

## МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ СВИНЦОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ ПОРОХОВ

Проведен анализ механизма действия свинцовых катализаторов, образующих аномальную зависимость скорости горения баллиститных порохов от давления. Развита модель, основанная на изменении интенсивности катализа одновременно протекающих реакций  $\text{NO}_2 + \text{RCHO}$  и  $\text{NO} + \text{C}$  с ростом давления. Модель хорошо объясняет экспериментально измеренное изменение интенсивности сажеобразования на поверхности горения.

В связи с созданием твердых топлив с пониженным дымообразованием на основе активных связующих [1] снова возрос интерес к изучению механизма действия катализаторов, образующих при горении баллиститных топлив участок плато, на котором скорость горения практически не зависит от давления. Понимание механизма катализа позволит целенаправленно создавать оптимальные структуры модификаторов горения и расширить диапазон регулирования баллистических характеристик для новых типов баллиститных топлив и СРТТ с активными связующими. Для лучшего понимания процессов, протекающих при катализе горения, рассмотрим механизм горения баллиститных порохов.

Большинство исследователей разделяет процесс горения на несколько зон. В *к*-фазе находится зона прогрева, где топливо нагревается от начальной температуры до температуры поверхности. Здесь начинаются процессы деполимеризации нитроцеллюлозы (НЦ), испарения пластификаторов (нитроглицерин (НГЦ) и др.) и разложения НЦ с отщеплением  $\text{NO}_2$  [2—9]. Интенсивность этих реакций значительно возрастает на поверхности горения (жидковязкий реакционный слой). В нем происходят гетерогенные реакции образующегося  $\text{NO}_2$  с твердым топливом и промежуточными продуктами его распада [2—5, 9].

В газовой фазе, примыкающей к поверхности горения, реакция между  $\text{NO}_2$  и альдегидами (зона вспенивания, пародымогазовая зона) дает первичное пламя, основные продукты которого —  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ . Пламя не очень яркое, что свидетельствует о невысоких температурах ( $T = 1000 \div 1300^\circ\text{C}$ ). При давлениях  $p < 1,5 \div 2$  МПа именно оно и управляет реакциями в *к*-фазе.

С ростом  $p$  появляется вторичное яркое пламя, в котором протекают реакции  $\text{NO} + \text{CO}$  и  $\text{NO} + \text{H}_2$  и достигается максимальная температура горения (зона светящегося пламени). При  $p > 10 \div 20$  МПа в зависимости от калорийности топлива вторичное пламя сливается с первичным. При этих значениях  $p$  светящееся пламя может рассматриваться как управляющее реакциями в *к*-фазе [4, 5].

При  $p < 10$  МПа светящееся пламя отстоит слишком далеко, чтобы оказать заметное влияние на скорость горения  $u$  [4, 5, 9, 10]. В [11] показано, что интенсификация реакций в зоне светящегося пламени при введении в баллиститный порох металлического никеля с массовой долей 1 % уменьшает расстояние до зоны пламени с 1000—1200 до 400 мкм, однако не влияет на скорость горения топлива.

Это краткое рассмотрение структуры волны горения баллиститных порохов показывает, что, несмотря на ограниченное количество компонентов и однородную структуру, процесс их горения очень сложен. Зона, непосредственно определяющая скорость горения, очень тонкая и находится вблизи поверхности горения.

По данным [10—12], толщина реакционной зоны в *к*-фазе составляет 100 и 20 мкм при  $p = 0,1$  и 2 МПа, а в газовой фазе при тех же значениях  $p$  соответственно 200 и 100 мкм. Детальное исследование реакционной зоны при горении баллиститных порохов в связи с малыми ее размерами связано с большими трудностями, которые усугубляются

высокой температурой, малыми временами пребывания и множеством одновременно протекающих химических реакций и физических превращений. Поэтому природа и механизм реакций до конца не ясны.

В настоящее время большинство исследователей [2—5, 7, 9, 10] полагают, что скорость горения баллиститных порохов определяется окислительно-восстановительными реакциями с участием  $\text{NO}_2$  на поверхности горения и непосредственно примыкающей к ней части пародымогазовой зоны. Поэтому катализаторы в первую очередь должны ускорять именно эти реакции.

Известно, что соединения свинца — наиболее эффективные катализаторы горения баллиститных порохов. Окислы и соли различных металлов также способны повышать скорость горения, но только соединения свинца образуют участки аномальной зависимости  $u(p)$ , где  $u$  практически не зависит от  $p$  (плато) или даже уменьшается с ростом  $p$  [13]. Найдено, что сажа, а также соединения  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Pb}$  и других металлов способны усиливать действие свинцовых катализаторов [5, 10, 14—16]. Однако эти добавки не образуют плато в отсутствие соединений свинца, поэтому при рассмотрении катализа горения целесообразно исследовать в первую очередь действие свинцовых соединений. Механизму действия последних посвящен ряд обзоров [3, 4, 12, 17—19], авторы которых делают вывод, что существующие теоретические модели объясняют только некоторые экспериментальные данные.

Рассмотрим несколько наиболее интересных из предложенных механизмов.

**1. Фотохимическое индуцирование подповерхностных реакций путем поглощения ультрафиолетового излучения из зоны пламени [20].** Согласно этой модели, рост  $u$  происходит за счет УФ-излучения от испарившихся атомов металлов, которые термически возбуждаются в пламени<sup>1</sup>. Стадия плато существует, пока агломерация катализаторов не блокирует адсорбцию. Однако этот механизм противоречит экспериментальным данным [11, 21], показывающим, что катализатор не изменяет тепловыделения в  $k$ -фазе. Кроме того, скорость горения катализированных топлив возрастает в 1,5—2,5 раза при низких давлениях в отсутствие светящегося пламени.

**2. Ускорение восстановления  $\text{NO}$  сажей [13].** Предложенный механизм основывается на экспериментальных данных по ускорению окисления углерода окисью азота при  $T = 800 \div 1300^\circ\text{C}$  в присутствии соединений свинца [22, 23]. Подтверждением служит факт, что стадия плато возникает, когда уменьшается образование углерода на поверхности горения. Как будет показано ниже, ускорение взаимодействия  $\text{NO}$  с  $\text{C}$  в присутствии  $\text{PbO}$  действительно имеет место при горении порохов, содержащих катализаторы, но не является основным процессом. Данная теория не объясняет, почему окислы других металлов, более эффективные, чем  $\text{Pb}$ , в реакциях с участием  $\text{NO}$  не образуют плато при горении баллиститных порохов.

**3. Увеличение сажеобразования в  $k$ -фазе, приближающее соотношение  $\text{NO}_2$ /альдегид в газовой фазе к стехиометрии [10].** Последнее приводит к ускорению реакций в зоне вспенивания и увеличению теплоподвода из газовой фазы к поверхности. Эта теория хорошо описывает экспериментальные данные на участке высокоскоростного горения, однако не объясняет появление плато, а также повышение эффективности действия катализаторов при введении сажи.

**4. Ускорение окисления органических продуктов распада топлива двуокисью азота [24].** Дальнейшие исследования [3—5, 9, 25, 26] подтвердили справедливость этой гипотезы и определяющую роль окислительно-восстановительных реакций с участием  $\text{NO}_2$  при горении баллиститных топлив. Однако авторы [24] не дают законченной модели действия катализаторов.

<sup>1</sup> Известно, что пары металлов ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sn}$  и др.) — хорошие УФ-излучатели, а их хелатные комплексы — хорошие УФ-поглощители.

Было рассмотрено несколько теорий относительно эффективности сажи в комбинации с соединениями свинца. В [4, 5] предполагается, что углеродистые каркасы удерживают частицы свинцового катализатора около поверхности, увеличивая время их пребывания в реакционном слое. Согласно проведенным [4] оценкам, время нахождения частиц PbO на углеродистых каркасах при  $p = 5$  МПа на 2 порядка превышает время их пребывания в газовой фазе. В работах [27, 28] считается, что углеродистые каркасы предотвращают агломерацию катализатора на поверхности горения. При этом оптимальное соотношение между PbO и сажей составляет (2—3):1 [27]. Автор [29] полагает, что углерод действует как восстановительный агент для свинцовых соединений, увеличивающий образование металлического свинца.

Таким образом, наличие нескольких различных механизмов свидетельствует, что отсутствует теория, адекватно описывающая катализ горения баллиститных топлив. Определенным тормозом в понимании этого механизма является желание приписать действие катализаторов на ускорение процессов в одной какой-нибудь зоне волны горения. На самом деле оно проявляется во всех зонах.

Действие катализаторов в  $\kappa$ -фазе проявляется в увеличении количества и густоты углеродистых каркасов на поверхности горения [4, 5, 10, 13, 27, 28, 30, 31], в уменьшении соотношения  $RCHO/NO_2$  [4, 5, 9, 10, 12], в повышении тепловыделения и снижении энергии активации при термическом разложении топлив [9, 21].

Каталитический эффект в газовой фазе подтверждается увеличением скорости реакции между  $RCHO$  и  $NO_2$  [9, 10, 12], повышением температурного градиента в зоне вспенивания [10, 12] и ростом температуры в конце этой зоны [4, 5, 10, 31] и увеличением соотношения  $CO_2/CO$  в продуктах сгорания [32, 33].

Реакции в  $\kappa$ -фазе и в непосредственно примыкающей к ней части пародымогазовой зоны (зона вспенивания) оказывают непосредственное влияние на скорость горения, тогда как действие катализаторов в темной зоне [9, 10] и в зоне светящегося пламени не сказывается на величине  $u$  при  $p < 10 \div 20$  МПа [3—5, 9, 12].

Каталитическое действие начинает проявляться в подповерхностной зоне  $\kappa$ -фазы. В [30] обнаружено, что образование углеродистых частиц начинается на 40 мкм ниже поверхности горения для катализированных топлив. Без катализаторов образование углеродистых частиц протекает менее интенсивно и на глубине не более 10 мкм.

Согласно исследованиям [26], более эффективное действие PbO по сравнению с окислами других металлов связано с лучшей адсорбцией  $NO_2$  на окиси свинца. Авторы [26] определили, что адсорбированная форма  $NO_2$  устойчива на PbO до  $T = 450 \div 500$  °C, тогда как десорбция ее с окислов  $Fe_2O_3$  и  $Co_3O_4$  начинается при  $T = 200 \div 300$  °C, характерных для поверхности горения баллиститных топлив. На поверхности свинцового катализатора протекают окислительно-восстановительные реакции между  $NO_2$  и органическими продуктами распада пороха (в первую очередь альдегидами). В результате увеличивается доля конечных продуктов разложения ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ), что подтверждают экспериментальные исследования [32]. Одновременно растет содержание углеродистых частиц на поверхности горения.

Образующиеся углеродистые каркасы удерживают частицы катализатора, препятствуя их агломерации [27, 28], и одновременно повышают время их пребывания в реакционном слое. Согласно расчетам [4], при  $p = 5$  МПа время пребывания компонентов в зоне вспенивания составляет 0,05 мс, а на углеродистых каркасах — 5 мс. Таким образом, чем плотнее углеродистые каркасы на поверхности горения, тем больше они увеличивают время пребывания частиц катализатора в реакционном слое, которое может возрастать в сотни раз. Кроме того, в [21] показано, что концентрация частиц PbO на углеродистых образованиях превышает содержание катализатора в топливе, т. е. на углеродистых кар-

касах в процессе горения накапливается катализатор, что также повышает эффективность его действия. Авторы [31] полагают, что в первичном пламени баллиститных порохов параллельно протекают реакции



которые катализируются соединениями свинца. Вторая из них обуславливает повышение температуры в конце первичного пламени катализированного топлива [4, 5, 10]. Реакция (1) протекает до конца, тогда как вторая начинается при  $T = 400 \div 500^\circ\text{C}$  и ускоряется при  $T = 1800 \div 1000^\circ\text{C}$  [22, 23], но остается незаконченной в пределах зоны вспенивания. Катализ окислительно-восстановительных реакций с участием  $\text{NO}_2$  (1) сопровождается интенсивным образованием углеродистых частиц на поверхности горения при низких давлениях [4, 5, 10, 13, 28, 30, 31]. Однако с ростом давления оно уменьшается вплоть до полного исчезновения углеродистых каркасов на участке плато при  $p = 7 \div 9$  МПа [30].

Количественно закономерности изменения сажеобразования с увеличением давления подтверждены в [34, 35] при измерении электропроводности поверхности горящего пороха. Авторами [34] показано, что с ростом  $p$  до 5 МПа электропроводность поверхности горения пороха Н с массовой долей  $\text{PbO}$  1 % возрастает, превышая соответствующие значения для некатализированного топлива в 2—3 раза. Дальнейшее повышение  $p$  приводит к резкому падению электропроводности поверхности горения катализированного топлива. Одновременно наблюдается замедление высокоскоростного горения [34]. Поскольку электропроводность сажи примерно на 8 порядков выше, чем у распада полимеров, измеренные значения электропроводности поверхности горения пропорциональны объемному содержанию сажи в поверхностном слое топлива [34].

Результаты [30, 34, 35] могут быть объяснены с использованием гипотезы об одновременном протекании реакций (1) и (2) в зоне вспенивания. При низких значениях  $p$  и, соответственно, более низких  $T$ , вероятно, преимущественно протекает на частицах катализатора реакция между  $\text{NO}_2$  и альдегидами, в результате чего возрастает сажеобразование на поверхности горения. С ростом давления увеличивается температура в зоне вспенивания и ускоряется реакция  $\text{NO} + \text{C}$ , катализируемая  $\text{PbO}$  [23, 25], а также протекает восстановление свинца из  $\text{PbO}$  углеродом [19]. Одновременно уменьшается интенсивность реакции (1) вследствие десорбции адсорбированной  $\text{NO}_2$  с  $\text{PbO}$  при  $T > 500^\circ\text{C}$  [36].

Таким образом, уникальное среди других металлов действие свинцовых катализаторов связано с тремя основными процессами. Повышенная скорость адсорбции  $\text{NO}_2$  на окислах свинца и устойчивость адсорбированной формы  $\text{NO}_2$  при температуре поверхности горения баллиститных порохов приводят к интенсификации окислительно-восстановительных реакций между  $\text{NO}_2$  и продуктами разложения топлива, что увеличивает глубину протекания реакций на поверхности горения и повышает количество и плотность углеродистых каркасов.

Образующиеся углеродистые каркасы удерживают частицы катализатора, препятствуя их агломерации и в сотни раз увеличивая время их пребывания в реакционном слое вблизи поверхности горения, что значительно ускоряет химические реакции в этой зоне.

Одновременно окислы свинца ускоряют окисление углерода окисью азота, что приводит к полному исчезновению углеродистых каркасов на участке плато. При этом наблюдается агломерация частиц катализатора, сопровождающаяся резким уменьшением его удельной поверхности и падением каталитического эффекта. Подтверждает данный механизм то, что добавка сажи в катализированный баллиститный порох увеличивает скорость горения и расширяет участок плато в область повышенных давлений [3—5, 10—13, 27—31].

Совокупность этих процессов обуславливает образование участка высокоскоростного горения баллиститных топлив, содержащих свинцовые катализаторы, и наступающий затем эффект плато.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Helmy A. M. // AIAA Pap.— 1984.— N 1434.
2. Aoki J., Kubota N. // AIAA Pap.— 1980.— N 1165.
3. Fifer R. A. // AIAA Progr. Series. Fundamentals of Solid Propellant Combustion.— 1984.— V. 90.
4. Lengelle G., Bizot A., Duterque J. // Ibid.
5. Duterque J., Homme J., Lengelle G. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics.— 1985.— 10, N 1.— P. 18.
6. Коробейничев О. П., Хлевой С. С. Масс-спектрометрическое изучение термического разложения нитроглицеринового пороха при высоких температурах // ФГВ.— 1970.— 6, № 3.— С. 404.
7. Зенин А. А. // Физические процессы при горении и взрыве: Сб.— М.: Атомиздат, 1980.
8. Verneker V., Kishore K. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics.— 1983.— 8, N 3.— P. P. 77.
9. Bai Mu-Zan, Jing Zhong-Xing // 18th Symp. (Int.) on Combustion.— Pittsburgh: The Comb. Inst., 1981.
10. Кубота Н., Олемиллер Т. и др. // ПТК.— 1974.— 12, № 12.
11. Kubota N. // Propellants and Explosives.— 1978.— 3, N 5.— P. 141.
12. Kubota N., Ohlemiller T. et al. // Proc. 15th Symp. (Int.) on Combustion.— Pittsburgh: The Comb. Inst., 1979.
13. Hewkin D. J., Hicks J. A. et al. // Combust. Sci. Technol.— 1971.— 2, N 5—6.— P. 307.
14. Preckel R. F. // AIAA J.— 1965.— 3.— P. 346.
15. Андросов А. С., Денисюк А. П., Токарев И. П. О механизме влияния комбинированных свинцово-медных катализаторов на горение порохов // ФГВ.— 1978.— 14, № 2.— С. 63.
16. Мальцев В. М., Саммерфильд М. О механизме действия каталитических добавок на процесс горения баллиститного пороха // ФГВ.— 1973.— 9, № 1.— С. 133.
17. Сингх Х., Рао К. // ПТК.— 1977.— 15, № 11.— С. 12.
18. Singh H., Rao K. // Comb. Flame.— 1988.— 71, N 2.— P. 205.
19. Longfang C. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics.— 1987.— 12, N 6.— P. 209.
20. Lee J. A., Austin T. D., Camp A. T. // JANNAF Combust. Meeting. CPIA Publ, 1974.
21. Денисюк А. П., Архипов А. Г., Калашников И. В. и др. Зависимость скорости горения от температуры поверхности для различных составов на основе нитро-клетчатки // ФГВ.— 1984.— 20, № 5.— С. 26.
22. Watts H. // Trans. Faraday Soc.— 1958.— 58, Pt. 1, N 421.— P. 93.
23. Song J. H., Beer J. M., Sarofein A. F. // Combust. Sci. Technol.— 1981.— 25.— P. 237.
24. Даурман Л., Гадзима Т. // ПТК.— 1968.— 6, № 4.— С. 125.
25. Farber M., Srivastava R. D. // Comb. Flame.— 1978.— 31, N 3.— P. 309.
26. Лурье Б. А., Серегин В. В., Светлов Б. С. // Физическая химия.— 1983.— № 8.— С. 1080.
27. Денисюк А. П., Козырева Т. Т., Хубаев В. Г. О влиянии соотношения между PbO и сажей на скорость горения баллиститного пороха // ФГВ.— 1975.— 11, № 2.— С. 315.
28. Денисюк А. П., Марголин А. Д., Токарев И. П. и др. Роль сажи при горении баллиститных порохов со свинецсодержащими катализаторами // ФГВ.— 1977.— 13, № 4.— С. 576—584.
29. Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ.— М.: Наука, 1976.
30. Eisenreich N. // Propellants and Explosives.— 1978.— 3, N 5.— P. 141.
31. Ferreira J. G., Bizot A., Lengelle G. // AIAA Pap.— 1983.— N 1197.
32. Fifer R. A., Lannon J. A. // Comb. Flame.— 1975.— 24, N 3.— P. 369.
33. Андросов А. С., Денисюк А. П., Кувшинов В. М. и др. О взаимосвязи влияния катализаторов на термическое разложение и горение порохов // ФГВ.— 1974.— 10, № 3.— С. 337—344.
34. Зенченко В. М., Иващенко Ю. С., Еремеев В. С. и др. Исследование влияния добавки окиси свинца на температуру поверхности баллиститного пороха по тепловым шумам поверхности // ФГВ.— 1982.— 18, № 1.— С. 135—136.
35. Иващенко Ю. С., Зенченко В. М., Павленко В. Л. и др. Исследование ионизационных явлений вблизи поверхности горения баллиститного пороха // ФГВ.— 1984.— 20, № 5.— С. 55—58.

г. Люберцы

Поступила в редакцию 30/V 1990,  
после доработки — 3/VII 1990