

ОПЕРАТИВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ГОРЕНИЕМ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ КАТАЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Н. Н. Кундо, В. В. Романьков, В. И. Симагина, И. В. Ерошкина

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, kundo@catalysis.ru
ФНПЦ «Алтай», 659322 Бийск

Изложены принципы контактного катализа горения. Суть этого процесса заключается в том, что блочный катализатор, соприкасаясь с поверхностью образца горящего топлива, увеличивает скорость его горения и позволяет осуществить процесс управляемого горения при температуре $400 \div 600$ °С с образованием большого объема газообразных продуктов различного состава, т. е. является основой создания низкотемпературных газогенераторов.

Ключевые слова: катализ, горение, энергетические твердотопливные композиции, низкотемпературные газогенераторы.

Применение катализаторов для регулирования скорости горения твердых ракетных топлив и газогенерирующих составов широко используется на практике, результаты исследования влияния катализаторов на горение высокоэнергетических твердых веществ представлены в работах [1–3]. Кроме того, большие перспективы в различных областях техники открываются перед газогенераторами, производящими газы различного состава [4].

Обычно для увеличения скорости горения топлив катализаторы вводят либо в виде дисперсных порошков, либо в составе пластификаторов, при разложении которых в зоне горения образуются каталитически активные продукты. Особенность действия катализаторов на горение твердых топлив — малое время нахождения частиц катализатора в зоне пламени, влияющей на скорость горения, примерно $10^{-4} \div 10^{-5}$ с [1, 2], после чего частицы катализатора сгорают в более горячих зонах пламени. Эта особенность существенно отличает катализаторы горения от катализаторов, применяемых в традиционных технологических процессах, время непрерывной работы которых может длиться годами. При этом катализаторы в течение длительного времени сохраняют высокую каталитическую активность.

Процесс горения твердых энергетических композиций протекает в несколько стадий [3, 5]. На начальной стадии происходят испарение и первичное разложение компонентов твердого топлива за счет поступления тепла от последующих реакций глубокого превращения продуктов первичного разложения топли-

ва. Эти продукты могут содержать оксиды азота, образующиеся при разложении эфиров азотной кислоты, нитросоединений, нитроаминов. В процессе разложения таких компонентов твердых топлив, как перхлораты, образуются аммиак, хлорная кислота, оксиды хлора и азота, кислород. При разложении полимерных горючесвязующих образуются углеводороды различного строения. При неполном сгорании возможно появление в продуктах оксида углерода и формальдегида [6]. Указанные полупродукты чувствительны к действию катализаторов, введенных в конденсированную фазу, которые увеличивают скорость реакций в газовой фазе и вызывают полное сгорание этих компонентов. Можно провести аналогию с окислительным катализом углеводородов на оксидных катализаторах, закономерности которого подробно рассмотрены в работах [7, 8]. Эти особенности каталитических превращений веществ в газовой фазе создают предпосылки для идеи размещения катализаторов в зоне горения твердых топлив, в которой образуются промежуточные продукты, чувствительные к действию катализаторов.

В связи с особенностями горения твердых топлив интересны данные, полученные в работах [9–11] по катализу горения дины. В них показано, что при горении дины с добавками хроматов и бихроматов калия и аммония на поверхности горящих образцов появляются раскаленные образования, состоящие из оксида хрома Cr_2O_3 — продукта разложения хроматов и бихроматов. Горение переходит при этом в быстрый режим, т. е. накопление катализато-

ра на поверхности горящего образца приводит к существенному возрастанию скорости горения.

На основании вышесказанного была рассмотрена возможность контактного катализа — способа воздействия катализатором в виде нагретого блока на горение твердых веществ. В качестве катализаторов выбирали либо пористые материалы, либо сотовые блоки, на которые наносили каталитически активные соединения, известные как катализаторы глубокого окисления органических веществ. Подобные катализаторы используются в качестве нейтрализаторов выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания [12].

Для осуществления контактного каталитического горения были выбраны энергетические вещества, удовлетворяющие следующим требованиям: а) они должны относительно легко испаряться или газифицироваться с образованием промежуточных продуктов, б) образующиеся газообразные продукты могут вступать в последующие реакции, на которые могут эффективно влиять катализаторы. Так как интервал температур, в котором катализаторы проявляют высокую активность и устойчивость, составляет $400 \div 1200$ °С, то температурные пределы продуктов горения используемых веществ не должны при полном превращении (окислении) выходить за указанные границы. При малой теплоте превращения и невысокой температуре трудно обеспечить автотермический процесс каталитического горения. С другой стороны, слишком высокая температура дезактивирует катализаторы, при этом начинают преобладать процессы самостоятельного горения топлива без участия катализатора.

Исходя из этих особенностей в качестве топлив для контактного катализа были выбраны производные гидразина, содержащие окислительные группы. Гидразин и его производные, имеющие в своем составе гидразиновую группу с энергетической связью $=N-N=$, чувствительны к действию катализаторов, что используется для создания газогенераторов, применяемых в двигателях маневрирования космических аппаратов [13].

Для изучения закономерностей контактного каталитического горения удобно использовать азотнокислый аминогуанидин, разлагающийся по уравнению

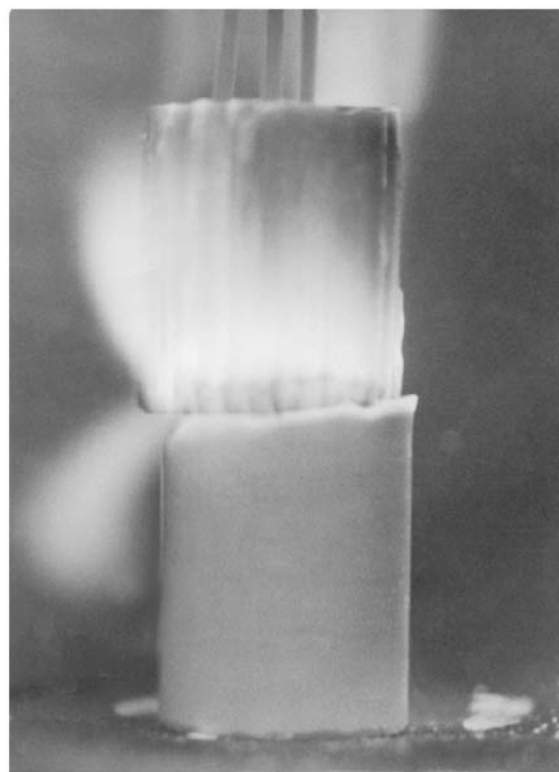
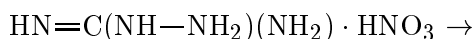
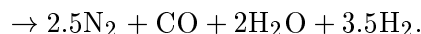


Рис. 1. Фотография контактного горения образца нитрата аминогуанидина



Использовались также другие производные гуанидина, содержащие энергетические $=N-N=$ связи и окислительные группы.

Возможности контактного катализа были продемонстрированы не только для веществ, которые при сгорании образуют восстановительные газы, но и для материалов, продукты разложения которых содержат активные окислители. Последние могут далее реагировать с выделением тепла, необходимого для поддержания автотермического разложения образца исходного окислителя. В качестве примера можно привести перхлорат аммония NH_4ClO_4 , термическое разложение и горение которого подробно описаны в работе [6]. Возможными промежуточными продуктами при горении перхлората аммония являются хлорная кислота, оксиды хлора и азота, аммиак, которые могут реагировать на катализаторах.

На рис. 1 представлена фотография контактного горения образца нитрата аминогуанидина, где катализатором служил сподумено-

Таблица 1

Катализатор (5 %)	u , мм/с	T , °С
NiO	0.4	1 150
Co ₃ O ₄	0.375	1 150
Pt	0.296	1 000
CuCr ₂ O ₄	0.161	930

вый блок с нанесенным на его поверхность оксидом хрома в количестве 3.1 % (по массе).

Горение твердых энергетических компонентов при контакте с блочным катализатором имеет следующие закономерности. Под влиянием тепла протекающего каталитического процесса происходят испарение и газификация топлива. Газообразные продукты реагируют между собой на поверхности блока катализатора, вызывая сильный разогрев последнего. Тепло из зоны экзотермических реакций передается поверхности горящего образца топлива, приводя к дальнейшему испарению и газификации топлива.

На рис. 1 видно распределение тепловых зон при контактном каталитическом горении образца топлива. Зона непосредственного контакта блочного катализатора с топливом охлаждается продуктами испарения и газификации топлива. Выше расположена ярко светящаяся зона экзотермических реакций, которая является источником тепла, определяющим параметры контактнoго каталитического горения. В верхней части блока снижается температура вследствие потерь тепла за счет теплопередачи в окружающую среду.

В качестве катализаторов для контактнoго катализа использованы керамические содовые блоки на основе сподумена или нитрида кремния, а также блоки из нихрома и поронихрома, имеющие множество отверстий в направлении течения газа. Для увеличения внутренней поверхности керамических материалов применялась дополнительно нанесенная активная подложка из оксида алюминия. В табл. 1 приведены скорости и температуры горения нитрата аминокуанидина при атмосферном давлении в присутствии сподуменового блока с нанесенными на него различными катализаторами — оксидом никеля, оксидом кобальта, платиной и хромитом меди. Видно, что природа нанесенного катализатора позволяет влиять на скорость и температуру горения.

Таблица 2

Носитель	s , м ² /г	Активный компонент	C , %	u , мм/с
Сподумен	0.06	CoCr ₂ O ₄	20	0.52
		NiCr ₂ O ₄	23	0.48
		CuCr ₂ O ₄	15	0.22
Нитрид кремния	0.36	CoCr ₂ O ₄	45	0.53
		NiCr ₂ O ₄	28	0.50

Примечание. s — удельная поверхность, C — массовое содержание активного компонента.

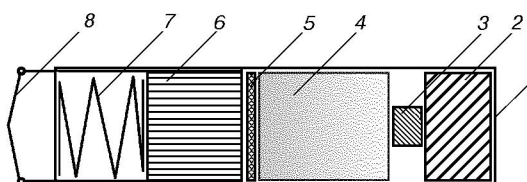


Рис. 2. Сборка для демонстрации контактнoго катализа:

1 — кварцевая трубка, 2 — тefлоновая пробка, 3 — порошкообразный порох, 4 — таблетка пороха Н, 5 — блочный катализатор, 6 — пружина, 7 — электрозапал

Установлено, что каталитическая активность блоков зависит от содержания активного компонента (хромитов меди, никеля и кобальта), нанесенного на поверхность носителя (табл. 2).

Изучена зависимость скорости контактнoго каталитического горения от давления. Для этого в сосуд постоянного давления (0.5 ÷ 4 МПа) помещали специальную сборку, схема которой показана на рис. 2. Для инициирования контактнoго горения электрозапалом поджигали таблетку пороха, которая нагревала блок катализатора до температуры, необходимой для начала контактнoго горения. Скорость горения образца топлива определяли с помощью фоторегистратора. Конец горения определяли по вспышке порохового состава, установленного в конце заряда топлива. В качестве контактнoго катализатора использовался сподумен с нанесенным хромитом кобальта в количестве 30 % (по массе). При прижатом блоке катализатора к образцу топлива достигается максимальная скорость контактнoго горения u . Установлено, что максимальная скорость горения нитрата аминокуанидина u в зависимости

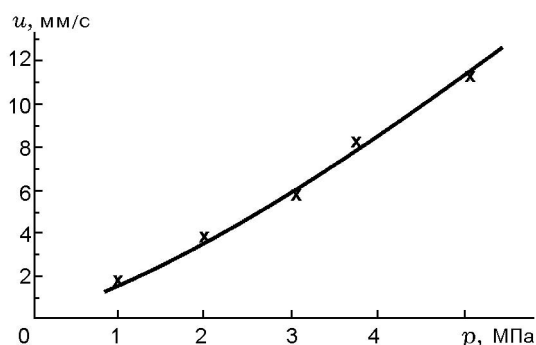


Рис. 3. Зависимость максимальной скорости горения нитрата аминокуанидина от давления при использовании в качестве контактного катализатора блока из сподумена с нанесенным хромитом кобальта в количестве 30 %

от внешнего давления p изменяется по степенному закону

$$u = bp^\nu, \quad \text{где } \nu = 0.8.$$

Зависимость максимальной скорости контактного каталитического горения от внешнего давления представлена на рис. 3. Видно, что максимальная скорость горения при обеспечении тесного контакта между зарядом топлива и катализатором сильно возрастает с повышением давления. Это можно объяснить увеличением скорости экзотермических реакций с ростом давления, повышением температуры поверхности заряда топлива, сокращением темной зоны блока катализатора, контактирующей с поверхностью топлива. За счет изменения контакта блока катализатора и заряда топлива можно варьировать скорость горения от 0 до u .

Преимущества контактного катализа заключаются в отсутствии необходимости вводить катализаторы в смесь и в более длительном времени контакта с топливом (по сравнению с долями секунды для порошкообразного катализатора). Но основное его преимущество в том, что он позволяет регулировать во времени процесс горения. С помощью блочных катализаторов можно выполнять оперативное регулирование скорости горения, принцип которого основан на перемещении каталитического блока относительно образца или перемещении образца относительно закрепленного катализатора. Это дает возможность регулировать скорость газовыделения и, соответственно, давление в камере сгорания.

Контактное каталитическое горение требует постоянного контакта между блоком катализатора и зарядом топлива. Нарушение этого контакта ведет к остановке горения. Таким образом, изменяя скорость движения блока катализатора относительно заряда, можно осуществлять оперативное управление скоростью горения. В этом случае фронт горения следует за перемещением катализатора. При отводе катализатора от горячей поверхности происходит остановка горения. Пока катализатор находится в горячем состоянии, возможен повторный пуск газогенератора. При полном остывании блока катализатора необходимо нагреть его до $400 \div 500$ °С за счет внешнего источника тепла.

Разработаны эффективные блочные катализаторы на основе сподумена и нитрида кремния (примеры в табл. 1 и 2). Наиболее перспективны, на наш взгляд, порометаллы, особенно поронихромы — материалы, разработанные в ГНУ «Научный центр порошкового материаловедения» [14].

Методика проведения эксперимента позволяла проводить количественную оценку основных закономерностей контактного горения в условиях повышенных давлений: с остановкой горения, с высокой и низкой скоростями горения, в режиме повторного пуска, в режиме перехода с высокого давления на низкое. На рис. 4 представлены примеры таких режимов. Положение заряда топлива фиксировали одновременно с давлением в камере сгорания.

На рис. 4,а показана работа газогенератора в режиме повторного пуска. На участке AB на кривой 1 заряд топлива движется с постоянной скоростью 2.8 мм/с. На кривой 2 в это время наблюдается два всплеска давления: первый (небольшой) соответствует сторанию порохового запала, второй — горению топлива при контакте с блоком со скоростью, равной скорости движения заряда. В точке B движение остановлено, и в течение 15 с газогенератор не работает, после чего движение возобновляется со скоростью 3.3 мм/с на участке CD . Топливо вновь воспламеняется, и в камере создается давление 1.2 МПа.

На рис. 4,б представлена работа газогенератора с высокой и низкой скоростями горения. Сначала топливо подается со скоростью 3.6 мм/с (на участке AB), что обеспечивает давление в камере сгорания 1.3 МПа. Затем при уменьшении скорости движения топлива

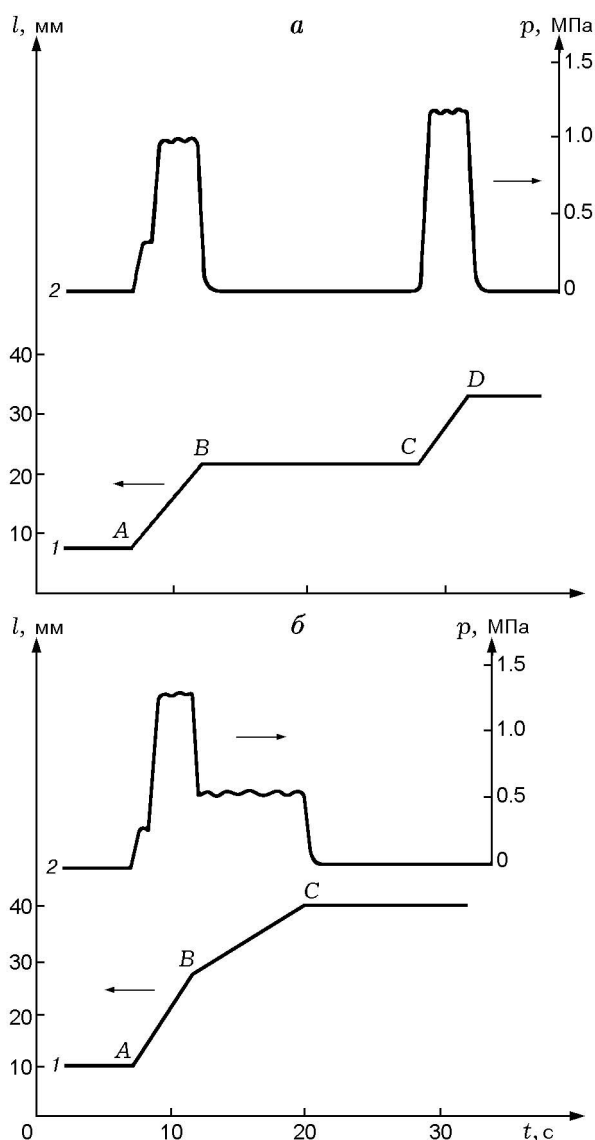


Рис. 4. Зависимость давления в камере сгорания от перемещения (l) заряда топлива относительно закрепленного блока катализатора в режиме с остановкой горения (a) и в режиме с изменением скорости горения (b):

1 — перемещение заряда топлива, 2 — давление в камере сгорания

до 1.7 мм/с (на участке BC) давление снижается до 0.55 МПа. Такой режим поддерживается вплоть до полного сгорания топлива.

Таким образом, контактный катализ — каталитическое горение твердых энергетических композиций при контакте с блочными катализаторами — позволяет осуществить процесс управляемого горения и является основой создания низкотемпературных газогенераторов, так как при температуре $400 \div 600$ °С

можно получить большой объем газообразных продуктов различного состава при достижении эффективного сгорания топлива на катализаторе.

Потребность в получении газообразных компонентов существует в различных областях техники, и интерес к газогенераторам твердо-топливных энергетических композиций возрастает. Газ, полученный под давлением, может быть использован для наддува различных емкостей, в том числе спасательных средств, трапов, для поднятия затонувших объектов, для обеспечения необходимого давления при продувке нефтяных и газовых скважин трубопроводов. Газогенераторы применяются для создания давления в средствах пожаротушения, в частности в огнетушителях. Представляется перспективным применение газогенераторов в пусковых системах. За счет газов под давлением можно раскрутить ротор газотурбинной установки или коленчатый вал двигателя внутреннего сгорания, что необходимо для быстрого запуска двигателя, особенно при низких температурах. В этой связи контактный катализ может найти применение в космической технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.
2. Комаров В. Ф. Катализ и ингибирование процессов горения твердых топлив на основе перхлората аммония // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 6. С. 76–90.
3. Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
4. Шандаков В. А., Пузанов В. Н., Комаров В. Ф., Борочкин В. П. Способ генерации холодных газов в твердо-топливных газогенераторах // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 4. С. 75–78.
5. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
6. Jacobs P. W. M., Whitehead H. M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate // Chem. Rev. 1969. V. 4. P. 551–590.
7. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988.
8. Боресков Г. К. Катализ: вопросы теории и практики: Избранные труды. Новосибирск: Наука, 1987.
9. Александров В. В., Болдырева А. В., Болдырев В. В., Тухтаев Р. К. Механизм действия некоторых добавок на скорость горения дини // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210, № 1. С. 161–163.

10. **Александров В. В., Болдырева А. В., Болдырев В. В., Тухтаев Р. К.** Горение дины при атмосферном давлении // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 1. С. 140–142.
11. **Александров В. В., Тухтаев Р. К., Болдырева А. В., Болдырев В. В.** О горении дины при атмосферном давлении и действии некоторых добавок // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 4. С. 543–547.
12. **Исмагилов З. Р.** Экологические проблемы автотранспорта. Достижения и перспективы // Тез. докл. 1-й Всерос. конф. «Химия для автомобильного транспорта», 27–30 октября 2004 г. Новосибирск: Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 2004. С. 14–15.
13. **Феодосьев В. И.** Основы техники ракетного полета. М.: Наука, 1981. С. 106–113.
14. **Порошковая** металлургия и напыленные покрытия / В. Н. Анциферов, Г. В. Бобров, Л. К. Дружинин и др. М.: Металлургия, 1987.

Поступила в редакцию 31/X 2005 г.
