

К вопросу о механизме влияния катализаторов на процессы горения конденсированных смесей

В.И.Брагинский, Г.В.Иванов, Н.И.Одышев

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Как известно, небольшие количества окислов переходных металлов существенно изменяют скорость горения конденсированных смесей, что объясняется гетерогенным катализом химических реакций, протекающих при горении. В отдельных случаях, этот метод воздействия можно рассматривать как средство получения информации о закономерностях процесса горения.

Ранее высказывались предположения [1,2], что каталитические добавки должны снижать температуру поверхности $\sqrt{H_2CO_2}$. Данных об экспериментальной проверке этого предположения в литературе почти нет. Можно указать лишь работу [3], в которой однако, не найдено эффектов влияния катализаторов, превышающих ошибку опыта. Последнее может быть связано с известными методическими трудностями измерения t_s^0 при повышенных давлениях врезанными термопарами.

Ряд методических трудностей можно избежать, проводя эксперименты при пониженных давлениях, так как при этом, в непосредственной близости от поверхности отсутствует зона высокотемпературных газовых реакций и имеется возможность измерять t_s^0 термопарой с грузиками.

В настоящей работе предпринята попытка использовать этот метод для определения эффекта влияния некоторых добавок на величину t_s^0 горящего смесевого состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами использовался модельный смесевой состав на перхлорате аммония (70%) и эпоксидной смоле (30%), отвердитель - малеиновый ангидрид. Добавки: CuO , MnO_2 , Fe_2O_3 вводились в состав сверх 100% в количестве 2% весовых. Образцы ($d = 8$ мм, длина 50 мм, относительная плотность 0,97-0,98) получались методом свободного литья под вакуумом.

Эксперименты проводились под стеклянным колоколом емкостью 15 литров, при давлении 50,150,400 мм.рт.ст. Буферная емкость 40 л. обеспечивала сохранение постоянного давления в процессе горения образца. При давлениях выше 400 мм.рт.ст. эксперименты не ставились из-за быстрого перегорания термопар.

Для того, чтобы исключить обрывы под действием грузика в процессе опытов, использовались круглые термопара диаметров 100 μ (манганин-константан) и такие же термопары, прокатанные до толщины 50 μ . Такая толщина не позволяет строго судить об абсолютной величине t_s , однако разница в величине температур приповерхностной зоны, при горении образцов состава, содержащего различные добавки. (см. рис. I), фиксируется достаточно четко.

В первом варианте термопара жестко натягивалась между зажимами держателя и накладывалась на образец. По мере его сгорания термопара перемещалась за поверхность горения под действием веса держателя, скользящего по направляющим.

Во втором варианте использовался метод П-образных термопар с грузиками, разработанный в ИХФ АН СССР. В этом случае ветви термопары пропускались через 2 сквозных канала, параллельных оси образца. Каналы проделывались введением в неполимеризованный образец термопарных проволок, которые вынимались за сутки до окончания полимеризации.

На образец, снаряженный термопарой, устанавливался 5мм отрезок такого же образца. Последний воспламенялся электрической спиралькой. В силу этого, термопара не записывала температурного профиля, а фиксировала лишь температуру на поверхности горения, сопровождая поверхность длительные отрезки времени. Сигнал термопары записывался шлейфным осциллографом Н-105. Результаты параллельных опытов хорошо воспроизводились. Среднеарифметическая ошибка не превышает $\pm 30^{\circ}\text{C}$ (указано в табл. I). Из таблицы I, 2 видно, что добавки сильно изменяют температуру вблизи поверхности горения, эффект намного превосходит ошибку опыта. Естественно, что использование прокатанных термопар дает завышенные, по сравнению с круглыми, значения температур. Однако в обоих случаях величина эффекта изменения $t^{\circ}\text{C}$ добавками остается примерно одной и той же (ср. табл. I и табл. 2). Именно, добавки CuO и MnO_2 снижают $t^{\circ}\text{C}$, добавки Fe_2O_3 заметно увеличивают ее.

Таблица I

Температура приповерхностной зоны смесового состава с добавками

Вариант № I, круглая термопара $d = 100\mu$.

Давление в мм.рт. столба	Состав без добавок	Температура в $^{\circ}\text{C}$ для образцов						Ошибка
		Ошибка Δt	С до- бавкой 2% CuO	Ошибка Δt	С добав- кой 2% MnO_2	Ошибка Δt	С до- бав- кой 2% Fe_2O_3	
50	307	± 23	255	± 21	248	± 16	500	± 29
150	487	± 31	328	± 31	301	± 9	507	± 28
400	590	± 32	417	± 34	385	± 34	510	± 33

Таблица 2
П-образная термопара /прокатанная/

Давление в мм.рт. ст.	Температура в °С для образцов					
	без до- бавок	Δt	С доб. 2% CuO	Δt	С доб. 2% Fe_2O_3	Δt
50	378	± 25	324	± 21	642	± 32
150	520	± 27	390	± 28	665	± 30
400	670	± 27	528	± 32	688	± 31

Таблица 3
Скорость горения смесевых составов

Давление в мм.рт. столба	Скорость горения		в случае составов:	
	без добавки	С добавкой 2% CuO	С добавкой 2% MnO_2	С добавкой 2% Fe_2O_3
50	0,23	0,55	0,85	0,76
150	0,39	0,71	1,1	0,91
400	0,81	1,4	1,53	1,43

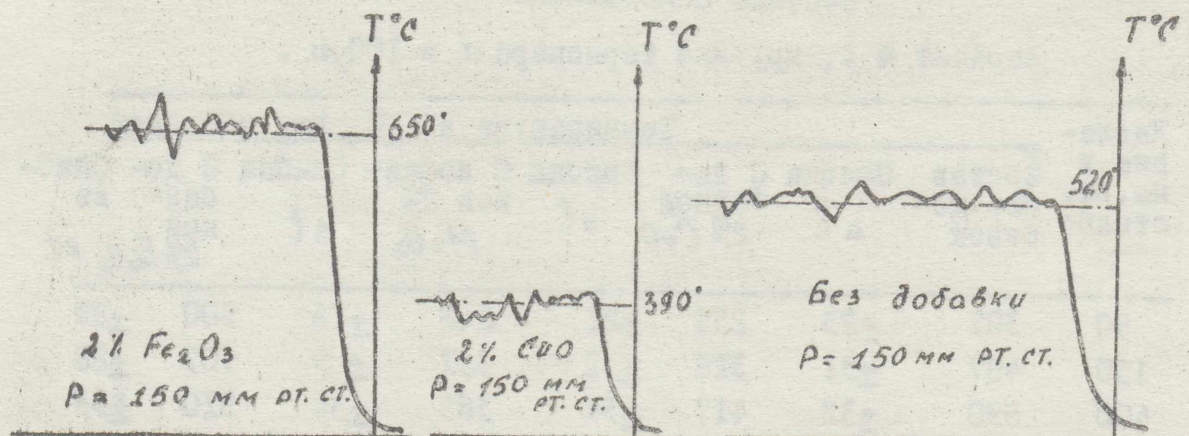


Рис. I. Типичные осциллограммы температурных профилей для состава без добавок и с добавками CuO и Fe_2O_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

В настоящее время считается общепризнанным (см., например, [4,5]), что перхлорат аммония (ПХА) первично диссоциирует на аммиак и хлорную кислоту по реакции:



Таким образом, при изучении горения смесей ПХА с горючими веществами, следует рассматривать, как основные, реакции в газовой фазе между хлорной кислотой, аммиаком и продуктами пиролиза горючих.

Им предшествует реакция (I) и процесс газификации горючего. Скорость горения может быть увеличена вследствие катализа одной или нескольких из отмеченных реакций.

Скорость реакции (I) можно изменить, если сдвинуть равновесие между ПХА и продуктами его диссоциации, то есть удаляя NH_3 и HClO_4 должно увеличить скорость распада, а их дополнительное введение — тормозить его. Известно (6), что введение в реакционную зону, тем или иным способом, небольших количеств аммиака сильно тормозит скорость распада ПХА. Удаление же продуктов диссоциации может, в частности, быть достигнуто катализом реакции окисления аммиака и распада хлорной кислоты.

Из работ [8,9,10] известно, что окисление аммиака кислородом протекает при температуре выше 600°C , однако в присутствии окислов переходных металлов эта реакция идет уже при 300°C [там же], причем наиболее активно катализируют ее окислы кобальта, марганца, меди. Окись железа в этом случае является относительно слабым катализатором [11].

В работах [12,13] показано, что добавки CuO и MnO_2 снижают температуру вспышки перхлората аммония с 430°C до $280-250^\circ\text{C}$, тогда как Fe_2O_3 практически не меняет ее. По-видимому, снижение температуры вспышки является следствием катализа окислами меди и марганца реакции окисления аммиака хлорной кислотой — точнее продуктами ее распада.

В работе [14] этот катализ считается причиной снижения температуры воспламенения ПХА при импульсном воздействии теплового потока.

В нашем случае, при горении в вакууме, добавки CuO и MnO_2 тоже, по-видимому, катализируют окисление аммиака, этот процесс начинает протекать при более низких температурах, вследствие чего снижается температура разложения ПХА, что и фиксирует термopара, находящаяся вблизи поверхности горения.

Увеличение температуры приповерхностной зоны добавками Fe_2O_3 и Cr_2O_3 можно объяснить следующим:

Поскольку Fe_2O_3 слабо катализирует окисление аммиака и не меняет температуру вспышки ПХА, то при горении в вакууме и не наблюдается снижение $t_{\text{с}}$. Известно, однако [15,16], что окись железа весьма эффективно катализирует окисление различных углеводородных газов. В нашем случае, увеличение скорости окисления продуктов пиролиза горючего в ее присутствии повышает тепловыделение в единице объема и температура в приповерхностной зоне возрастает.

Из таблицы 3 видно, что скорость горения добавки CuO , MnO_2 и Fe_2O_3 увеличивают примерно в одинаковой степени, хотя по-разному влияют на температуру вблизи поверхности. Таким образом, скорость горения не зависит прямо от этой температуры, а определяется характером протекания химических реакций в приповерхностной зоне, причем реакции с участием катализаторов могут играть решающую роль. Химизм процесса можно существенно изменить заменой катализаторов, поскольку для последних характерна определенная селективность действия.

Данные о селективности действия катализаторов подтверждают следующие наблюдения:

При давлениях до 400 мм.рт.ст. горение составов без добавок и с доб. Fe_2O_3 сопровождается выделением больших количеств белого дыма, оседающего на стенках колпака. Химический анализ осадка показал, что он содержит 92-95% NH_4Cl , ос-

тальное сажа и смолообразные органические вещества.
Ион ClO_4^- не обнаружен.

Таким образом, в указанных случаях горения в вакууме сводится к окислению продуктов пиролиза связи хлорной кислотой. Аммиак же не окисляется и выделяется в виде NH_4Cl .

При горении состава с добавками CuO и MnO_2 стенки колпака остаются чистыми, NH_4Cl не выделяется, т.е. эти добавки, в отличие от окиси железа, катализируют окисление аммиака, увеличивают полноту сгорания в вакууме.

В заключение следует отметить, что в области повышенных давлений реакция окисления аммиака будет, по-видимому, опережать реакцию окисления продуктов пиролиза связи, тем не менее механизм влияния катализаторов может сохраниться. Однако, характер влияния их на величину Z^* в этом случае неясен и требует специальных исследований.

В Ы В О Д Ы

1. С помощью термопар с грузиками измерена температура приповерхностной зоны, при горении в вакууме модельных смесей на перхлорате аммония.

2. Установлено, что добавки CuO и MnO_2 снижают температуру вблизи поверхности, а Fe_2O_3 и Cr_2O_3 — повышает ее.

3. Исходя из полученных результатов сделан вывод, что CuO и MnO_2 катализируют преимущественно реакцию окисления аммиака, тогда как Fe_2O_3 и Cr_2O_3 реакцию окисления продуктов пиролиза горючего.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Под ред. Саммерфилда. Исследование ракетных двигателей на твердом топливе, Изд. Мир, М., 1963.
2. Н.Н. Бахман. Физика горения и взрыва, 1965, № 3, стр. 98
3. Сабздели, Веноград. Саммерфилд. Ракетная техника и космонавтика, 1965, № 9, стр. 16.

4. Пирсон, Саттон, Ракетная техника и космонавтика, 1966, № 5 стр. 241.
5. Бахман Н.Н. Горение гетерогенных конденсированных систем. Изд. Наука, 1967.
6. Bircumshaw L.L. Newman B.H. *Proc. Roy. Soc.* A-227, p.228.
7. Inomiy S.H. Rosser W.A. Wise H. *J. Phys. Chem* 1963, 67, № 5, 1077.
8. Stefens E. Rease R. *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 1950, 1138.
9. М.И.Темкин, И.М.Морозов, В.М.Пыжов и др. Проблемы физической химии. Вып.2, стр.14, Госхимиздат, М., 1959.
10. Mollinari Ettoze *P. X. хим.* 1966, 14Б735.
11. И.М.Морозов, Л.И.Лукьянова, М.И.Темкин. Кинетика и катализ, 1966, т.7, вып.1, стр.172.
12. Kuratani Kanji *Report. Aeronaut. Res. Inst.* 1962, № 4, p.79. Токуо
13. А. Нертону (Маковку) A. Salmon *Bull. Res. Council Israel* 1960, A-9, № 3-4. 206-207.
14. Evans M. *J. Chem. Phys.* 1964, 40, № 9, 2431-2438.
15. Г.Ф.Большаков, Б.И.Тулин, И.Н.Торчнев. Физико-химические основы применения моторных, реактивных и ракетных топлив, Изд. Химия, Мл-Л. 1965, стр.29.
16. Г.Ц.Андрушкевич, В.В.Поповский, Г.К.Боресков. Кинетика и катализ, 1963, т.6, вып.6.