

## ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОМОЩЬЮ СЛОЕВЫХ СИСТЕМ

Б. С. Ермолаев, А. И. Коротков, Ю. В. Фролов

(Москва)

Для регулирования скорости горения гетерогенных конденсированных смесей в их состав вводят обычно небольшие добавки различных веществ.

В настоящее время уже накоплен определенный экспериментальный материал по действию добавок, однако в силу сложности процесса горения исходных смесей и эмпиричности подхода к проблеме, механизм действия добавок и их физико-химическая классификация остаются объектом дальнейших исследований.

Для изучения особенностей действия добавок были использованы слоевые образцы, которые представляют собой систему чередующихся плоскопараллельных слоев горючего и окислителя заданной толщины. Изучаемая добавка в определенном количестве вводится либо в слой горючего, либо в слой окислителя (не исключается введение добавки и по границе контакта между слоями).

Наблюдаемый эффект сравнивается с влиянием добавки на скорость горения обычной смеси. Зная закономерности горения слоевых систем, можно на основании этих данных составить представление о физической природе действия изучаемой добавки.

В данной работе рассмотрены две добавки: фтористый литий  $\text{LiF}$  ( $T_{\text{пл}} = 845$  и  $870^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 1670^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 2,295 \text{ г/см}^3$ ) и окись железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 1565^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 5,24 \text{ г/см}^3$ ). Согласно опубликованным данным, фтористый литий, введенный в небольших количествах в двойную смесь на основе перхлората аммония, уменьшает скорость горения смеси [1, 2], а окись железа увеличивает [3].

## Методика и результаты эксперимента

Для применения метода слоевых зарядов к изучению действия добавок необходимо знать закономерности и механизм горения слоевых зарядов. Отметим, что этот вопрос имеет и самостоятельное значение для теории горения смесевых конденсированных систем.

Впервые возможность распространения пламени вдоль контактной поверхности блоков горючее — окислитель и некоторые особенности этого процесса рассмотрены в работах [4, 6]. Однако предложенная модель является слишком условной и не приемлема даже в случае смесей с очень крупным размером частиц.

В работе [7] получена зависимость скорости горения от давления (до 100 атм) для многослойных образцов, составленных из пластин плексигласа и слоев порошкообразного перхлората калия насыпной плотности. Теоретические исследования по горению слоевых систем [8—10] выполнены в предположениях о диффузионном характере процесса распространения пламени.

Авторами экспериментально изучены основные закономерности горения многослойных образцов максимальной плотности запрессовки. Образцы изготовлялись методом глухого прессования. Навески компонентов поочередно засыпались в прямоугольную пресс-форму, тщательно разравнивались и слегка уплотнялись для получения ровной поверхности каждого слоя. После набора заданного числа слоев ( $10 \div 20$ ) образец прессовался под давлением около 2000 атм до относительной плотности  $\delta = 0,96—0,98$ . Образцы сжигались в бомбе постоянного давления в атмосфере азота. Скорость горения измерялась с помощью пьезодатчика давления на базе  $10—20 \text{ мм}$ .

Подробное изложение и обсуждение результатов эксперимента выходит за рамки данной работы (и будут изложены отдельно). Здесь приводим лишь качественные выводы, которые необходимы для характеристики процесса горения выбранных систем.

1. Скорость горения слоевых систем сильно зависит от давления (показатель  $\nu$  в законе  $u = b p^\nu$  лежит в интервале  $0,6—1$ ) и природы компонентов (рис. 1).

2. Характер зависимости скорости горения  $u$  слоевых систем от толщины  $h$  слоев (соотношение компонентов по образцу стехиометрическое; интервал изменения  $h = 0,2 \div 2,0 \text{ мм}$ ) определяется природой окислителя: в случае перхлората калия с уменьшением толщины слоев  $u$  увеличивается, в случае ПХА — остается практически постоянной (рис. 2). Природа горючего (полистирол — полиметилметакрилат, сахараза, уротропин) влияет только на уровень скорости горения.

3. Слойные заряды горят быстрее, чем смеси тех же компонентов с дисперсностью окислителя, равной толщине слоя окислителя.

4. Процесс распространения пламени по слою заряду носит кинетический характер. Определяющими факторами являются скорость химической реакции в газовой фазе вблизи так называемых «носиков» факелов, расположенных по границе контакта слоев, и характер разложения исходных компонентов.

Для изучения действия добавок была выбрана система перхлорат аммония — полиформальдегид (стехиометрическое соотношение компонентов (76 : 24), толщина

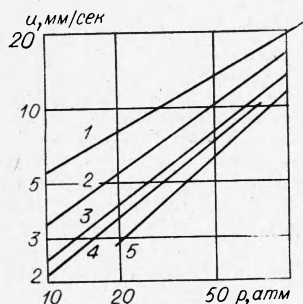


Рис. 1. Зависимость скорости горения слоевых систем от давления и природы компонентов;  $h_{ок}=0,4$  мм;  $\alpha=1$ .  
1 —  $KClO_4$  — полистирол (ПС);  
2 —  $KClO_4$  — полиформальдегид (ПФ);  
3 —  $NH_4ClO_4$  — полиформальдегид;  
4 —  $NH_4ClO_4$  — уротропин;  
5 —  $NH_4ClO_4$  — полистирол.

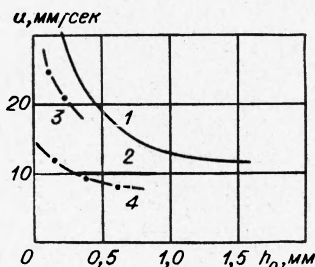


Рис. 2. Зависимость скорости горения слоевых систем от толщины слоев.

1 — слоевая система  $KClO_4$  — ПС;  
2 — слоевая система  $NH_4ClO_4$  — ПС;  
3 — смесь  $KClO_4$  — ПС;  
4 — смесь  $NH_4ClO_4$  — ПС.

слоев окислителя  $h_{ок} = 500$  мк). Количество добавки в расчете на вес всего образца составляло 1 и 3%. Результаты приведены на рис. 3 и 4 и в таблице, где вместо абсолютных значений скорости горения использовано соотношение  $z = \frac{u_{с\ добавкой}}{u_{без\ добавки}}$  (если  $z > 1$ , то добавка увеличивает скорость горения, если  $z < 1$ , то — уменьшает). Из полученных результатов видно, что и фтористый литий и окись железа,

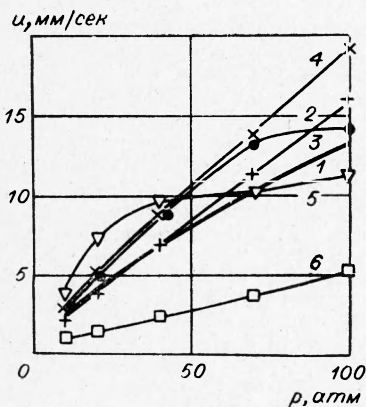


Рис. 3. Влияние катализаторов на скорость горения слоевой системы перхлорат аммония — полиформальдегид;  $h_{ок}=0,5$  мм,  $\alpha=1$ .

1 — слоевая система без добавки;  
2 — 1% LiF в слоях ПФ; 3 — 3%  $Fe_2O_3$  в слоях ПХА;  
4 — 1%  $Fe_2O_3$  в слоях ПХА;  
5 — 1% LiF в слоях ПХА;  
6 — 3% LiF в слоях ПХА.

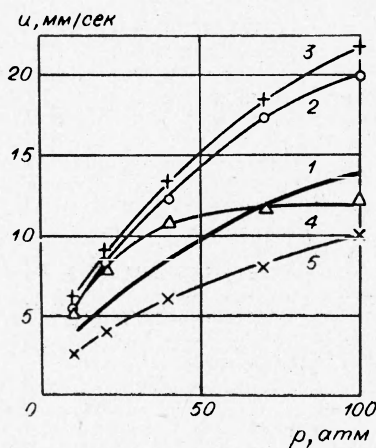


Рис. 4. Влияние катализатора на скорость горения смеси перхлорат аммония — полиформальдегид;  $d_{ок} = 12$  мк.

1 — смешевая система без добавки;  
2 — 1%  $Fe_2O_3$ ; 3 — 3%  $Fe_2O_3$ ; 4 — 1% LiF;  
5 — 3% LiF.

Влияние  $Fe_2O_3$  и  $LiF$  на скорость горения слоевой и смесевой систем

Добавка, %	Место введения добавки	$p, \text{ атм}$									
		слоевая система					смесевая система				
		10	20	40	70	100	10	20	40	70	100
$Fe_2O_3$	1 Горючее	1,2	1,3	1,4	1,3	1,1	1,4	1,5	1,4	1,4	1,4
	1 Окислитель	1,2	1,3	1,3	1,4	1,5	1,4	1,5	1,4	1,4	1,4
	3 Горючее	1,2	1,3	1,4	1,4	1,1	1,5	1,6	1,7	1,6	1,6
	3 Окислитель	0,9	1,0	1,0	1,1	1,2					
$LiF$	1 Горючее	1,3	1,4	1,3	1,2	1,1	1,3	1,4	1,2	1,0	0,8
	1 Окислитель	1,5	1,8	1,3	1,0	0,8	1,3	1,4	1,2	1,0	0,8
	3 Горючее	1,5	1,4	1,4	1,2	1,0	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	3 Окислитель	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4					

введенные в слои полиформальдегида, увеличивают скорость горения, причем наиболее сильно ( $z=1,4$ ) при давлениях  $20\text{--}40 \text{ атм}$ .

Эффект от введения добавок в слои перхлората аммония оказался существенно иным. Окись железа (1—3%) ускоряет горение во всем интервале, причем тем сильнее, чем выше  $p$ . Фтористый литий в количестве 3% более чем вдвое снижает скорость горения. В случае 1%-ной добавки  $LiF$  при  $p < 70 \text{ атм}$   $z > 1$ , а при  $p > 70 \text{ атм}$   $z < 1$ .

### Обсуждение результатов

Изменение скорости горения слоевых зарядов при введении в них добавок может быть вызвано действием добавки либо на кинетику газовых реакций, протекающих вблизи «носиков» пламени, либо на скорость разложения компонентов.

В случае введения добавок в слои горючего, влияние их на скорость горения слоевых зарядов происходит в основном через кинетику газовых реакций, так как на скорость разложения полиформальдегида при горении они влияют слабо. Температура плавления фтористого лития и окиси железа значительно превышает температуру газификации полиформальдегида (около  $250^\circ\text{C}$ ). Следовательно, частицы добавок в этом случае попадают в газовую фазу в конденсированном виде и могут играть роль катализаторов гетерогенных реакций в зоне горения.

Эта возможность подтверждается и уменьшением с давлением величины  $z$  [11, 12]. Отсутствие явных количественных различий между действием 1 и 3% добавок (в слое горючего: 4 и 13%), по-видимому, может быть связано: а) с насыщением каталитического эффекта влияния добавки на процесс горения по границе контакта слоев, б) с ростом теплопотерь в результате резкого увеличения количества частиц добавки в горючем.

При введении  $LiF$  и  $Fe_2O_3$  в слои окислителя в первую очередь следует рассматривать уже стадию разложения и газификации перхлората аммония.

Известно [13], что ПХА с перхлоратом лития образует эвтектику с температурой плавления  $182^\circ\text{C}$ . Отмечается, что скорость разложения ПХА из расплава при этом заметно падает (возможно, из-за растворения дислокаций и центров разложения [14] на поверхности отдельных кристаллов перхлората аммония).

В связи с этим разумной выглядит гипотеза о том, что при введении в слои окислителя (в количестве 3% и более) фтористого лития, последний взаимодействует с перхлоратом аммония с образованием на поверхности слоя расплава  $LiClO_4 - NH_4ClO_4$ . В результате, в силу сказанного выше, скорость разложения ПХА уменьшается, что и приводит к замедлению горения всей слоевой системы.

При введении малых добавок фтористого лития (1% и менее) сплошной расплавленный слой на поверхности ПХА образоваться, по-видимому, не может и действие добавки усложняется.

Эффект увеличения скорости горения при введении  $Fe_2O_3$  естественнее связать с известным фактом ускорения под действием этой добавки как термического разложения, так и скорости горения перхлората аммония [3, 15]. Об этом же говорит и факт снижения действия добавки при увеличении ее содержания<sup>1</sup>.

Представляет интерес сравнить действие LiF и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на горение слоевой (см. рис. 3) и смесевой (см. рис. 4 и таблицу) систем одинаковых компонентов.

Сравнение, строго говоря, может быть только качественным. Дело в том, что при равенстве исходных размеров частиц отдельных компонентов (ПХА и ПФ), по дисперсности горючего и окислителя слоевой и смесевой образцы довольно сильно различаются ( $h_{ок}=500 \text{ мк}$ ,  $d_{ок}\approx 12 \text{ мк}$ ). Если действие добавки распространяется только на горючее или окислитель (на скорость их разложения), то изменения в скоростях горения слоевой и смесевой системах, по-видимому, будут близкими. Если основная область влияния добавок — взаимодействие горючего и окислителя, то здесь, естественно, возможны количественные различия.

Легко заметить, что скорость горения стехиометрических смесевых систем с добавкой LiF качественно меняется так же, как скорость горения слоевой системы при введении фтористого лития в перхлорат аммония. В тех же условиях окись железа увеличивает скорость горения смеси, причем  $z$  с давлением меняется весьма слабо.

Из сравнения результатов можно сделать вывод, что при горении смеси на ПХА основной областью действия фтористого лития является перхлорат аммония (т. е. замедление скорости разложения ПХА). Естественно, что при этом необходимо учитывать и другие возможные эффекты, связанные с образованием на поверхности горения смеси расплавленного слоя, которые при определенных обстоятельствах могут приводить к иному качественному результату.

Влияние окиси железа, по-видимому, распространяется одновременно как на термическое разложение окислителя, так и на кинетику газовых реакций. Действительно, эффект от введения в смесь 1—3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по характеру и абсолютной величине приблизительно такой же, как от суммарного действия окиси железа при одновременном ее введении (по 1%) в окислитель и горючее слоевой системы.

Поступила в редакцию  
14/III 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Dickenson, F. Jackson. V. AGARD Collogium. McMillan Company, N. Y., 1962, p. 531.
2. M. D. Horton, D. W. Rice. Combustion and Flame, 1964, 8, 1, 21.
3. R. Friedman, R. G. Nuquet. a. o. VI Symposium (International) on Combustion. N. Y., 1957, p. 612.
4. Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков. Докл. АН СССР, 1962, 142, 2, 377.
5. Н. Н. Бахман, Д. П. Поликарпов. Изв. АН СССР, ОТН, «Энергетика и автоматика», 1961, 4, 37.
6. Д. П. Поликарпов, Н. Н. Бахман. Инж. физ. ж., 1962, 5, 7, 11.
7. Н. Н. Новиков, П. Ф. Похил и др. Докл. АН СССР, 1967, 174, 5.
8. В. Нахбар. Сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе», 1963.
9. Б. В. Новожилов. ЖФХ, 1962, 36, 11.
10. В. Б. Либрович. ПМТФ, 1962, 4, 33.
11. А. Ф. Беляев, С. А. Цыганов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 378.
12. Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков. Докл. АН СССР, 1966, 168, 4, 844.
13. M. M. Markowitz, R. F. Haggis. J. Phys. Chem., 1959, 63, 9, 1519.
14. А. В. Раевский, Г. Б. Манелис. Докл. АН СССР, 1961, 4, 19.
15. Ф. Шольмоши, Л. Ревес. Кинетика и катализ, 1963, IV, 1, 88.
16. А. П. Глазкова. ЖФХ, 1963, 37, 5, 1119.