

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, А. Э. Аверсон. Препринт. ИХФ АН СССР, М., 1970; Combustion and Flame, 1971, 16, 1, 89.
2. Я. Б. Зельдович. Докл. АН СССР, 1963, 150, 2.
3. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1939, 9, 2.
4. В. Н. Виллюнов. ФГВ, 1966, 2, 2.
5. G. J. Rosen. J. Chem. Phys., 1959, 30, 298; 1958, 31, 253.
6. P. H. Thomas, P. C. Bowes. Trans. Faraday Soc., 1961, 57, 2001.
7. В. С. Берман, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1976, 4.
8. В. Н. Виллюнов, С. С. Хлевной. ФГВ, 1974, 10, 4.
9. В. С. Берман. Канд. дисс. ИПМ АН СССР, 1974.
10. Д. Сполдинг. Вопросы реактивной техники, 1958, 2.
11. Ф. Вильямс. Теория горения. М., «Наука», 1971.
12. К. Г. Шкадинский, В. В. Барзыкин. ФГВ, 1968, 4, 2.
13. М. Ван-Дайк. Методы возмущений в механике жидкости. М., «Мир», 1967.
14. Дж. Коул. Методы возмущений в прикладной математике. М., «Мир», 1971.

РОЛЬ САЖИ ПРИ ГОРЕНИИ БАЛЛИСТИТНЫХ ПОРОХОВ СО СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

*А. П. Денисюк, А. Д. Марголин, Н. П. Токарев,
В. Г. Хубаев, Л. А. Демидова*

Из многочисленных данных известно, что в катализе горения баллиститных порохов и ВВ большую роль играет сажа. Так, в ее присутствии эффективность действия различных катализаторов значительно увеличивается, а в случае баллиститных порохов повышенной калорийности свинецсодержащие катализаторы без сажи оказывают лишь слабое влияние на скорость горения [1, 2]. Несмотря на попытки выяснения закономерностей действия сажи [3—5], механизм ее влияния во многом не определен. При этом в первую очередь не ясен вопрос о роли сажи как компонента комбинированного катализатора. Действительно, в ряде случаев соединения свинца и сажа по отдельности почти не катализируют горение порохов, но введенные совместно, значительно повышают скорость горения, и это происходит лишь при определенном их соотношении, когда поверхность введенной в порох сажи намного превосходит поверхность свинцового катализатора [5].

В настоящей работе проведено изучение поверхности горения порохов, содержащих катализаторы и сажу. Исследования проводились с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения. В качестве объекта изучения был выбран модельный двухкомпонентный

Характеристика горения образцов

Таблица 1

Катализатор	Давление, при котором загашен порох, кг/см ²	u, мм/с	z	Условия горения (направление оттока газов)
Без катализатора	10	5,5	—	Вверх, вниз
0,2% PbO	10	5,5	1,0	Вверх
3% PbO	10	5,6	1,0	Вверх, вниз
	30	9,35	1,0	Вверх
10% PbO	10	5,6	1,0	Вверх
5% сажи	10	5,8	1,05	Вверх, вниз
10% PbO+5% сажи	10	9,35	1,7	Вверх, вниз
10% PbO+1% сажи	10	6,6	1,2	Вверх

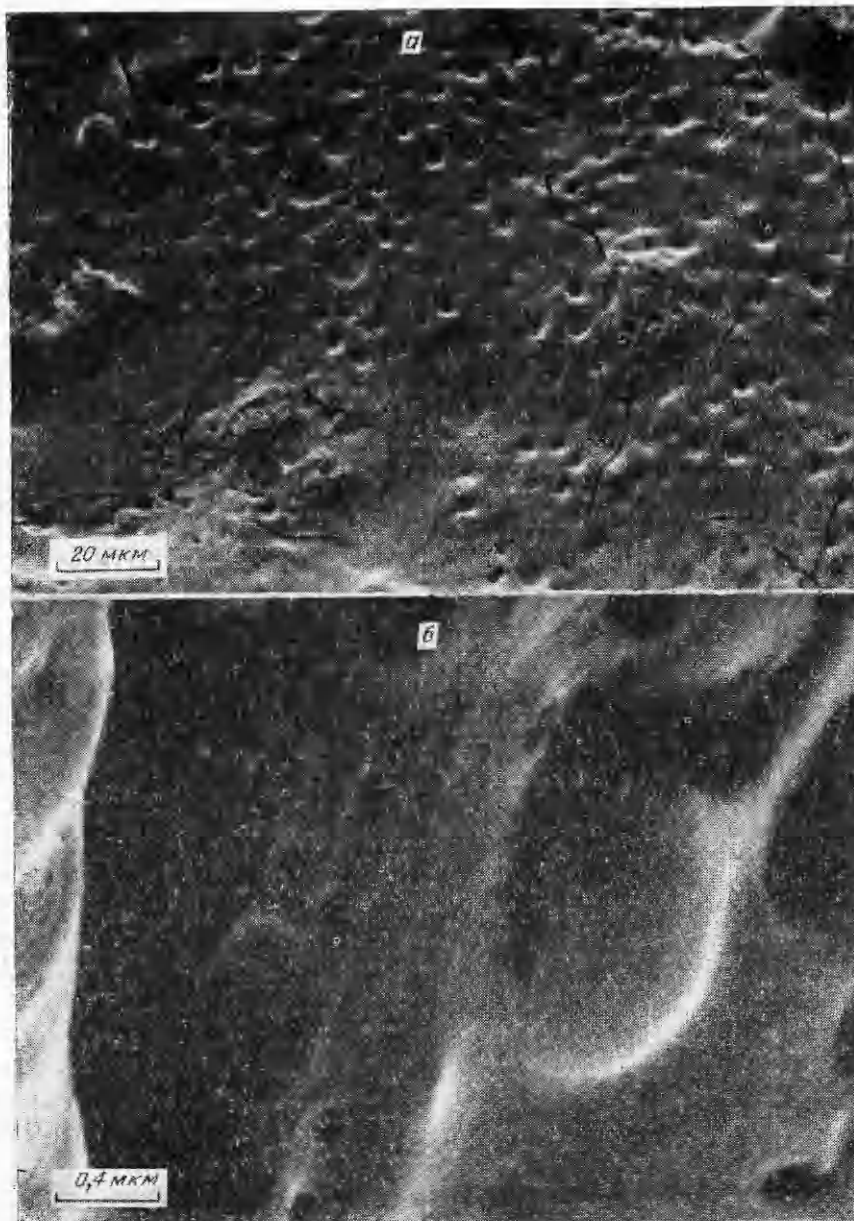


Рис. 1. Поверхность пороха, горевшего без катализатора; $p=10$ кГ/см².

порох, состоящий из 50% нитроцеллюлозы (НЦ) и 50% нитроглицерина (НГЦ). Использовали добавки — PbO с размером частиц 0,8 мкм ($S_{уд}=0,8$ м²/г) и сажу марки ПМ-50 ($S_{уд}=50$ м²/г). Структура поверхности погашенных образцов изучена при содержании PbO от 0,2 до 10% и сажи до 5% при различных условиях горения (отток газов вверх и вниз). Образцы сжигались в бомбе постоянного давления в атмосфере азота при давлении 10 кГ/см². Порох с 3% PbO гасили также и при 30 кГ/см² (в этом случае скорость горения была такой же, что и для пороха с 10% PbO + 5% сажи при давлении 10 кГ/см²).

Эффективность действия катализатора характеризовалась величиной $z=u/u_0$, где u и u_0 — скорость горения состава с катализатором и без него (табл. 1). Количество катализатора и соотношение между

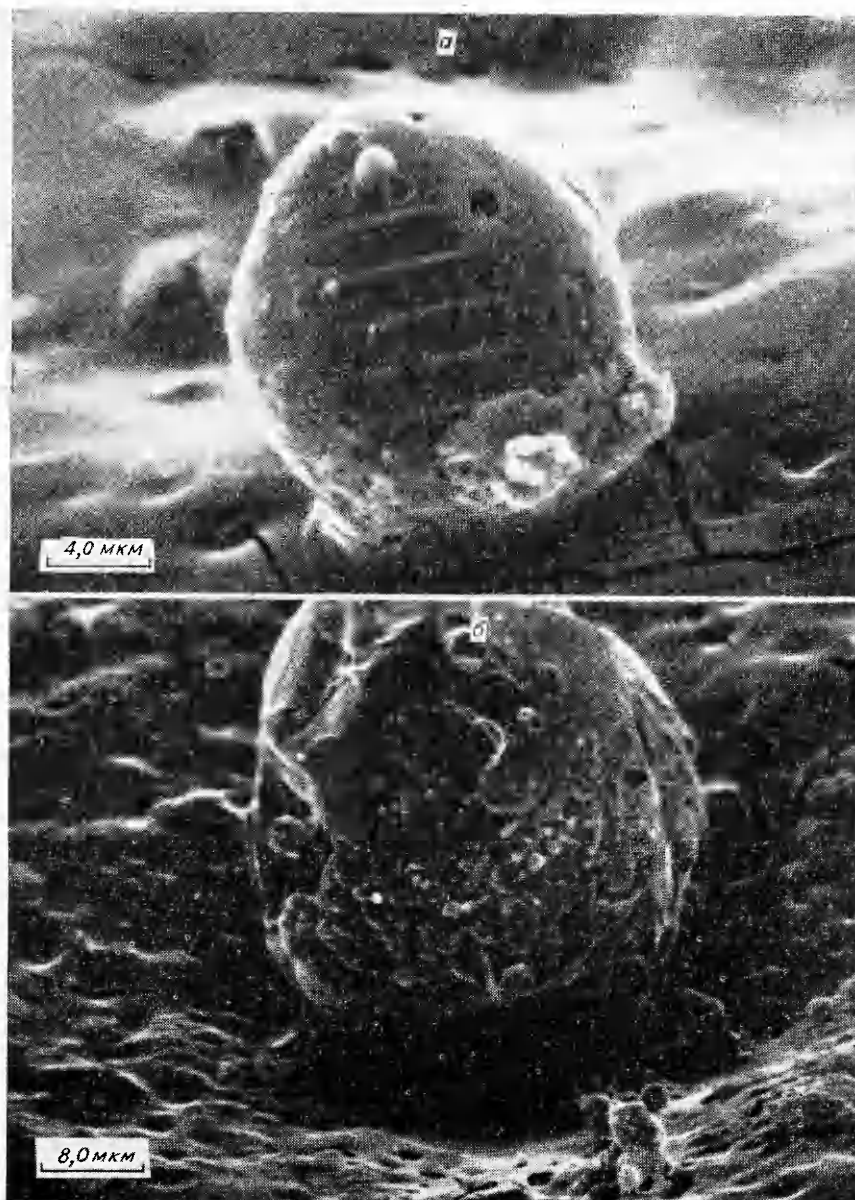
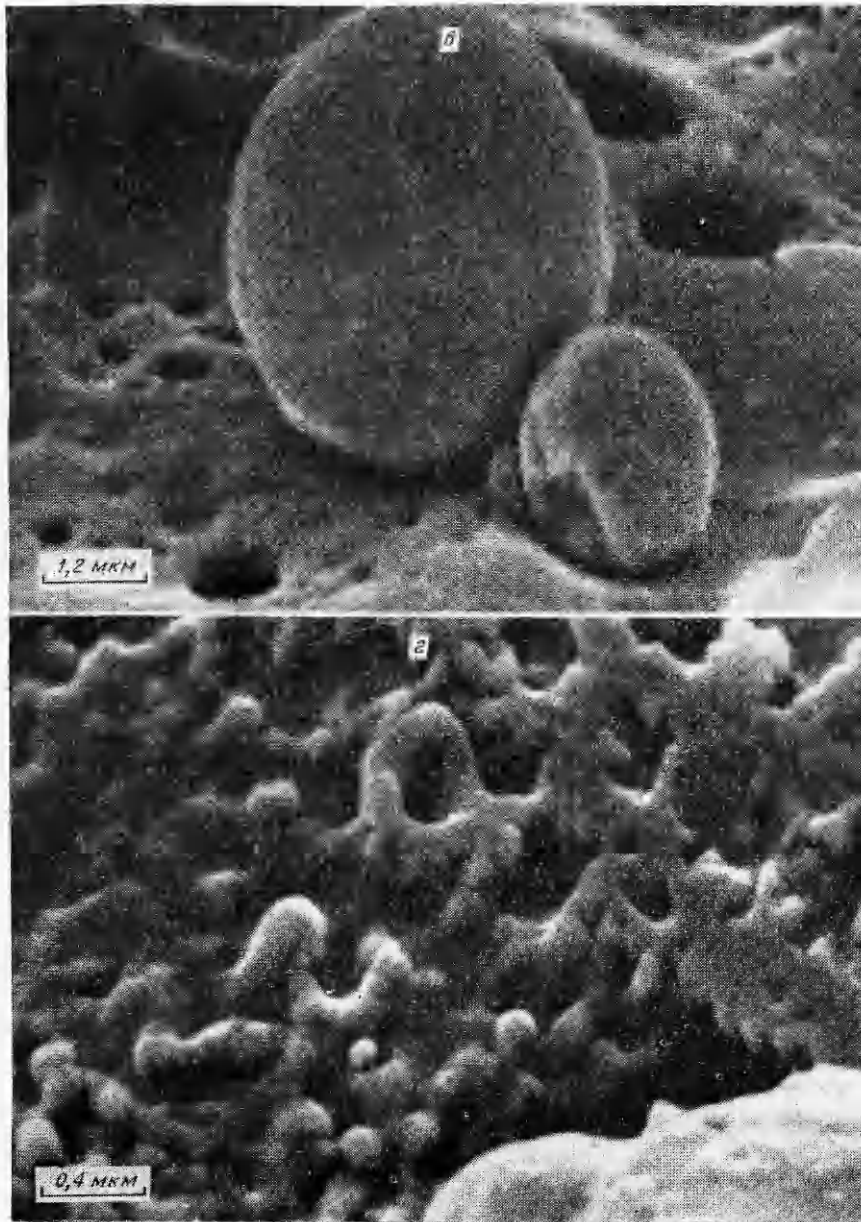


Рис. 2. Частицы катализатора различной формы на поверхности
а) 0,2% PbO; б, в)

PbO и сажей подобраны на основании ранее проведенных исследований [5] и так, чтобы достаточно высокий каталитический эффект был достигнут при относительно низком давлении. Образцы гасились на медной подложке. Такой способ «замораживания» зоны горения рассмотрен в [6, 7]. Подогретый столбик пороха (диаметром 7 и высотой 10 мм) прижимался к тщательно отполированной подложке, чем обеспечивался надежный контакт между ними.

Предварительными опытами были найдены условия (интенсивность луча и экспозиция), при которых электронный луч не вызывал деформацию поверхности. Именно в этих условиях и проводилась съемка образцов. Повышение интенсивности электронного луча выше неко-



с PbO. $p=10$ кГ/см² (а, б, в) и сажистые образования (г).
10% PbO; з) 3% PbO.

того критического значения, определенного в условиях настоящего эксперимента, позволяло получить дополнительные сведения о материале рассматриваемого участка поверхности: под действием такого интенсивного луча поверхность пороха деформировалась (вспучивалась, растрескивалась), а участки, занятые частицами PbO или сажи, не подвергались деформации.

Рассмотрим структуру поверхности погашенных образцов.

Порох без катализаторов (рис. 1, а, б). Поверхность довольно гладкая, покрыта беспорядочно распределенными лунками. Минимальное расстояние между лунками одного размера примерно равно их диаметру и колеблется от 0,1 до 5÷10 мкм.

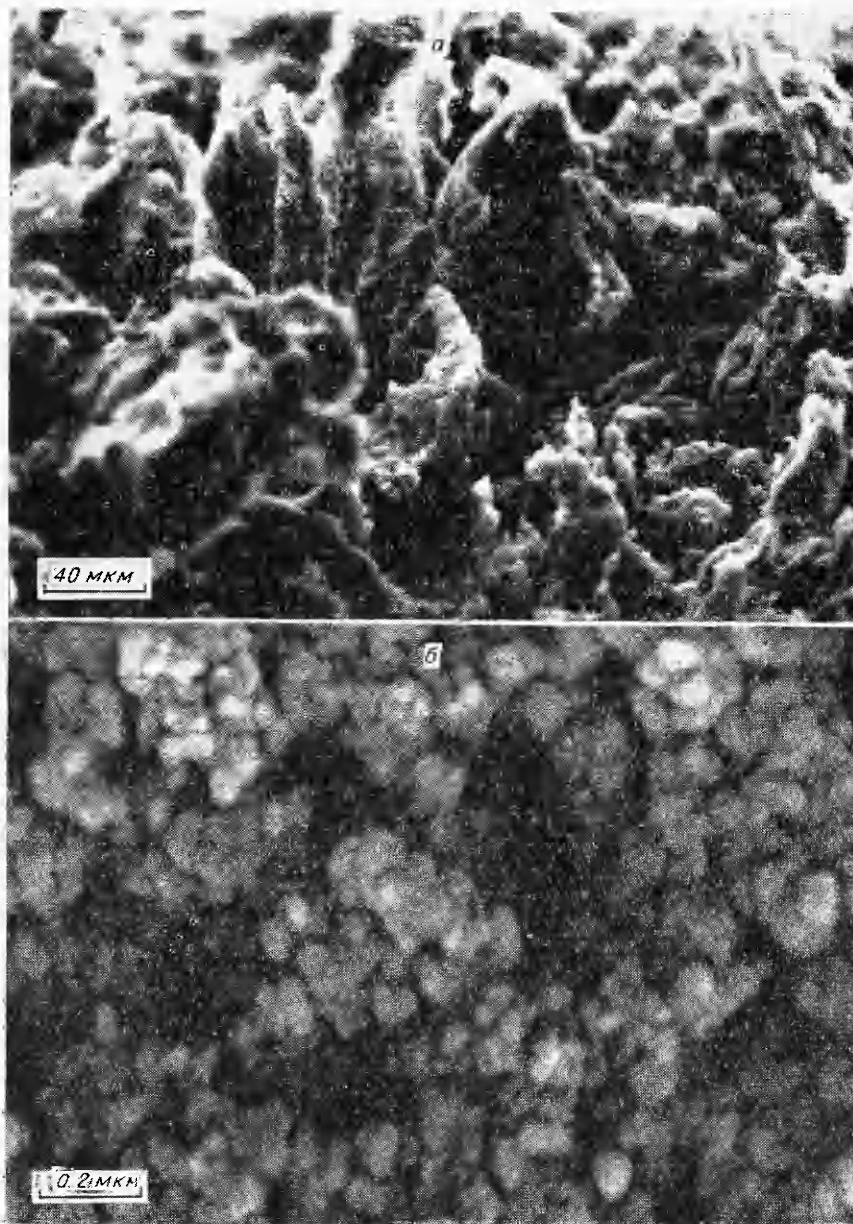


Рис. 3. Поверхность пороха, горевшего с сажей (а), и структура сажистого агрегата (б), $p = 10 \text{ кГ/см}^2$.

Порох с РbO (рис. 2). Во всех без исключения случаях (давление 10 и 30 кГ/см², количество РbO — 0,2, 3 и 10%, горение с оттоком газов вверх и вниз) на поверхности горения видны частицы катализатора, в большинстве округлой формы диаметром от 2—4 до нескольких десятков микрон. Их поверхность разнородна: гладкая, с налипшими мелкими частицами, иногда отчетливо просматриваются углубления и внутренние полости. Частицы расположены в лунках или на ровной поверхности, некоторые из них частично покрыты слоем разложившегося пороха.

В присутствии РbO несколько изменяется характер поверхности погашенного пороха, и на ней появляются участки (рис. 2, г) с сажи-

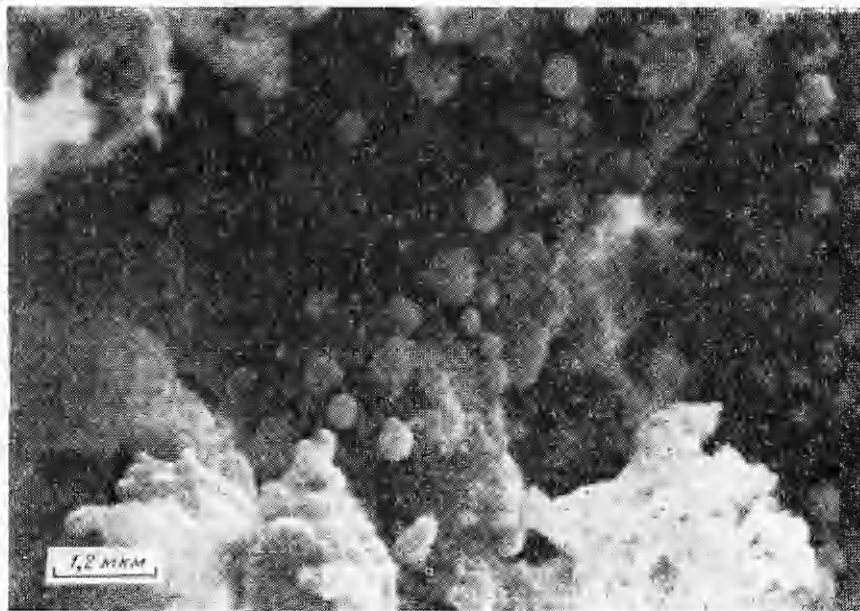


Рис. 4. Поверхность пороха, горевшего с катализатором 10% PbO+5% C;
 $p=10$ кг/см².

стыми образованиями высотой до 0,5—1 мкм (край частицы виден в нижнем правом углу).

Порох с сажей. Рассмотрение поверхности невооруженным глазом не позволяет заметить наличие сажистого каркаса. Однако снимки с 500-кратным увеличением (рис. 3, а) показывают, что подавляющая часть поверхности покрыта рыхлыми агломератами сажи с развитой поверхностью (просматриваются лишь отдельные небольшие гладкие участки), высота которых достигает десятков микрон. При большом увеличении (50 000) видны отдельные частички, из которых состоят агломераты, размером 0,05—0,1 мкм, что примерно соответствует диаметру частиц исходной сажи (рис. 3, б).

Порох с 10% PbO+5% сажи. Поверхность покрыта обильными сажистыми агломератами, хорошо видными при увеличении в 100—500 раз. (При таком увеличении поверхность имеет вид, аналогичный показанному на рис. 3, а.) Среди них (рис. 4) просматриваются частицы свинцового катализатора, диаметр которых, что следует особо подчеркнуть, не превышает 1 мкм, т. е. они соответствуют по размеру частицам исходной PbO, но в отличие от последних имеют округлую форму.

Порох с 10% PbO+1% сажи. Сажистые образования значительно более редки, чем в предыдущем случае. Видны частицы катализатора различной величины — от одного до нескольких десятков микрон, около которых, как правило, не видно сажи. Но при этом имеются также и неагломерированные частицы диаметром не более 1 мкм. Характерно, что в этом случае частицы катализатора окружены венчиком сажи (рис. 5).

Из анализа представленных данных можно заключить, что во всех случаях, когда свинцовый катализатор не влияет на скорость горения, на погашенной поверхности наблюдаются крупные образования, по диаметру значительно превосходящие исходные частицы PbO. При этом, как правило, на довольно большом расстоянии от них не видно мелких частиц, т. е. произошло слияние большого числа частиц.

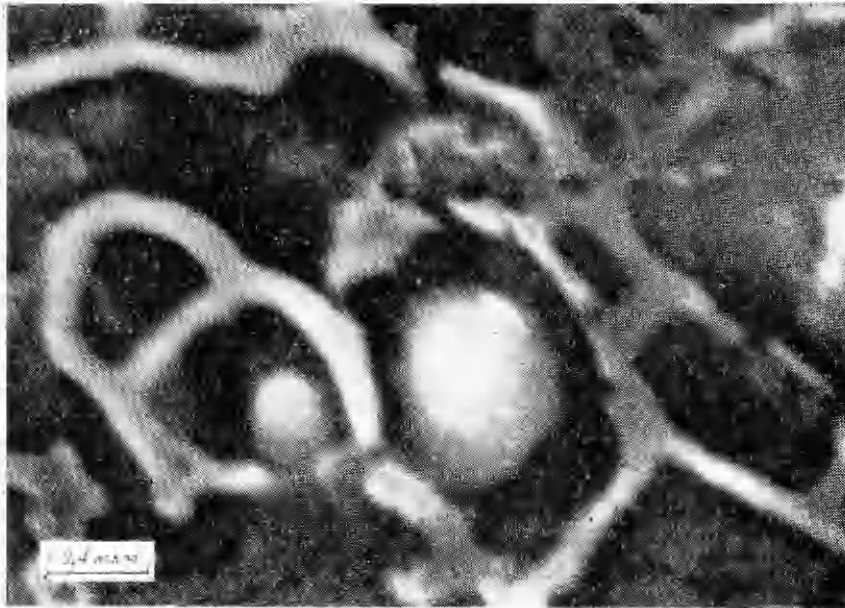


Рис. 5. Отдельные неагломерированные частицы на поверхности пороха с катализатором 10% PbO+1% C; $p=10$ кг/см².

Наблюдаемое явление можно объяснить следующим образом. Расчет показывает (табл. 2), что расстояние между частицами катализатора в исходном порохе лишь в несколько раз превышает их диаметр (например, в случае 3% PbO это расстояние составляет примерно 4 мкм). При горении в результате накопления катализатора на поверхности [8] это расстояние еще меньше, и тогда колебания поверхности или ее участков будут приводить к тому, что отдельные частицы, соприкасаясь между собой, начнут сливаться (вероятно, лавинообразно), образуя агломераты. Поскольку частицы имеют округлую форму, можно полагать, что они покрыты металлическим свинцом, образовавшимся в результате восстановления PbO (температура, развивающаяся на поверхности пороха, мала для того, чтобы расплавилась окись). Вероятно, агломераты представляют собой слипшиеся частицы PbO, покрытые снаружи общей тонкой пленкой свинца, т. е. происходит своего рода самокапсуляция частиц.

В случае введения в порох катализатора совместно с сажой, когда обеспечивается высокий каталитический эффект, агломерации частиц

Таблица 2

Размер частиц катализатора в порохе и на поверхности горения			
Катализатор	Исходный размер частиц, мкм	Расчетное расстояние между частицами в порохе, мкм	Размер частиц на поверхности, мкм
0,2% PbO	0,8	12	4—20
3% PbO	0,8	4,4	3—25
10% PbO	0,8	2,6	3—40
5% С	0,05	0,14	До 100
10% PbO+5% С	0,8	2,6	0,6—1,0
	0,05	0,14	До 100
10% PbO+1% С	0,8	2,6	0,8—40
	0,05	0,29	—

на поверхности не наблюдается. На основании этого факта можно представить механизм действия сажи в катализе горения порохов. В отсутствие сажи в реакционном слое к-фазы и в узкой зоне над ней происходит интенсивное слияние частиц катализатора, приводящее к значительному уменьшению их поверхности и почти полному исчезновению каталитического влияния. Роль сажи, распределенной между частицами катализатора, состоит в том, что она образует структуру, препятствующую их слиянию. Сажистые образования могут затруднять агломерацию: 1) геометрически, разделяя «стенками» частицы катализатора и локализуя их в «карманах» сажистых агрегатов, 2) за счет изменения свойств поверхности, на которой находится катализатор, а именно: подвижность частиц катализатора может уменьшаться из-за прилипания их к сажистому каркасу. Вследствие геометрических (пространственных) затруднений каркас может удерживать от агломерации лишь частицы более крупные, чем частицы сажи. Прилипание катализатора к каркасу способно затруднять агломерацию и более мелких частиц.

На основании изложенного можно ожидать, что оптимальное соотношение между сажей и свинцовым катализатором будет зависеть от размера частиц катализатора, его состава, а также и от размера частиц сажи; более высокодисперсному катализатору должно соответствовать и большее количество сажи. В частности, при введении относительно больших количеств катализатора малые добавки сажи не в состоянии препятствовать агломерации большинства частиц. Показательно в этом смысле сопоставление данных, относящихся к горению образцов пороха с 10% PbO+5% С и 10% PbO+1% С. В первом случае сажи достаточно для предотвращения агломерации, и катализатор значительно повышает скорость горения. Во втором случае сажистые образования малы и разрознены, большинство частиц PbO слилось в агломераты разной величины, и лишь в отдельных случаях видны окруженные прослойками сажи неагломерированные частицы, наличие которых и обусловило небольшой прирост скорости горения.

Предлагаемый механизм действия сажи дает возможность объяснить сильную зависимость z от содержания сажи при постоянном количестве PbO до достижения максимума и довольно слабую — после [5]. Малое количество сажи не предотвращает слияния частиц, и катализ затруднен. При образовании прослоек сажи, достаточных для препятствия агломерации, достигается Z_{\max} , а дальнейшее увеличение содержания сажи приводит к разбавлению системы и, возможно, к блокированию поверхности свинцового катализатора.

Описанный здесь механизм влияния сажи позволяет с единой точки зрения объяснить ряд результатов. Становится понятным, почему эффективность действия сажи не зависит от ее химического состава, способа получения и других факторов, которые могут значительно влиять на ее каталитическую активность. Проведенные опыты с сажей разных марок показали, что определяющими являются содержание сажи в порохе и ее удельная поверхность, т. е. величины, от которых зависит возможность образования и степень развитости структуры, препятствующей агломерации частиц катализатора. Известно, что при горении НЦ в вакууме отчетливо наблюдается образование углеродных нитей, которые, вероятно, удерживают частицы катализатора и не дают им агломерироваться. Это может происходить и при повышенном давлении, на что указывает довольно широкая светящаяся углеродная зона над поверхностью горения. Поэтому введение сажи приводит лишь к небольшому усилению действия свинецсодержащих катализаторов при горении НЦ [9].

Высокоэффективные катализаторы (PbO₂) в больших количествах способны действовать и без механически введенной сажи [5]. Однако

при этом отчетливо наблюдается обильное сажеобразование. В этом случае в результате действия катализатора происходит выделение сажи, которая в дальнейшем препятствует его агломерации. Высокая активность катализаторов при горении порохов, содержащих различные органические вещества (типа дополнительных пластификаторов, например, триацетин [3], динитротолуол [9]), также может иметь место и без механически введенной сажи. Однако во всех случаях, когда добавка органического вещества значительно усиливает действие катализатора, на поверхности горения наблюдается образование мощного углеродного каркаса.

В катализе горения различных пороховых композиций и ВВ механизм действия сажи может быть несколько более сложным, в частности, включающим и ее каталитическое влияние. Например, известно, что сажа — катализатор газовых реакций с участием закиси азота [10], которая, в свою очередь, образуется при распаде нитроэфиров в присутствии соединений свинца [11].

Наблюдения погашенной поверхности пороха с РbО и сажей позволило установить, что образующийся сажистый каркас предотвращает агломерацию частиц свинецсодержащего катализатора и удерживает эти частицы вблизи от поверхности. В отсутствие сажистых каркасов происходит агломерация частиц катализатора и, следовательно, резкое уменьшение его активной поверхности.

Московский
химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
9/II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. R. F. Prekel. U. S. Pat., № 3033717, № 3033718, 1962.
2. R. F. Prekel. AIAA J., 1965, 3, 2, 238.
3. D. J. Hewkin, J. A. Hicks a. o. Comb. sci. Techn., 1971, 2, 307.
4. В. В. Александров, А. В. Болдырева и др. Докл. АН СССР, 1973, 210, 1, 161.
5. А. П. Денисюк, Т. М. Козырева, В. Г. Хубаев. ФГВ, 1975, 11, 2, 315.
6. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. РТК, 1970, 2, 240.
7. О. И. Нефедова, С. С. Новиков и др. ПМТФ, 1970, 2.
8. И. Н. Лобанов, В. Н. Чуваев, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1973, 9, 3, 398.
9. А. С. Андросов, А. П. Денисюк и др. ФГВ, 1975, 11, 1, 18.
10. Каталитические свойства веществ. Справочник. Киев, «Наукова думка», 1968.
11. А. С. Андросов, А. П. Денисюк и др. ФГВ, 1974, 10, 3, 338.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

Э. И. Максимов, В. Б. Соломонов

В литературе широко представлены теоретические работы по макрокинетическим закономерностям протекания экзотермических химических процессов в проточных реакторах идеального смешения [1—6], но практически отсутствуют лабораторные исследования. Имеется специальная литература, описывающая закономерности работы различных промышленных топок и промышленных проточных реакторов. Эти результаты полезны, но они не могут быть использованы в стро-