

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АКТИВАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ СМЕСЕВЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ. II. КОЛЛОИДНЫЕ ИНГИБИТОРЫ

А. И. Лесникович, Г. Ф. Левчик, С. А. Воробьева

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, 220080 Минск

Исследовано влияние ингибиторов, вводимых в топливо в виде порошков и коллоидных растворов, на горение перхлоратаммониевых смесевых ракетных топлив. Перевод химических регуляторов скорости горения смесевых топлив в ультрадисперсное состояние ($< 0,05$ мкм) при условии предотвращения агрегирования частиц как на стадии синтеза регуляторов, так и в процессе приготовления топлива увеличивает эффективность действия ингибиторов, снижает их содержание в топливе. Показана удовлетворительная применимость полилинейного разложения для количественного описания зависимости скорости горения от концентрации добавки и размеров ее частиц.

В статье [1], посвященной исследованию влияния физического состояния активаторов на горение смесевых ракетных топлив, на примере железо- и хромсодержащих катализаторов показано, что изменение дисперсности каталитических добавок и характера локализации их в топливе позволяет в ряде случаев влиять на эффективность их действия в области малых концентраций (до 0,5 %) добавки в топливе. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния физического состояния карбоната кальция (известного ингибитора горения смесевых ракетных топлив [2]) на скорость горения. При этом карбонат кальция вводился в топливо в виде порошков и коллоидных растворов. Использование коллоидных растворов позволило исключить агломерацию частиц добавки на стадии приготовления топлива.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошкообразный карбонат кальция получали из соединений кальция по известным методикам [3–5] или выделением из коллоидных растворов. Коллоидные дисперсии карбоната кальция получали взаимодействием метилата кальция с углекислым газом непосредственно в среде трансформаторного масла в присутствии поверхностно-активного вещества — алкилсульфоната кальция. Условия синтеза исследовавшихся добавок карбоната кальция представлены в табл. 1. Коллоидные растворы карбонатов магния и стронция

получали по методике [5], аналогичной методике получения коллоидных растворов CaCO_3 .

Образцы добавок идентифицировались рентгенографически или методом ИК-спектроскопии. Размеры частиц определяли методами оптической и электронной микроскопии. Распределение частиц по размерам характеризовалось функцией нормального логарифмического распределения $F(d)$ [6]:

$$F(d) = \frac{1}{(2\pi \lg \sigma)^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\lg d / \lg d_{50}}{\lg \sigma} \right)^2 \right] \quad (1)$$

(где d_{50} — медианный диаметр; σ — дисперсия распределения), что следует из линейности зависимости $R(d)$, представленной на рис. 1.

Активность исследуемых ингибиторов определялась по влиянию неотвержденных модельных смесевых топлив, содержащих перхлорат аммония и полимерное связующее, на горение при давлении 4 МПа и характеризовалась отношением скоростей горения топлив с добавкой ингибитора и без нее ($Z = U/U_0$). В качестве полимерных связующих использовали бутилкаучук, изопреновый и бутадиеновый каучуки. Образцы неотвержденных топлив запрессовывали в трубочки из органического стекла (диаметр 8 мм, длина 20 мм) и сжигали в бомбе постоянного давления БПД-150 в атмосфере азота при комнатной температуре. Время горения фиксировалось тензометрическим методом [7], для регистрации изменения давления в бомбе в процессе горения использовался тензодагчик ЛХ-412/100 в сочетании с тензостанцией УТС-12 и шлейфовым осциллографом Н041У.

Таблица 1

Условия получения и некоторые свойства карбоната кальция

Номер образца	Условия получения образцов	Состояние добавки	Размер частиц (d_{50} или d_{cp}), мкм		σ
			Первичные частицы	Агрегаты	
1	Реактивный карбонат кальция	Порошок	26,9	—	1,51
2	Разложение диметилкарбоната кальция [3]	»	2,09	—	1,58
3	Выделение из коллоидного раствора, полученного по [4], разрушением его гексаном	»	0,20	3,5	1,44
4	Полученные по методике [5] карбонатацией водной суспензии в присутствии $Na_5P_3O_{10}$	»	0,075	3,0	1,35
5	Выделение из высокощелочной сульфонатной присадки С-300 разрушением ее гексаном	»	0,005	2,0	1,35
6	Перевод образца 1 в пастообразное состояние обработкой поверхностно-активным веществом в трансформаторном масле	Паста	26,9	—	1,51
7	Перевод образца 2 в пастообразное состояние аналогично образцу 6	»	2,09	—	1,58
8	Полученные по методике [4] взаимодействием метилата кальция с CO_2 в присутствии раствора поверхностно-активного вещества в толуоле и трансформаторного масла с последующим удалением растворителей	Коллоидный раствор	0,20	Не агрегируется	1,44
9	Перевод образца 4 в коллоидное состояние аналогично образцу 6	»	0,075	»	1,35
10	Высокощелочная сульфонатная присадка С-300	»	0,005	»	1,35

Примечание. d_{50} определялся для первичных частиц, d_{cp} — для агрегатов порошков.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

По данным ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов все кристаллические образцы CaCO_3 имеют решетку кальцита. Рентгеноаморфные (образцы 5, 10 в табл. 1) и кристаллические порошки CaCO_3 , полученные из коллоидных дисперсий, содержат небольшое количество примесей поверхностно-активного вещества — алкилсульфоната кальция. По данным микроскопического анализа частицы образцов 1, 2, 6, 7 имеют кубическую форму, а остальных — сферическую. Размеры частиц, как следует из рис. 1, подчиняются логарифмически нормальному закону распределения. Для образцов CaCO_3 в вероятностно-логарифмических координатах методом наименьших квадратов получены линейные зависимости и определены значения d_{50} и σ (см. табл. 1). Коэффициенты корреляции линейных зависимостей имели значения в пределах $0,97 \div 0,99$. Значения σ , представленные в табл. 1, позволяют считать полученные образцы ингибитора близкими к монодисперсным. Из данных табл. 1 также видно, что в случае мелких частиц ($d_{50} < 0,20$ мкм) перевод ингибитора в коллоидное состояние позволяет избежать агрегации первичных частиц (образцы 8–10), в то время как в случае порошков CaCO_3 образуются агрегаты размерами $2 \div 3,5$ мкм (образцы 3–5).

Анализ результатов исследования актив-

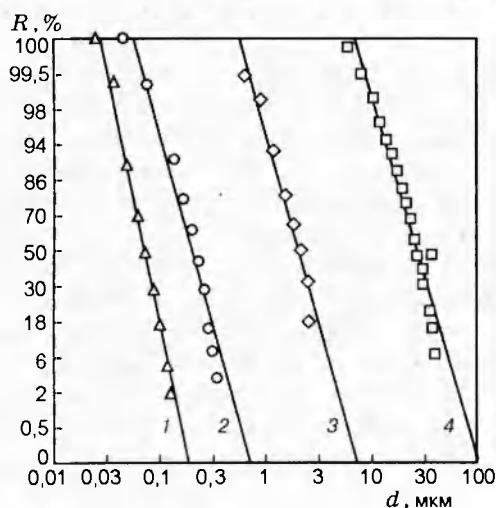


Рис. 1. Вероятностно-логарифмическое распределение частиц карбоната кальция:

1 — образец 9; 2 — образец 8; 3 — образец 7; 4 — образец 1

ности ингибирующих добавок, приведенных в табл. 2, свидетельствует о том, что перевод известных ингибиторов горения (карбонатов кальция, магния и стронция) в коллоидное состояние обеспечивает увеличение их эффективности на $15 \div 62\%$ по сравнению с порошкообразными добавками того же химического состава. В наибольшей степени указанный эффект проявляется в неметаллизированном топливе на основе перхлората аммония и бутилкаучука. Необходимо также отметить, что, как было показано на примере топлива на основе перхлората аммония и бутадиенового каучука, при содержании коллоидной добавки в 3,3 раза меньшем, чем при введении порошкообразных карбонатов кальция и стронция, достигается одинаковый ингибирующий эффект ($Z = 0,7$).

Таким образом, использование добавок в коллоидном состоянии позволяет получить значительно большие эффекты при регулировании скорости горения топлив с равным содержанием добавок либо дает возможность существенно снизить содержание ингибитора, необходимое для достижения заданного уровня скорости горения. Отмеченные эффекты связаны прежде всего с высокодисперсным и дискретным состоянием добавок в топливе.

Более подробно этот эффект изучался на примере карбоната кальция при введении его

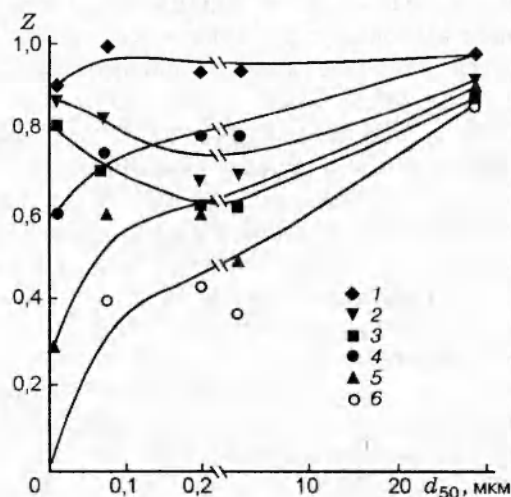


Рис. 2. Влияние размера первичных частиц на эффективность карбоната кальция, введенного в виде порошка (кривые 1–3) и коллоида (кривые 4–6) в неметаллизированное топливо на основе перхлората аммония и бутилкаучука:

с, %: 1, 4 — 0,5; 2, 5 — 1,0; 3, 6 — 1,5

Таблица 2

Влияние карбонатов щелочноземельных металлов на горение перхлоратаммониевых смесевых ракетных топлив

Горючесвязующее	Металл	Добавка	c , %	Z ($p = 4$ МПа)
Бутилкаучук	—	CaCO ₃ , порошок	0,5	0,96
		»	1,0	0,90
		»	1,5	0,88
		CaCO ₃ , коллоид	0,5	0,60
		»	1,0	0,28
		»	1,5	Не горит
Бутилкаучук	Al	MgCO ₃ , порошок	1,5	0,92
		MgCO ₃ , коллоид		0,68
		CaCO ₃ , порошок		0,94
		CaCO ₃ , коллоид		0,72
		SrCO ₃ , порошок		0,86
		SrCO ₃ , порошок		0,64
Изопреновый каучук	Al	MgCO ₃ , порошок	1,0	1,00
		MgCO ₃ , коллоид		0,85
		CaCO ₃ , порошок		1,00
		CaCO ₃ , коллоид		0,74
		SrCO ₃ , порошок		0,96
		SrCO ₃ , коллоид		0,58
Бутадиеновый каучук	—	CaCO ₃ , порошок	2,0	0,67
		CaCO ₃ , коллоид	0,6	0,70
		SrCO ₃ , порошок	2,0	0,67
		SrCO ₃ , коллоид	0,6	0,71

Примечание. c — массовое содержание добавки в топливе.

в неметаллизированное топливо на основе перхлората аммония и бутилкаучука, где он проявляется наиболее ярко. Зависимость $Z(d_{50})$ для CaCO₃ представлена на рис. 2.

Как видно из рисунка, характер кривых для порошков и для коллоидов различный. В последних частицы добавки находятся в неагрегированном состоянии, в связи с чем заметно увеличение активности ингибитора (уменьшение Z) с уменьшением d_{50} . При этом при переходе к размерам $d_{50} \lesssim 0,05$ мкм ингибирующее действие резко увеличивается. Для порошков ($1 \div 1,5$ % в топливе) при уменьшении размеров частиц в области $d_{50} < 0,2$ мкм наблюдается уменьшение эффективности ингибитора (увеличение Z). Это можно объяснить тем, что первичные частицы порошков агрегируются тем сильнее, чем меньше их размеры, и ингибирующее действие добавки определяется размерами вторичных частиц агрегатов. С ростом размера частиц CaCO₃ в области $d_{50} > 0,2$ мкм Z приближается к 1 ($d_{50} \approx 25$ мкм). Из общей закономерности выпадают точки для

образца 7 со значением Z меньшим, чем для образца 8.

Экспериментальные данные по влиянию размеров частиц ингибитора CaCO₃ на его эффективность качественно согласуются с расчетной кривой $Z(d)$, полученной в работе [8]. Эта кривая рассчитана для катализа горения перхлората аммония. В области размеров $0,1 \div 0,2$ мкм, когда согласно модели в скорость горения вносят свой вклад каталитические реакции в газовой фазе, на кривой зависимости $Z(d)$ наблюдалась аномалия (плато). Возможно также, что особенность ингибитора 7 обусловлена другой формой частиц (кубики) этого образца, что при малых размерах частиц может заметно повлиять на активность добавки. Некоторый разброс точек могут вызвать и небольшие различия в химическом составе добавок: коллоидные добавки 8 и 10 кроме CaCO₃ включают в свои мицеллы и небольшое количество Ca(OH)₂ и CaO. Однако общая тенденция к увеличению активности добавки с уменьшением размеров частиц во всех изученных зависимостях сохра-

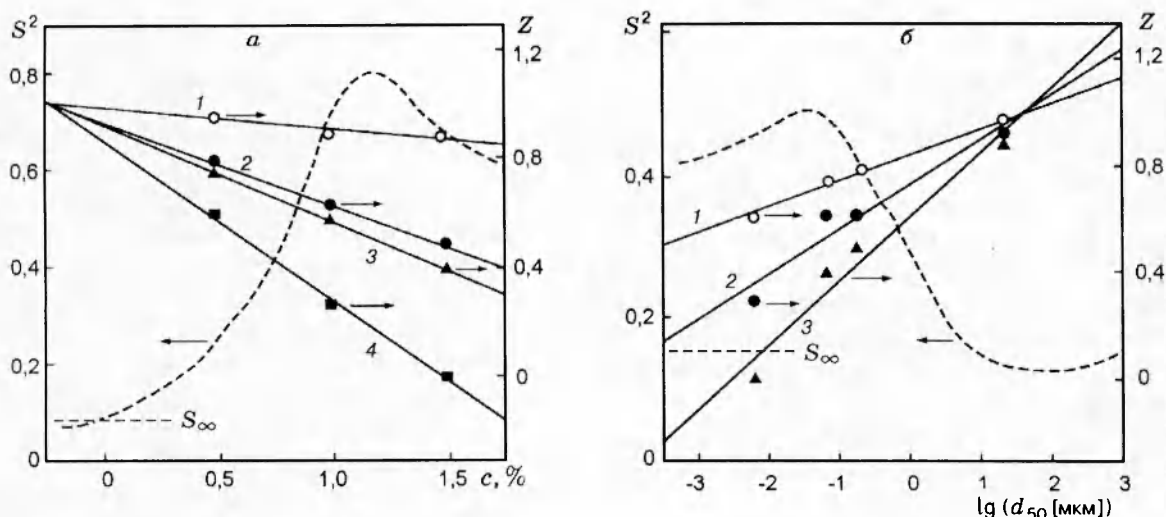


Рис. 3. Зависимость эффективности карбоната кальция в неметаллизированном топливе на основе перхлората аммония и бутилкаучука в координатах Экснера [10] от содержания (а) и дисперсности (б) добавки:

а — для первичных частиц с размерами, мкм: 1 — 26,9; 2 — 0,2; 3 — 0,075; 4 — 0,005; б — при c , %: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5

няется, что позволяет в дальнейшем указанную аномалию не рассматривать.

В целом, можно считать, что резкое увеличение эффективности добавок достигается при $d \lesssim 0,05$ мкм, когда частицы находятся в неагрегированном виде в коллоидном растворе.

Используя формальный подход, изложенный в [9], мы построили зависимости $Z(c)$ и $Z(\lg d_{50})$ (рис. 3). Они представляют собой

набор прямых, образующих пучки приблизительно с одинаковым значением ординаты их центров, которому соответствует наименьшее значение S^2 [10] (здесь S^2 — сумма квадратов отклонений от средней линии). В этом случае двухпараметрическая зависимость $Z(c, \lg d_{50})$ может быть представлена полилинейной функцией, которая для изучаемой нами системы имеет вид

$$Z = 0,989 - 0,041(1 + 5,78c)(1 - 0,579 \lg d_{50}). \quad (2)$$

Сопоставление экспериментальных результатов с рассчитанными по (2) показывает, что они хорошо согласуются (рис. 4). Коэффициент корреляции для зависимости $Z_{\text{расч}} = aZ_{\text{экс}} + b$ равен 0,988, $a = 0,98$, $b = 0,01$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное исследование показало, что перевод ингибиторов горения смесевых ракетных топлив в ультрадисперсное состояние ($< 0,05$ мкм) при условии предотвращения агрегирования частиц на стадии синтеза регуляторов и в процессе приготовления топлива увеличивает эффективность действия регуляторов, снижает их содержание в топливе (с уменьшением размера частиц добавки усиливается зависимость $Z(c)$, см. рис. 3). Практическая реализация способа связана с получением коллоидных дисперсий в пластификаторе

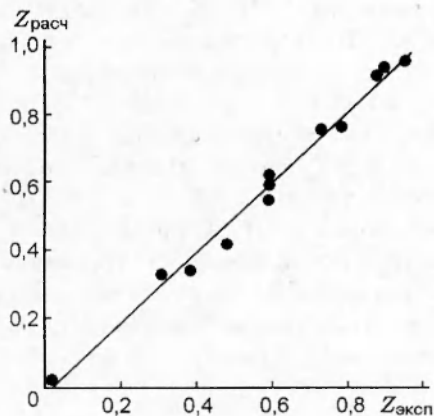


Рис. 4. Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных значений эффективности карбоната кальция при изменении его концентрации и дисперсности

связующего. Возможны и некоторые варианты ультрадисперсных регуляторов. В частности, нами установлено, что удаление дисперсионной среды без разрушения слоя поверхностно-активного вещества на поверхности коллоидных частиц позволяет получать ультрадисперсные порошки, не уступающие по активности коллоидным растворам, так как диспергирование таких порошков в топливе, вследствие лиофильности их к компонентам связующего, приводит практически к такому же распределению частиц в топливе, как и в случае добавок коллоидных растворов.

Одна из причин высокой активности исследованных добавок — дезагрегированное состояние в топливе — достаточно очевидна и подтверждена описанными выше экспериментальными данными. Однако эта причина, фактически связанная с ростом поверхности частиц, активно влияющей на процессы при горении, не единственная, иначе можно было бы ожидать квадратичной зависимости между Z и d_{50} . В действительности, как следует из рис. 2 и 3, реализуется более сильная экспоненциальная зависимость, которую можно рассматривать как свидетельство «чистого» размерного эффекта, связанного с изменением реакционной способности добавки, находящейся в ультрадисперсном состоянии. Как известно, в таком состоянии заметно меняются многие свойства твердого тела — параметры решетки, положение уровня Ферми, дефектность, удельная внутренняя избыточная энергия, температура плавления, термодинамический потенциал.

Представленные в данной статье результаты в совокупности с данными [11] показывают, что для каждого топлива существуют верхний и нижний пределы регулирования скорости горения с помощью химических регуляторов. Учет этих пределов по Z в формулах типа (2) позволяет использовать такие соотношения при подборе добавок по дисперсности и для определения необходимого содержания их в топливе.

Итак, можно сделать вывод, что некоторое ухудшение физико-механических свойств топлива при введении гетерогенных регуляторов скорости горения компенсируется уменьшением их содержания в топливе, благодаря высокой эффективности влияния регуляторов коллоидной степени дисперсности на скорости горения.

Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда

фундаментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьева С. А., Лесникович А. И., Манелис Г. Б. и др. Влияние физического состояния активаторов на горение смесевых ракетных топлив. I. Нанесенные катализаторы // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 6. С. 82–88.
2. Miyata K., Kubota N. Inhibition reaction of strontium carbonate on the burning rate of ammonium perchlorate propellants // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1990. N 15. P. 127–131.
3. Buzagh A. Uber Kolloide Losungen der Erdalkalikarbonate // Kolloid Z. 1926. N 39. P. 221–223.
4. Пат. 1444550 ФРГ, МКИ С 10 m 3/02, 1974. Verfahren zur Herstellung kolloidaler Dispersionen von Verbindungen der Erdalkalimetalle in Olen / Kainer H. (ФРГ).
5. А. с. 15292 НРБ, МКИ С 01 b 31/24, 1978. Метод за получаване на високодисперсен калциев карбонат-преципитат / Недев М. Н., Тодоров И. М., Цветкова С. С., Абаджиев Д. Б. (НРБ).
6. Градус Л. Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. М.: Химия, 1979.
7. Похил П. Ф., Мальцев В. М., Зайцев В. М. Методы исследования процессов горения и детонации. М.: Наука, 1969.
8. Коробейничев О. П., Шмелев А. С., Татевосян А. В. Модель катализа однокомпонентного топлива (применительно к перхлорату аммония) // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8, № 3. С. 378–388.
9. Лесникович А. И., Коваленко К. К., Левчик С. В. Формализованное описание горения гетерогенных конденсированных систем // Докл. АН БССР. 1981. Т. 25, № 5. С. 438–441.
10. Exner O. Statistics of the enthalpy-entropy relationship. I. The special case // Collect. Czech. Chem. Commun. 1972. N 37. P. 1425–1435.
11. Лесникович А. И., Воробьева С. А. Оценка влияния добавок на скорость горения гетерогенных конденсированных систем, основанная на некоторых формальных соотношениях // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 7, № 2. С. 48–55.

Поступила в редакцию 3/XII 1996 г.,
в окончательном варианте — 14/V 1997 г.