

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ СЛОЕВОЙ СИСТЕМЫ

В. А. Струнин, А. П. Дьяков, Л. И. Николаева, Г. Б. Манелис

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка

Экспериментально исследована модельная слоевая система «химическая дуга», состоящая из твердых компонентов, между торцевыми поверхностями которых происходит стационарное горение. Измерены скорости сгорания компонентов в системах перхлорат аммония (ПХА) — полиэфир, ПХА — полиэтилен, ПХА — бутилкаучук с каталитическими добавками (диэтилферроцен, эпоксиэтилферроцен, оксид железа) в зависимости от расстояния между компонентами. Показано существование максимума массовой скорости горения, обусловленное переходом от низкоскоростного (кинетического) к высокоскоростному режиму реагирования. Полученные данные качественно согласуются с теорией. Проведен анализ механизма влияния катализаторов на характеристики горения.

Вопрос о влиянии катализаторов на горение смесевых твердых топлив, в частности о локализации этого влияния в сложной структуре фронта, важен с точки зрения управления характеристиками горения (скорость, ее зависимость от давления). В квазигомогенных системах с тонкодисперсным окислителем типа перхлорат аммония (ПХА) металлоорганические катализаторы, например ферроценовые соединения, преимущественно вызывают ускорение реакций в конденсированной зоне горения [1, 2]. Однако при увеличении размера частиц окислителя приобретают значение процессы, происходящие на границе контакта компонентов, и газофазные реакции.

В исследовательской практике получили распространение так называемые слоевые системы, моделирующие горение смесевых систем с большими размерами частиц. Это «сэндвич», в котором горение распространяется вдоль границы контакта компонентов, и «химическая дуга», в которой горение развивается в зазоре между торцевыми поверхностями пластин или цилиндров. Одно из достоинств таких систем состоит в возможности отдельного введения каталитической добавки в тот или иной компонент с фиксированием достигаемого при этом эффекта. Если для «сэндвичей» подобные исследования проводились неоднократно, то для «дуги» таких работ известно немного. Впервые экспериментальное изучение «дуги» на примере горения катализированного нитрата аммония с горючим было проведено в работе [3], а затем для системы на основе

ПХА — в [4], где и введен термин «химическая дуга». В работе [5] получены зависимости массовой скорости выгорания (m) столбиков ПХА и различных горючих от ширины зазора (x) между компонентами при различных давлениях. Обнаружено, что на кривых $m(x)$ имеется максимум, который отражает переход от низкоскоростного кинетического режима реагирования к высокоскоростному диффузионному режиму. Это соответствовало модели, предложенной в [6], и теории этого явления, развитой для случая гетерогенной реакции [7].

В настоящей работе представлены результаты исследования горения системы «химическая дуга», состоящей из ПХА, полимерных горючих и катализаторов, вводимых в основные компоненты.

Опыты проводили в бомбе постоянного давления в среде азота по методике, описанной в [5]. Образцы для сжигания представляли собой цилиндрические столбики окислителя и горючего, помещенные в керамические обоймы и прижатые друг к другу торцевыми поверхностями с помощью штоков и пружин. Таким образом, сила прижатия образцов определялась степенью сжатия пружины. Скорости сгорания окислителя и горючего находили путем фоторегистрации движения микролампочек, соединенных со штоками. За время сгорания образцов сила их прижатия изменялась не более чем на 5%.

Ширина зазора между поверхностями горения связана с силой прижатия соотношении-

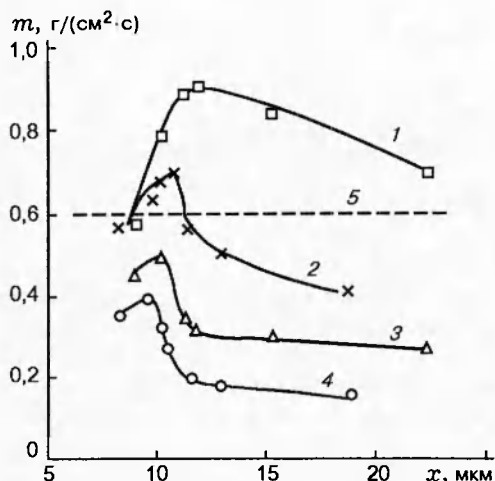


Рис. 1. Зависимость массовой скорости сгорания компонентов в системе ПХА+ПЭФ от расстояния между ними при $p = 40$ атм при наличии катализатора ЭЭФ:

системы: ПЭФ (4) + ПХА (2); (ПЭФ + 0,6% ЭЭФ) (3) + ПХА (1); ПХА (без горючего) (5)

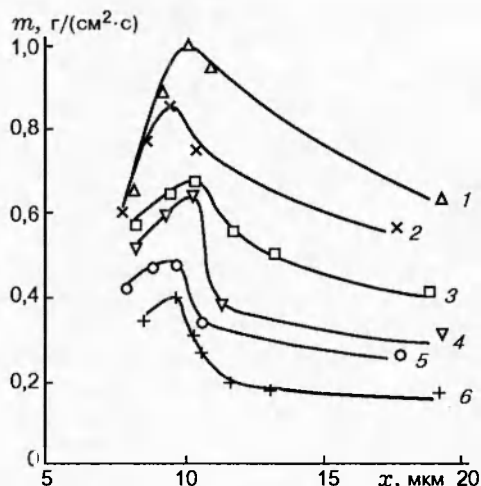


Рис. 2. Зависимость $m(x)$ для системы ПХА+ПЭФ при $p = 40$ атм при наличии катализатора ДЭФ:

системы: ПЭФ (6) + ПХА (3); ПЭФ (5) + (ПХА + 0,5% ДЭФ) (2); (ПЭФ + 0,6% ЭЭФ) (4) + (ПХА + 0,5% ДЭФ) (1)

ем [5]:

$$x = [1,5\pi y^4 \mu t / 981 F \rho_r]^{1/3},$$

где x — ширина зазора; y — радиус поверхности прижатия; t — суммарная массовая скорость горения; μ , ρ_r — вязкость и плотность газа; F — сила прижатия. Если все параметры выражены в г, см и с, величина F должна быть взята в граммах силы.

Полученные экспериментальные данные можно представить в виде зависимостей массовой скорости стационарного горения индивидуальных компонентов при постоянном давлении среды от ширины зазора. На рис. 1 показаны такие зависимости для системы из окислителя (прессованный ПХА с размером частиц $160 \div 220$ мкм и плотностью образца $1,88$ г/см³) и горючего — отвержденного полиэфира (ПЭФ), представляющего собой сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена в соотношении 85 : 15. Максимум кривых соответствует $x = 10 \div 12$ мкм. С уменьшением ширины зазора происходит падение скорости горения, соответствующее переходу к низкоскоростному режиму, однако реализовать последний в эксперименте не удалось. При больших значениях x скорости выгорания компонентов падают и стремятся к постоянной величине.

Катализатор — эпоксиэтилферроцен (ЭЭФ), добавленный к ПЭФ на стадии

отверждения горючего, повышает скорости горения обоих компонентов по сравнению с системой без катализатора, и только при малых значениях x скорости горения ПХА одинаковы в обоих случаях и близки к скорости самоподдерживающегося горения ПХА (линия 5 на рис. 1). Прирост скорости в максимуме кривых составляет $\approx 30\%$ для обоих компонентов, а при больших значениях x он равен 85% для окислителя и 70% для горючего.

На рис. 2 представлены данные по влиянию диэтилферроцена (ДЭФ), добавленного к окислителю, на горение системы ПХА+ПЭФ. Скорость горения ПХА с добавкой возрастает, в области максимума — на $\approx 26\%$, при этом сам максимум сдвигается к меньшим значениям x , т. е. в кинетическую область. Эти закономерности представляются обычными, так как алкилферроцены являются эффективными катализаторами как при термическом разложении, так и при горении ПХА и смесевых систем на его основе. Однако и скорости выгорания горючего также увеличиваются (на 20% в области максимума), что говорит о косвенном влиянии катализатора на горючее через газофазные реакции.

Если одновременно с катализированным окислителем (ПХА+ДЭФ) использовать катализированное горючее (ПЭФ+ЭЭФ), то качественно картина будет той же самой — про-

Система	$p = 40$ атм		$p = 80$ атм		ν
	$m, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	z	$m, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	z	
ПХА ПЭ	0,74 0,10	0,135	1,34 0,19	0,142	0,73
ПХА+0,5% ДЭФ ПЭ	1,15 0,10	0,087	1,85 0,19	0,103	0,48
ПХА ПЭ+3% ДЭФ	0,86 0,10	0,116	1,38 0,19	0,103	0,48
ПХА+0,5% ДЭФ ПЭ+3% ДЭФ	1,39 0,14	0,101	1,79 0,20	0,112	0,44
ПХА БК	0,805 0,24	0,300	1,08 0,56	0,518	0,79
ПХА БК+10% ДЭФ	0,84 0,36	0,430	1,57 0,76	0,484	0,70

исходит ускорение горения обоих компонентов: для горючего в большей степени (на 35% в максимуме), для окислителя — в меньшей (на 17%). При этом ускорение горения ПХА наблюдается, в основном, в диффузионной области, а в переходной исчезает.

Весьма сильно изменяется отношение массовых скоростей сгорания горючего и окислителя с изменением величины зазора (рис. 3).

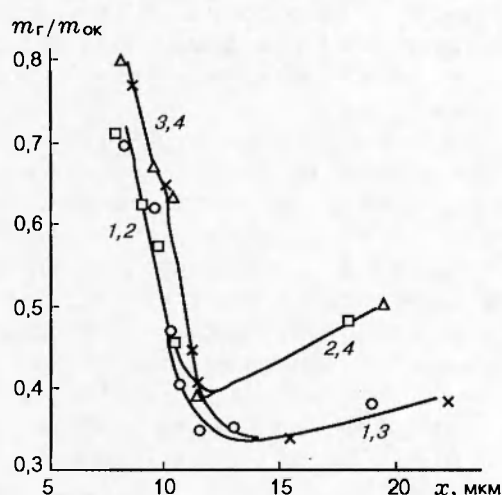


Рис. 3. Зависимость отношения массовых скоростей сгорания компонентов в системе ПХА+ПЭФ от расстояния между ними при $p = 40$ атм:

1, о — ПЭФ+ПХА; 2, □ — ПЭФ+(ПХА + 0,5% ДЭФ); 3, x — (ПЭФ + 0,6% ЭЭФ)+ПХА; 4, △ — (ПХА + 0,5% ДЭФ)+(ПЭФ + 0,6% ЭЭФ)

При малых значениях x оно существенно отличается от стехиометрического отношения $z = m_r/m_{ок} \approx 0,13$ (в расчете на полное сгорание). Максимальное значение z для системы без добавок равно 0,7, а для системы, в которой горючее содержит катализатор, возрастает до 0,8, что отражает более высокий прирост скорости горения горючего по сравнению с окислителем. С увеличением x значение z падает и в диффузионной области $z \approx 0,35$, при этом различие между обеими системами исчезает. Если катализатор добавлен к окислителю, отношение скоростей при малых значениях x соответствует исходной, некатализируемой системе, тогда как при больших значениях x оно заметно выше и после достижения максимальных скоростей увеличивается с 0,4 до 0,5.

В таблице приведены данные по влиянию ДЭФ, добавленного к окислителю, или к горючему, или одновременно к обоим, на характеристики горения при различных давлениях. Скорости выгорания компонентов получены при определенной силе прижатия, соответствующей $x = 10 \div 12$ мкм, при которой значения m близки к максимальным. Кроме того, приведены отношения массовых скоростей горения z и значения показателя ν в законе скорости горения ПХА, который определен в диапазоне $p = 20 \div 100$ атм. Для системы из ПХА и полиэтилена (ПЭ), прессованного из порошка, значение z близко к стехиометрическому, равному 0,1, а значение ν характерно для ПХА без горючего. Если к ПХА добавлено 0,5% ДЭФ, то скорость горения ПХА возрастает, при этом

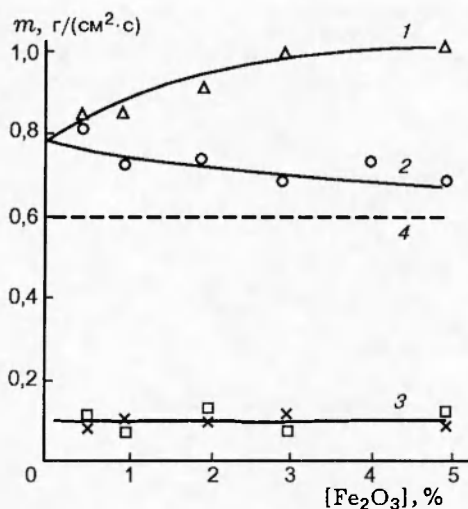


Рис. 4. Зависимость скорости сгорания компонентов в системе ПХА+ПЭ от концентрации оксида железа Fe_2O_3 при $p = 40$ атм:

системы: ПЭ (3, □) + (ПХА + Fe_2O_3) (1); (ПЭ + Fe_2O_3) (3, ×) + ПХА (2); ПХА (без горючего) (4)

значение ν существенно снижается, а скорость горения ПЭ остается без изменения. Если же ДЭФ введен в ПЭ, то значения m и ν для ПХА изменяются мало, при этом скорость горения ПЭ сохраняется неизменной. Наконец, в случае, когда ДЭФ введен и в окислитель, и в горючее, полученные эффекты соответствуют системе, в которой катализатор добавлен только к ПХА; лишь при $p = 40$ атм увеличение скорости горения несколько больше. Введение 10% ДЭФ в пластифицированный бутилкаучук (БК) ускоряет горение обоих компонентов, при этом значение ν несколько снижается по сравнению с некатализируемой системой.

На рис. 4 показано влияние добавки Fe_2O_3 к компонентам в системе ПХА+ПЭ. При добавлении Fe_2O_3 к ПХА увеличивается только скорость горения ПХА, а скорость горения ПЭ не меняется. Более того, после добавления этого катализатора к ПЭ скорость горения последнего также остается прежней, а скорость горения ПХА падает с увеличением концентрации добавки.

Полученные экспериментальные данные в качественном отношении соответствуют выводам теории [7]. При малых расстояниях между реагирующими поверхностями тепло реакций, происходящих в конденсированной зоне горения окислителя и в газовой фазе, в значительной мере расходуется на нагрев и газифи-

кацию горючего, которого поступает в зазор гораздо больше, чем требуется по стехиометрии. Горючее в этой ситуации играет роль «холодильника». По этой причине кинетический режим реагирования, характеризующийся низкой температурой и очень низкими скоростями, несмотря на высокие концентрации газовых реагентов, не реализуется, поскольку условия горения чистого ПХА близки к предельным. Следует также отметить, что вид газификации горючего влияет на возможность существования стационарного режима. В частности, если горючее газифицируется в результате термической деструкции, управляемой кинетикой, то в зависимости от соотношения между скоростями разложения окислителя и горючего стационарное протекание процесса не всегда возможно, особенно при малых значениях x , в отличие от случая, когда горючее испаряется. При этом скорость газификации горючего в соответствии с термодинамикой процесса может подстраиваться к скорости разложения окислителя.

При определенной ширине зазора достигается максимальная скорость горения, озна­чающая переход к режиму «истинного» горения, управляемого диффузионно-кинетическими факторами и характеризующегося высокой температурой, но более низкой концентрацией реагентов в газовой зоне горения. С дальнейшим увеличением x происходит переход к диффузионному режиму, отличающемуся падением скорости горения по закону $m \sim 1/x$ или ее постоянством, если окислитель, например ПХА, способен к самостоятельному (автоному) горению.

Неоднозначно влияние кинетики разложения компонентов на скорость процесса, т. е. нельзя заранее сказать, что чем больше эти скорости, тем большую скорость горения следует ожидать. Как показывает качественный анализ этого явления, при изменении скорости разложения одного из компонентов изменяются местоположение зоны газофазной реакции (расстояние от поверхностей горения) и величина поступающих к поверхностям горения тепловых потоков. Таким образом, например, при увеличении предэкспонента константы скорости разложения окислителя скорость его выгорания может возрасти, а скорость выгорания горючего упасть вследствие снижения концентрации газообразного окислителя и температуры и, соответственно, уменьшения потока тепла к поверхности горючего.

Изменение характера реагирования при

увеличении расстояния между компонентами в определенной степени качественно моделирует процессы, происходящие при движении фронта превращения по смесевому топливу. В зоне прогрева начинаются процессы плавления, испарения, фазовые переходы и реакции разложения и взаимодействия между компонентами или продуктами их распада, происходящие в условиях относительно низких температур и тесного контакта реагентов. С ростом температуры, но при ухудшении контакта, когда начинает играть роль массоперенос реагентов, создаются оптимальные условия по температуре и концентрациям для достижения максимальной скорости реакций в совокупности с дополнительным поступлением тепла от газофазной зоны.

Рассмотрим в свете этих рассуждений полученные опытные результаты по влиянию каталитических добавок на характеристики горения в системе «химическая дуга». Металлорганические катализаторы типа ферроценовых соединений могут, как правило, комплексно воздействовать на процессы в зоне горения: термическое разложение окислителя, деструкцию горючего и газофазные окислительно-восстановительные реакции. Механизм влияния ЭЭФ, введенного в ПЭФ, можно представить следующим образом. Активное железо, возникающее при распаде ЭЭФ, инициирует появление реакционных центров и ускоряет радикальноцепные реакции при деструкции ПЭФ, в результате скорость его выгорания увеличивается. Частицы железа, попадающие в газовую зону, также ускоряют протекающие там реакции. Этот эффект усиливается в области максимальных скоростей процесса, где температура газа достаточно высока. Вследствие этого увеличивается тепловой поток к поверхности горения окислителя, и скорость его выгорания также растет (см. рис. 1).

Добавление ДЭФ к ПХА, сгорающего в паре с ПЭФ, ПЭФ+ЭЭФ (см. рис. 2) или с ПЭ (см. таблицу), приводит к увеличению скорости сгорания окислителя, что согласно [1, 2] обусловлено как ускорением термического разложения ПХА, так и увеличением теплового эффекта в конденсированной зоне горения в результате каталитического окисления органической части ферроценового соединения. Наблюдаемое при этом увеличение скорости горения полиэфирного горючего свидетельствует о косвенном влиянии катализатора через газовую зону и об увеличении теплоприхода к поверх-

ности горючего. При этом изменяется расположение газофазной зоны горения в зазоре.

В то же время добавление ДЭФ к ПЭ в этой же системе оставляет скорость его выгорания без изменения, что можно объяснить высокой термостабильностью ПЭ. Однако при этом несколько ускоряется горение ПХА, что также можно объяснить косвенным воздействием катализатора на окислитель. Такое же явление наблюдается и в случае системы ПХА+БК, для которой введение ДЭФ в БК ускоряет сгорание и горючего, и окислителя.

Таким образом, анализ результатов изучения модельной системы «химическая дуга» позволяет более детально понять механизм горения смесевых топлив, в частности, закономерности горения в различных зонах, процессы взаимодействия зон и локализации пламени, влияние изменения кинетических и термодинамических параметров отдельных стадий (осуществляемых, например, с помощью катализаторов) на характеристики горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г. Б. Манелис, Г. М. Назин, Ю. И. Рубцов, В. А. Струнин. М.: Наука, 1998.
2. Manelis G. B., Strunin V. A., D'yakov A. P. The role of heterogeneous reactions in combustion mechanism of solid fuels // Joint Meeting of the Soviet and Italian Sections of the Combustion Institute. Pisa: Tacchi, 1990. N 7.4.
3. Andersen W. H., Bills K. W., Mishuk E., et al. A model describing combustion of solid composite propellants containing ammonium nitrate // Combust. Flame. 1959. V. 3, N 3. P. 301-318.
4. Штейнберг А. С., Рыбанин С. С. Тепло- и массообмен в «химической дуге» // Тепло- и массообмен. ММФ. Минск, 1988. Секция 3. С. 132-134.
5. Дьяков А. П., Струнин В. А., Манелис Г. Б. Экспериментальное исследование словесной системы из компонентов, разделенных газовой прослойкой // Материалы 4 Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М.: Наука, 1977. С. 244-248.
6. Струнин В. А., Манелис Г. Б. Модель гетерогенного горения в твердофазной системе: окислитель+горючее // Материалы 11 Всесоюз. конф. по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса, 1972. С. 39-40.

7. Рыбанин С. С., Струнин В. А. Теоретические исследования тепломассообмена между реагирующими компонентами, разделенными газовой прослойкой // Материалы 5 Всесоюз. конф. по тепло- и массообмену. Минск, 1978. Т. 2. С. 30-39.

*Поступила в редакцию 9/II 1998 г.,
в окончательном варианте — 8/VI 1998 г.*
