до относительной плотности $0,93\div 0,96$.

Заряды сжигались в бомбе постоянного давления в азоте. Экспериментальная установка описана в работе [6]. В процессе горения образцы гасились методами сброса давления и гашения на металличе-

¹ Отметим, что в работе [2] накалинные частицы катализатора обеспечивали значительное расширение пределов горючести смесей ПХА+ПММА.

² Работа выполнена в 1970 г.

ской подложке. Сброс давления в бомбе осуществлялся через заранее заданные промежутки времени со скоростью $4 \cdot 10^5 \div 10^4$ ат/с. Для гашения на металлической подложке заряд определенной длины, установленный на полированной медной пластине, поджигался с торца. При приближении фронта пламени к пластине резко увеличивался теплоотвод в металл и, когда толщина несгоревшей части заряда Δ уменьшалась до некоторого критического значения Δ_* , горение затухало. В наших опытах величина Δ_* была меньше 200 мк. Отметим, что гашение на металлической подложке подробно рассмотрено в работах [7, 8].

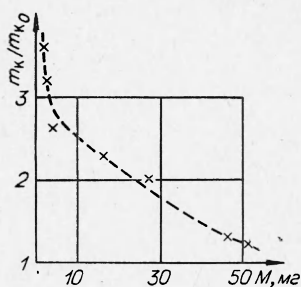


Рис. 1. Зависимость степени накопления Fe_2O_3 от массы исследуемой навески M .

Для определения концентрации окиси железа на поверхности погашенных зарядов применялись микроскопный и калориметрический методы.

При использовании первого метода с помощью микроскопа МИК-1 подсчитывалось число частиц N (на единицу площади), средний размер частиц \bar{a} и доля площади S_k , занятая окисью железа на поверхности погашенных зарядов. При втором методе навеска смеси, взятая с поверхностного слоя заряда (для образцов, погашенных сбросом давления, срезался слой толщиной 200—500 мк; для образцов, погашенных на подложке, снимался весь оставшийся слой заряда), взвешивалась на микровесах и растворялась в смеси соляной и азотной кислот на водяной бане. Затем по методике, описанной в [9], готовились специальные пробы для калориметрирования. В качестве окислительно-восстановительного индикатора применялся 2,2-дипиридил. Содержание окиси железа определялось по заранее подготовленной калибровочной кривой.

Проведенные исследования показали, что как метод гашения зарядов, так и метод определения концентрации катализатора заметно влияют на экспериментальные результаты.

Микроскоп позволяет определить изменение числа на единице площади поверхности и тем самым изменение доли поверхности, занятой частицами, при варьировании тех или иных параметров (α , p и т. д.). Однако микроскоп не позволяет сколько-нибудь надежно вычислить весовую концентрацию катализатора в поверхностном слое (m_k). Калориметрическим же методом это можно сделать. Однако m_k зависит от толщины слоя, взятого для анализа. Опыты показали, что чем больше исследуемая навеска M (при заданном поперечном сечении заряда), тем ниже m_k/m_{k_0} (рис. 1). Этот результат показывает, что концентрация катализатора максимальна на поверхности заряда.

Следовательно, надежно судить о влиянии определенного параметра на величину m_k можно лишь при $M = \text{const}$. Кроме того, калориметрический метод не позволяет судить о числе частиц катализатора и их размерах.

Необходимо также отметить, что заряды, погашенные сбросом давления, как правило, имели менее ровную поверхность, чем заряды, погашенные на металлической подложке.

Поскольку в микроскопном методе считаются все частицы, лежащие на поверхности, величины N и S_k в первом случае были, как правило, больше, чем во втором. Так, для смеси ПХА+ПММА с добавкой Fe_2O_3 были получены следующие результаты (при $p=20$ ат и $\alpha=0,6$):

m_{k_0} , %	0,1	1,0	5,0	10,0
S_k (сброс)/ S_k (подложка)	1,35	1,48	1,32	1,48

Результаты опытов и их обсуждение

Проведенные опыты показали, что концентрация катализатора в поверхностном слое погашенных зарядов может быть значительно выше, чем концентрация катализатора в исходном заряде. Таким образом, в ходе горения на поверхности заряда может накапливаться катализатор. Это накопление естественно характеризовать величиной m_k/m_{k_0} .

На рис. 2 показана зависимость $m_k/m_{k_0} = f(m_{k_0})$ для случая, когда заряд гасился на металлической подложке, а концентрация Fe_2O_3 определялась калориметрически. Из рис. 2 видно, что степень накопления катализатора снижается сильно при малых m_{k_0} и слабо при больших. Если заряд гасился сбросом давления (и анализировался калориметрически), степень накопления катализатора была гораздо ниже ($m_k/m_{k_0} \approx 1,2$), чем при гашении на подложке, и очень слабо зависела от m_{k_0} .

Такое значительное влияние метода гашения заряда, видимо, объясняется следующими причинами. При гашении сбросом давления навеска вещества, взятая для анализа, была гораздо выше, чем при гашении на подложке (при $p=20$ ат соответственно 40—80 мг и 2—4 мг). Из рис. 1 видно, что при увеличении M степень накопления существенно уменьшается.

При резком сбросе давления частицы катализатора, находящиеся на поверхности, могут уноситься потоком газа.

Влияние соотношения α между горючим и окислителем на величину m_k/m_{k_0} было изучено для случая гашения на подложке. Из рис. 3, где представлены результаты, полученные калориметрическим методом, видно, что при $\alpha=1 \div 1,5$ степень накопления катализатора минимальна, а при отклонении от этого значения (как в сторону избытка окислителя, так и в сторону избытка горючего) величина m_k/m_{k_0} возрастает.

Важно отметить, что положение минимума на кривой $m_k/m_{k_0} = f(\alpha)$ примерно совпадает с положением максимума на кривой $u(\alpha)$, т. е. степень накопления катализатора минимальна для состава с максимальной скоростью горения. Кривые $S_k = f(\alpha)$, полученные микроскопным методом, имеют аналогичный вид. Из рис. 3 также видно, что степень накопления катализатора снижается при увеличении m_{k_0} . Это согласуется с результатами, показанными на рис. 2.

При увеличении давления степень накопления катализатора возрастает. На рис. 4 показана зависимость $m_k/m_{k_0} = f(p)$ для зарядов, погашенных на подложке (концентрация Fe_2O_3 определялась калориметрически).

Микроскопный метод для зарядов, погашенных на подложке, также дает заметное увеличение доли поверхности, занятой катализатором, по мере роста давления (см. таблицу).

Если заряд заданной длины гасить сбросом давления, постепенно увеличивая время до момента гашения, или при гашении на подложке увеличивать начальную высоту заряда, то степень накопления катализатора возрастает. На

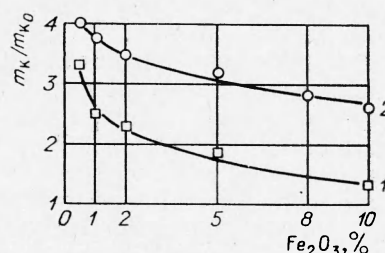


Рис. 2. Зависимость степени накопления Fe_2O_3 от его процентного содержания в исходной смеси ПХА+ПММА, ($\alpha=0,6$), p_0 , ат: 1 — 1; 2 — 20.

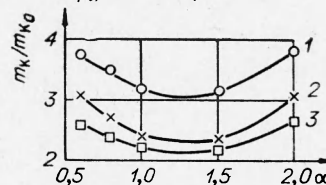


Рис. 3. Зависимость степени накопления Fe_2O_3 от соотношения компонентов смеси α ; $p=20$ ат; Fe_2O_3 , %: 1 — 1; 2 — 5; 3 — 10.

рис. 5 показана зависимость $m_k/m_{k_0} = f(l)$ для заряда, погашенного на подложке (метод анализа калориметрический). Видно, что при увеличении l от 1 до 10 мм степень накопления катализатора возрастает примерно в полтора раза. При гашении сбросом давления и использовании того же метода анализа m_k/m_{k_0} также возрастает с ростом l , но зависимость $m_k/m_{k_0} = f(l)$ значительно слабее, чем при гашении на подложке.

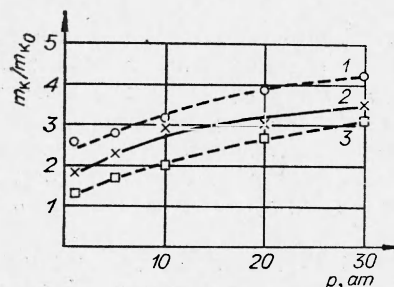


Рис. 4. Зависимость степени накопления Fe_2O_3 в смеси ПХА+ПММА ($\alpha = 0,6$) от давления. Обозначения см. на рис. 3.

$P, ат$	S_K	
	$m_{K_0} = 1\%$	$m_{K_0} = 10\%$
1	6,90	69,8
5	7,28	78,2
10	7,67	81,5
20	8,30	83,8
30	8,55	83,8

Микроскопный метод также обнаруживает увеличение доли поверхности, занятой Fe_2O_3 , по мере роста l при обоих методах гашения заряда.

Исследование поверхности зарядов микроскопным методом показывает, что видимый размер частиц Fe_2O_3 возрастает по мере его увеличения в исходном заряде, а также с ростом давления. Так, при увеличении m_{k_0} от 1 до 10% средняя площадь, занимаемая одной частицей, возрастает в 2,5÷3 раза, а при росте давления от 1 до 30 ат — в 1,5÷1,8 раза.

Естественно думать, что такие «частицы» представляют собой агломераты, состоящие из мелких частиц Fe_2O_3 . Соответственно изменение видимого размера «частицы» свидетельствует об изменении степени агломерации частиц.

Измерение концентрации катализатора в поверхностном слое погашенных зарядов представляет интерес в качестве метода оценки концентрации катализатора в зоне горения. Однако две эти величины отнюдь не тождественны. Типичным является случай, когда в результате газификации горючего и окислителя частицы труднолетучего катализатора (например, Fe_2O_3) оказываются взвешенными в потоке газа.

Число частиц в $1 см^3$ двухфазного потока N' и в $1 см^3$ к-фазы N связаны простым соотношением [1]:

$$N' = N \frac{u}{\chi}, \quad (1)$$

где u — скорость горения; χ — скорость частиц. При этом достаточно мелкие частицы быстро ускоряются газом, их скорость приближается к скорости газа ($\chi \approx u$), а концентрация становится на несколько порядков ниже, чем в к-фазе:

$$N' \approx N \frac{u}{v} \approx N \frac{\rho_r}{\rho} \ll N.$$

Здесь ρ_r — плотность газа, ρ — плотность исходной конденсированной системы. Однако вблизи поверхности, где частицы еще не успели разогнаться, имеется тонкий слой с повышенной концентрацией частиц.

Для достаточно крупных частиц (или частиц с достаточно большой адгезией к поверхности и друг к другу) $\chi \approx u$ и соответственно $N' = N$. В этом случае частицы образуют на поверхности пористый слой, через который прорываются струи газа. Толщина этого слоя h может либо непрерывно расти в ходе горения (если унос частиц полностью отсутствует, то h пропорциональна высоте сгоревшей части заряда), либо может достигать некоторой определенной толщины h_* и в дальнейшем не меняться. Наконец, в некоторых условиях наблюдается периодическое нарастание слоя определенной толщины (1—2 мм), его отрыв и унос газом, нарастание нового слоя и т. д.

Если бы можно было мгновенно «заморозить» слой частиц на поверхности заряда, то, измеряя концентрацию частиц на различных расстояниях от поверхности, можно было бы найти искомую концентрацию катализатора в зоне горения.

Однако имеющиеся методы гашения зарядов могут существенно изменять плотность слоя частиц над поверхностью заряда. Так, например, при гашении сбросом давления слой частиц, если он достаточно рыхлый, может срываться с поверхности. При гашении же на подложке (горение сверху вниз) частицы, уносимые газом во время горения, могут осесть на поверхность и образовать сравнительно плотный слой. Лишь в случае, когда при горении на поверхности образуется достаточно прочный «скелет», состоящий из частиц катализатора, гашение, по-видимому, не вносит больших погрешностей.

Из сказанного следует, что существующие методы гашения не позволяют измерить распределение концентрации катализатора по высоте зоны горения. На погашенных зарядах удается определить лишь среднюю концентрацию и размер частиц катализатора в слое определенной толщины в функции тех или иных параметров. Химический анализ, проведенный в данной работе, позволяет также рассчитать, во сколько раз эта концентрация отличается от концентрации катализатора в исходном заряде. Разумеется, такое определение «средней поверхностной концентрации» имеет смысл, если слой частиц на поверхности достаточно тонок, и не может быть применено к «скелету» из частиц катализатора.

Рассмотрим теперь некоторые конкретные результаты, полученные в данной работе.

Наиболее интересной является отчетливая зависимость между степенью накопления катализатора в поверхностном слое и скоростью потока газа: чем выше v (и, следовательно, чем больше унос частиц), тем ниже $m_k/m_{к0}$. Так, при изменении соотношения между горючим и окислителем α минимальная степень накопления наблюдается для состава с максимальной скоростью горения и, следовательно, с максимальной скоростью оттока газа, так как изменение молекулярного веса газа при изменении α в интервале $\alpha = 0,5 \div 2$ сравнительно невелико. Далее, степень накопления катализатора уменьшается при уменьшении давления, поскольку при этом увеличиваются удельный объем и скорость газа $\left(v \approx \frac{\rho u}{\rho_r} \sim \frac{1}{p^{1-\nu}} \right)$.

Рост степени накопления катализатора по мере увеличения времени горения (более существенный при гашении на подложке и менее существенный при гашении сбросом давления) свидетельствует о медленном увеличении толщины слоя частиц на поверхности заряда по мере его сгорания.

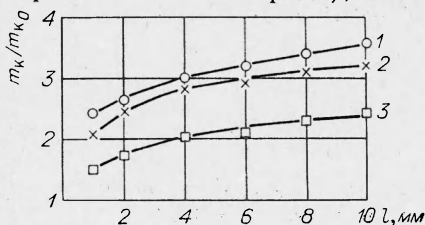


Рис. 5. Зависимость степени накопления Fe_2O_3 в смеси ПХА+ПММА ($\alpha = 0,6$; $p_0 = 10$ ат) от длины сгоревшей части заряда. Обозначения см. на рис. 3.

Парадоксально, однако, что при увеличении процента катализатора в исходном составе степень накопления катализатора в изученном интервале параметров не увеличивается (при гашении сбросом давления) или даже существенно снижается (при гашении на подложке).

В заключение авторы благодарят сотрудников Института геохимии и аналитической химии АН СССР С. Б. Саввина и Н. С. Классову за ценные консультации по калориметрическому методу анализа.

Поступила в редакцию
6/II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
2. В. В. Евдокимов, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1969, 5, 4.
3. В. К. Боболев, М. Я. Ген и др. ФГВ, 1971, 7, 3.
4. Т. И. Андрианова, Н. Н. Бахман и др. ЖФХ (в печати).
5. О. П. Коробейничев, И. А. Рыжак, П. Н. Кузнецов. ФГВ, 1972, 8, 2.
6. Б. Ф. Широков, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1972, 8, 2.
7. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1968, 4.
8. О. И. Нефедова, С. С. Новиков и др. ПМТФ, 1970, 2.
9. А. И. Пономарев. Методы химического анализа минералов и горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1951.

УДК 662.58

О КОНЦЕНТРАЦИОННОМ И КОМБИНИРОВАННОМ ПРЕДЕЛАХ ГЕТЕРОГЕННОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

В. Н. Берцун, А. М. Гришин

(Томск)

В работе [1] введено понятие термокинетического предела гетерогенного воспламенения, а в [2] установлено существование теплового предела.

В данной работе в рамках математической модели [1] рассматривается задача о воспламенении гетерогенной системы, состоящей из конечного слоя газообразного окислителя и полубесконечного пространства, заполненного твердым горючим. При помощи ЭВЦМ обнаружен предел гетерогенного воспламенения, обусловленный выгоранием активного газообразного окислителя. Даны графики полей температур и концентраций в различные моменты времени.

1. Пусть в момент $t=0$ конечный слой газообразного окислителя ($0 < x < r_0$) соприкасается с полубесконечным пространством, заполненным твердым горючим ($x > r_0$). Начальная температура горючего T_2^0 , а окислителя T_1^0 . Из области ($0 < x < r_0$) на границу раздела сред падает постоянный тепловой поток Q , а при $x=0$ имеет место тепло- и массообмен с внешней средой.

Считаем, что теплофизические коэффициенты реагирующей системы постоянны, теплоемкости окислителя и продуктов реакции одинаковы, газовая фаза является эффективной бинарной смесью, а на поверхности раздела сред имеет место гетерогенная химическая реакция, скорость которой определяется законом Аррениуса [3].