

в мелкодисперсных смесях катализатор слабее всего действует на смесь с максимальной скоростью горения (кривая $Z(a)$ имеет минимум при $a=a_{\max}$), а при отклонении от этого состава эффективность катализатора растет. Напротив, в крупнодисперсных смесях эффективность катализатора монотонно снижается по мере увеличения процента горючего.

2. Для составов с бидисперсным окислителем при изменении соотношения между мелкой и крупной фракциями окислителя эффективность катализатора Z_{bd} во многих случаях изменяется немонотонно. Для одних составов при некотором соотношении между мелкой и крупной фракцией Z_{bd} выше, чем Z_m и Z_{kp} , т. е. кривая эффективность катализатора — процент крупной фракции ПХА имеет максимум. Для других составов, напротив, эта кривая имеет минимум.

3. Зависимость эффективности катализатора от дисперсности компонентов удается достаточно полно объяснить на основе общих представлений о горении смесевых систем.

Поступила в редакцию
24/VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Никифоров, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1969, 5, 2, 270.
2. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
3. Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков. Докл. АН СССР, 1966, 168, 4, 844.
4. Н. Н. Бахман, И. Н. Лобанов и др. Докл. АН СССР, 1972, 202, 5, 1107.
5. В. И. Авдюнин, Н. Н. Бахман и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1971, 14, 5, 666.
6. Н. Н. Бахман. ЖФХ, 1965, 39, 3, 764.
7. С. А. Цыганов, Н. Н. Бахман, В. В. Евдокимов. ФГВ, 1965, 1, 4, 44.

УДК 541.128+662.222

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ГОРЕНЬЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

О. П. Коробейничев, А. М. Викторенко,
А. Г. Терещенко, Н. Н. Коломейчук
(Новосибирск)

Исследование механизма катализа при горении конденсированных смесей на основе перхлората аммония (ПХА) посвящено значительное число работ [1—6]. В этом вопросе нет единой точки зрения. Данные авторов [2—4, 6] подтверждают газофазный механизм действия катализатора, а эксперименты [1] говорят о том, что место действия катализатора — конденсированная фаза. Теория предельно сильного катализа в газовой фазе [2] предсказывает сильную зависимость эффективности катализатора от его дисперсности. Однако данных по зависимости эффективности действия катализатора от его дисперсности в литературе не имеется.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию механизма действия катализатора на горение конденсированных систем на основе ПХА. В работе приводятся результаты исследований катализа

горения ПХА и смесей на его основе с применением оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии, а также результаты исследований влияния дисперсности катализатора на скорость горения ПХА и модельной системы ПХА+полиметилметакрилат (ПММА).

Исследование поверхностей горения затушенных образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и оптического микроскопа. Гашение образцов, горящих при 1 атм, производилось путем резкого сброса давления при разрыве диафрагмы, разделяющей откаченный сосуд большого объема с сосудом, в котором при 1 атм горел образец.

Поверхности затушенных образцов топлива исследовались с помощью оптического микроскопа и электронного сканирующего микроскопа (Cambridge Instrument Company Stereoscan), обладающего высоким увеличением с большой глубиной резкости. Эти особенности, отличающие СЭМ от оптического микроскопа, сделали его мощным инструментом для изучения механизма горения ПХА и топлив на его основе. В американской литературе опубликован целый ряд работ по применению СЭМ для изучения структуры затушенных поверхностей образцов ПХА и топлив на его основе [7—9], в которых был выявлен ряд фактов, важных для понимания механизма горения этих топлив. Механизм действия катализаторов в этих работах с помощью СЭМ, однако, не изучался.

В результате проведенных исследований было установлено следующее.

На поверхности затушенных образцов состава стехиометрической смеси ПХА (2 мк)+ПММА (3 мк)+2,0% Fe₂O₃ (4 мк) имеет место накопление частиц катализатора. Как видно из рис. 1 (а, б), доля поверхности, занятая частицами катализатора (на снимках а, б — черного цвета), в случае затушенных при 1 атм образцов на порядок больше, чем у исходных. Частицы катализатора (средний размер их 10—20 мк) своими основаниями связаны с поверхностью и выступают над ней. На рис. 1, в видны оплавленные верхние части зерен катализатора (белого цвета). Связь их с поверхностью осуществляется за счет связи их основания с другими частицами катализатора, находящимися в к-фазе. Частицы катализатора в топливе образуют каркас, внутри которого располагаются частицы ПХА. Если разложить на 100% таблетку ПХА (250÷400 мк)+2,5% Fe₂O₃, то этот каркас из катализатора достаточно прочен и сохраняет форму таблетки. При горении (в отличие от разложения) часть каркаса, находящаяся над поверхностью горения в зоне пламени, сгорает и разрушается (путем отбора и анализа продуктов горения состава ПХА+ПММА+1% Fe₂O₃ при 1 атм было показано, что окись железа сгорает и превращается в хлорное железо). На поверхности горящего топлива ПХА+ПММА+1% Fe₂O₃ образуются светящиеся очаги, обнаруженные также в [6], которые перемещаются по поверхности. Описанные выше наблюдения позволяют объяснить образование этих очагов.

По всей видимости, источником свечения являются частицы катализатора, выступающие на 10÷20 мк над поверхностью горения. Особенно отчетливо каркас (или остов) катализатора виден на затушенных поверхностях образцов топлива с крупнодисперсным ПХА (250—400 мк). В этом случае каркас из частиц катализатора с оплавленными краями выступает над поверхностью частиц ПХА на несколько сотен микрон, образуя соты, внутри которых располагаются частицы ПХА. По-видимому, воспламенение и горение этих сот, начинаящееся на расстоянии в несколько десятков микрон над поверхностью к-фазы,

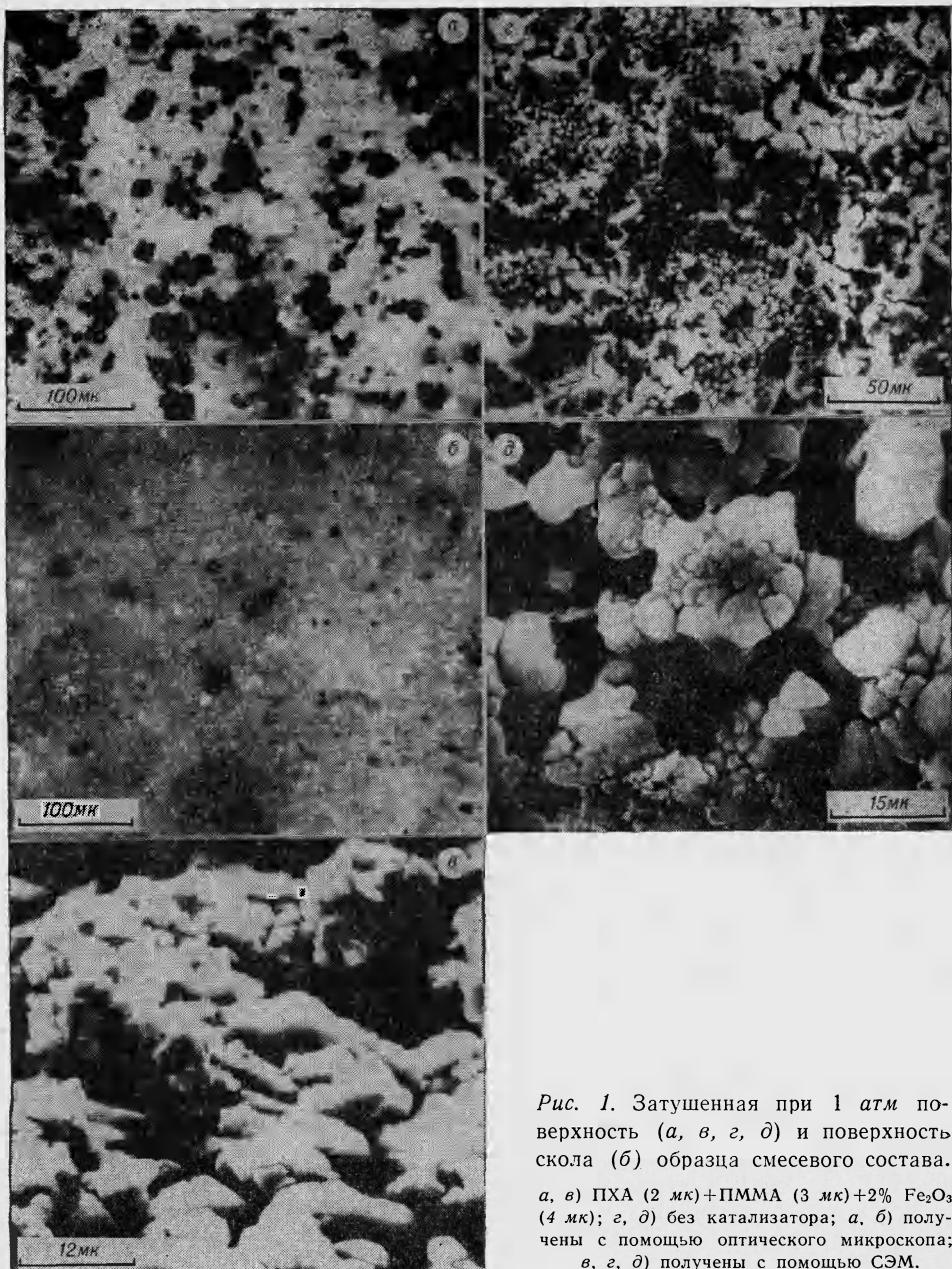


Рис. 1. Затушенная при 1 атм поверхность (а, в, г, д) и поверхность скола (б) образца смесевого состава.

а, в) ПХА (2 мк)+ПММА (3 мк)+2% Fe₂O₃ (4 мк); г, д) без катализатора; а, б) получены с помощью оптического микроскопа; в, г, д) получены с помощью СЭМ.

и является причиной возникновения светящихся очагов. Образование каркаса из частиц катализатора над поверхностью к-фазы увеличивает эффективность его действия, так как в результате такого эффекта существенно повышается (на два-три порядка) концентрация частиц катализатора в газовой фазе над поверхностью горения.

С помощью электронной сканирующей микроскопии удалось выявить ряд особенностей катализа в к-фазе, имеющих место при горении при $p=1$ атм смеси ПХА (2 мк)+2% CuO (диаметр частиц катализатора был меньше 40 мк, удельная поверхность катализатора $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$).

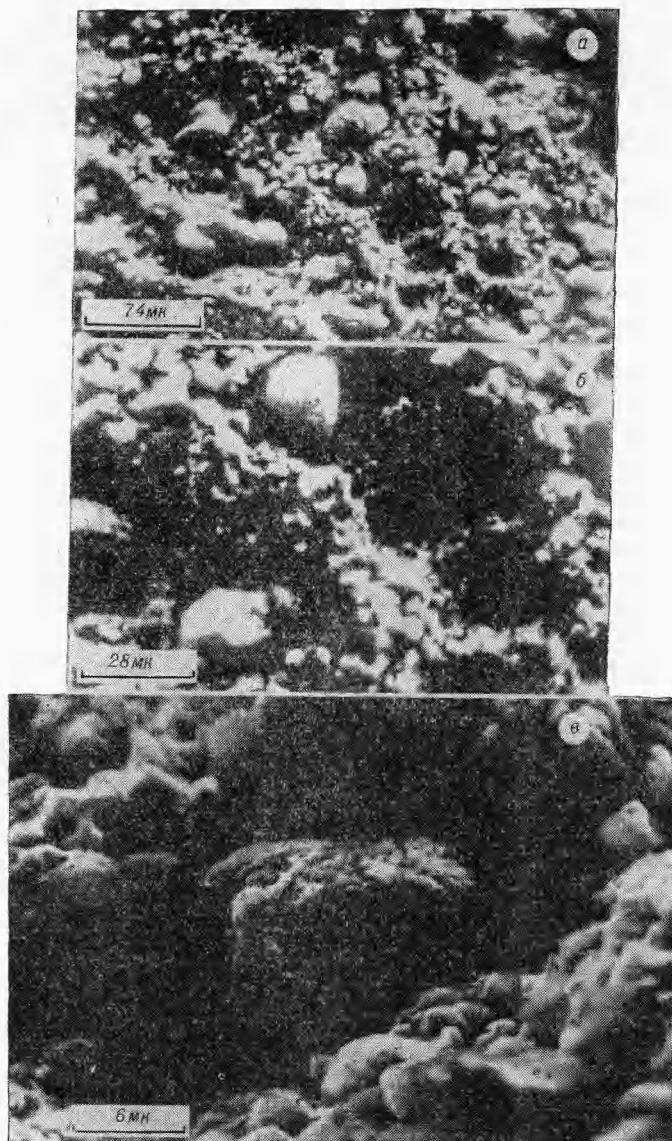


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки, полученные при разном увеличении с помощью СЭМ, участка затушенной при 1 атм поверхности образца ПХА (2 мк) + 2% CuO.

На рис. 2 (а, б, в) при разном увеличении показан участок поверхности горения затушенного при 1 атм образца ПХА (2 мк) + 2% CuO.

Из рис. 2 следует: 1) имеет место накопление на поверхности горения частиц катализатора размером 10—20 мк; 2) вокруг частиц катализатора в ПХА образуются выемки, так что частицы катализатора находятся в воронках, диаметр которых на поверхности горения примерно в 2 раза больше диаметра частиц катализатора. Поскольку частицы катализатора удерживаются на поверхности горения, можно полагать, что зазор между ПХА и частицей катализатора, равный примерно радиусу последней на поверхности горения, по мере продвижения под

поверхность горения плавно уменьшается до нуля на расстоянии, меньшем или равном диаметру частицы катализатора (на рис. 3, в показана форма воронки, построенная на основе упомянутых выше фактов).

Отсюда следует, что толщина подповерхностного слоя, где катализатор работает наиболее эффективно, в данном случае меньше или равна 10—20 мк. По-видимому, при движении частицы катализатора к поверхности горения около нее образуется полость, внутри которой накапливаются продукты разложения ПХА, что приводит к значительному повышению давления внутри полости. Эта полость вскрывается, когда толщина стенки ПХА между полостью и поверхностью горения становится меньше критической (при которой происходит разрушение стенки). Различные фазы этого процесса показаны на рис. 3, а, б, в. Аналогичные особенности (образование воронок вокруг частиц катализатора и др.) наблюдались также при горении стехиометрической смеси ПХА (2 мк) с ПММА в присутствии 2% хромита меди.

Влияние дисперсности катализатора на эффективность его действия при горении модельного смесевого состава на основе ПХА и ПММА. Скорости

горения составов (методика приготовления образцов аналогична [1, 5, 6]) определяли в бомбе постоянного объема в атмосфере азота с регистрацией времени горения посредством записи кривой изменения давления, вызванного горением образца. Катализаторы различной дисперсности получали в результате прокаливания на воздухе окиси железа при разных температурах 350—1000°С.

При прокаливании катализатора происходило спекание его частиц. Дисперсность катализаторов определяли, с одной стороны, из данных по удельным поверхностям катализаторов, с другой — из электронно-микроскопических исследований средних размеров частиц катализатора в порошке и в топливе. Эти данные согласуются для частиц с $r_k > 0,1$ мк. Только в случае высокодисперсных образцов катализаторов с удельной поверхностью ~ 100 — $30 \text{ м}^2/\text{г}$ имело место слипание первичных частиц размером $\sim 0,01$ мк с образованием более крупных агломератов этих частиц $\sim 0,1$ мк (а в некоторых случаях еще более крупных). В случае некоторых образцов Fe_2O_3 с ($r_k \sim 0,1$ — $0,2$ мк) было зарегистрировано равномерное распределение частиц катализатора в к-фазе.

На рис. 4 представлены результаты измерения зависимости эффективности действия катализатора $z-1 = \frac{u_k - u_0}{u_0}$ (где u_k и u_0 — скорости горения состава с катализатором и без него) от среднего радиуса катализатора r_k , рассчитанного по формуле

$$r_k = \frac{3}{S_{уд}},$$

где $S_{уд}$ — удельная поверхность катализатора, определенная методом тепловой десорбции аргона. Как видно из рисунка, форма кривых $z-1$ от r_k имеет разный характер для ПХА и смесевого состава, а также зависит от дисперсности ПХА. Зависимость $z-1$ от r_k иная, чем та, которую предсказывает теория предельно сильного катализа в газовой фазе ($z-1 \sim r_k^{-1}$). Она более соответствует той зависимости, которая следует из развитой в [10] модели, где действие катализатора учиты-

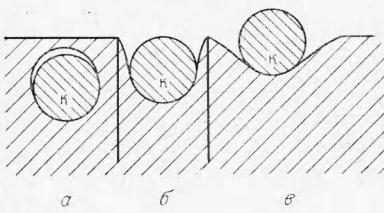


Рис. 3. Различные фазы роста полости около частицы катализатора CuO , движущейся к поверхности горения.

вается как в газовой, так и в конденсированной фазе. Эта модель, первоначально развитая для катализа горения монотоплива (применительно к ПХА) может быть применена также к горению «гомогенных» смесей на основе ПХА (когда размеры частиц окислителя и горючего достаточно малы, так что диффузионное смешение первичных продуктов пиролиза окислителя и связки не является лимитирующей стадией). Проведенный в [10] расчет показывает, что при работе катализатора в диффузионной области эффективность его действия в к-фазе более

чем на порядок превосходит эффективность действия в газовой фазе. Это также вытекает из следующих элементарных оценок. Отношение времен пребывания τ_k и $\tau_{газ}$ частиц катализатора в эффективно работающем приповерхностном слое к-фазы (ширины L_k) и в зоне подогрева в газовой фазе (ширины L_g) равно

$$\frac{\tau_k}{\tau_{газ}} = \frac{\rho_k}{\rho_{газ}} \frac{L_k}{L_{газ}},$$

Рис. 4. Зависимость эффективности действия катализатора $z=1$ от его дисперсности при горении ПХА и смесевого стехиометрического состава.

1 — ПХА (2 мк) + ПММА (3 мк) + 1% Fe_2O_3 при 60 атм ($u_0=14,3$ мм/сек); 2 — ПХА (200 мк) + ПММА (3 мк) + 1% Fe_2O_3 при 60 атм ($u_0=6,5$ мм/сек); 3 — ПХА (2 мк) + 1% Fe_2O_3 при 80 атм ($u_0=7,9$ мм/сек); 4 — ПХА (200 мк) + 1% Fe_2O_3 при 80 атм ($u_0=8$ мм/сек).

меньше расстояния между частицами катализатора в газовой фазе в $\rho_k/\rho_{газ}$ раз, то в диффузионной области отношение времени диффузии газа к частице катализатора, связанной с к-фазой, и к частице катализатора, находящейся в газовой фазе, будет не больше $\rho_{газ}/\rho_k$. Отношение же времени пребывания к времени диффузии и определяет эффективность действия катализатора в диффузионном режиме. Как видно, это отношение значительно больше для частиц катализатора, связанных с к-фазой, чем для частиц, находящихся в газовой фазе.

Приведенные выше микроскопические и электронно-микроскопические исследования подтверждают ту точку зрения, согласно которой катализатор весьма эффективно работает в к-фазе (наличие воронок вокруг частиц катализатора в случае окиси меди). Образование каркаса из частиц катализатора (в случае Fe_2O_3), выступающего на 10–20 мк над горящей поверхностью, также должно приводить к увеличению эффективности его действия вблизи поверхности к-фазы (за счет повышения эффективной концентрации катализатора в этой области газовой фазы по сравнению с той, которая имеется на расстояниях, больших 10–20 мк от поверхности к-фазы). Если расстояние от поверхности к-фазы до зоны пламени составляет 50–100 мк, то можно считать, что катализатор эффективно работает вблизи к-фазы, что и может быть зафиксировано с помощью измерений тонкими термопарами эффективных зон тепловыделения. Если же зона пламени находится на расстоянии 10–20 мк от поверхности топлива, то к-фаза (к которой можно отнести и каркас из частиц катализатора) находится в зоне пламени. Учет этого обстоятельства должен примирить исследователей, имеющих противоположные точки зрения, в их споре о месте действия катализатора при горении конденсированных систем.

Авторы выражают благодарность Ф. Л. Эйдельману за помощь в исследованиях на СЭМ и Н. Н. Суркову за помощь в измерении скоростей горения.

Поступила в редакцию
18/VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Зенин, О. И. Лейпунский, В. М. Пучков. Докл. АН СССР, 1971, **198**, 361.
2. О. И. Лейпунский, А. Г. Истратов. II всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черноголовка, 1969, стр. 24.
3. И. У. Питтман. Ракетная техника и космонавтика, 1969, 2.
4. Н. Н. Бахман, П. Н. Лобанов и др. Докл. АН СССР, 1972, **202**, 1107.
5. В. И. Авдюнин, Н. Н. Бахман, В. С. Никифоров и др., Изв. вуз. Химия и хим. техн., 1971, 5, 666.
6. В. К. Боболев, М. Я. Гени др. ФГВ, 1971, 3, 366.
7. J. D. Hightower, E. W. Price. Astronautica Acta, 1968, **14**, 11.
8. T. L. Boggs, K. J. Kraeutle. Comb. Sci. and Techn., 1969, 1, 75.
9. R. L. Derr, T. L. Boggs. Comb. Sci. and Techn., 1970, 1, 369.
10. О. П. Коробейников, А. С. Шмелев, А. В. Татевосян, ФГВ, 1972, 8, 3.

УДК 536.46

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ В ПОЛЕ МАССОВЫХ СИЛ ПРИ СРЕДНИХ ДАВЛЕНИЯХ

Ю. М. Максимов, Э. И. Максимов
(Москва)

Изучение горения в поле массовых сил является одним из новых методов, позволяющих получать дополнительную информацию о механизме горения конденсированных систем. Так, например, был показан рост скорости горения поливинилнитрата при атмосферном давлении с увеличением перегрузки [1], что качественно согласуется с выводами работы [2]: при горении подобных веществ ведущая стадия представляет собой дисперсную зону. В случае горения гексогена при атмосферном давлении [3] рост перегрузок приводит к уменьшению скорости горения, и это дает право утверждать, что механизм горения гексогена не относится к механизму горения летучих веществ. При изучении горения дины [4] оказалось, что скорость горения не зависела от перегрузки до определенных ускорений, выше которых дина не горит. Это обстоятельство позволило отнести горение дины к летучим ВВ.

Для тех веществ, механизм горения которых известен, эта методика позволяет сравнить количественные соотношения, вытекающие из теорий, с закономерностями горения этих веществ от перегрузки. Так, например, закономерности перехода жидких ВВ в режим турбулентного горения, теоретически описанные Ландау и Левичем [5], были экспериментально получены данным методом в работе [6].

В настоящей работе изучалось горение пироксилина, поливинилнитрата, гексогена, октогена и перхлората аммония при перегрузках до