

复合催化剂热分解特性与平台推进剂 催化燃烧性能关系的初探

杨 栋 李上文* 宋洪昌

(南京理工大学)

(* 西安近代化学研究所)

摘要 本文对不同配比的复合催化剂在双基推进剂中的热分解特性进行了研究。实验结果表明铜盐的加入降低铅盐的热分解温度,炭黑的加入不但降低铅盐的热分解温度,而且使铅盐的放热峰面积增加。这说明炭黑与铅盐热分解产物之间发生了化学反应。这正是炭黑增加了铅盐对推进剂的催化作用的原因。

关键词 平台推进剂 燃烧 催化剂 热分解

1 引言

少量铅盐加入双基推进剂后,在某一压力范围内推进剂燃烧时出现所谓的平台或麦撒现象。然而,单独使用铅化合物时,这一压力范围(也称平台区间)很狭小。当再往推进剂配方中加入少量较细颗粒的炭黑和铜盐时,燃速大幅度地提高,平台范围扩宽。图1即为不含任何催化剂,只含有铅盐以及含有铅、铜盐复合催化剂的双基推进剂的典型燃速-压力曲线。

为什么少量的炭黑和铜盐能起到如此奇妙的作用呢?“铅-炭”催化理论^[1]和“铅-铜-炭”催化理论认为,铅盐以某种形式改变了硝酸酯的热分解历程,使燃烧表面产生大量具有催化活性的炭并形成炭层。在低压下,炭层起提高燃速的作用,随着压力的增加,炭层就逐渐难以形成,催化作用减弱,燃速下降。加入少量炭黑后,有利于在高压下形成炭层,使平台向高压移动。俄罗斯学者 Денисюк^[2]认为铅-铜-炭复合催化作用是产生平台的原因,实际起催化作用的物质是单质铅和铜。但是他们却忽略了催化区的反应,所以也只能起定性解释作用。

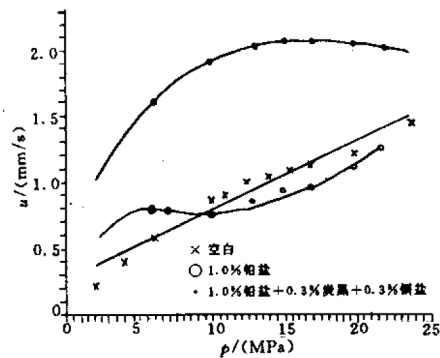


图1 铅盐、铜盐和炭黑对燃速的影响
Fig. 1 Effect of lead salt, copper salt and carbon black on the combustion rate

由此可知,即使是对解释平台机理很有效的“铅-炭”理论也不能准确地说明复合催化剂的相互作用。

为了深入探求炭黑和铜盐在改善铅盐催化作用的原因以及它们的相互作用,本文以平台推进剂中复合催化剂热解行为作为研究对象,初步得到了一些有益的规律。

热分解是双基推进剂燃烧的初始阶段。多年来 Fifer 对双基推进剂的热分解以及燃速催化剂对硝酸酯热分解的影响做了许多工作^[3],而且越来越多的证据表明燃烧表面下部的固相反应对双基推进剂的燃烧起着重要作用。然而,对于复合催化剂在双基推进剂的热分解特性则涉及很少。正因如此,这里考察了不同配比的复合催化剂在双基推进剂中的热分解特性,这对了解推进剂的催化燃烧很有帮助。本文的研究结果表明,铜盐的分解产物可以降低铅盐的热分解温度;炭黑不但可降低铅盐的热分解温度,而且还与铅盐的热解产物进一步发生化学反应。

2 实 验

2.1 样品的制备

最近的研究结果表明^[4,5],虽然平台双基推进剂配方中燃速催化剂的含量一般不超过 5%,但是在燃烧表面附近却出现了催化剂的累积,这样可使这一区域内炭和铅的含量增加,例如可使铅含量增加 150 倍,亦即在燃烧表面附近部位起作用的催化剂含量比配方的理论值要高。为了尽可能接近燃烧表面的实际情况,我们按照推进剂中各种催化剂的配比(但是其含量比配方中的理论值扩大 20~30 倍)与硝化棉(NC)和硝化甘油(NG)用溶剂混合均匀后,挥发除去溶剂,制成样品,其组成情况见表 1。在这里,我们选用的催化剂是在 SQ-5 双基推进剂中应用比较成熟的碱式碳酸铅、己二酸铜和乙炔黑。

表 1 样品组分及含量

Table 1 The composition of the samples

编号	NC(12.0%N)	NG	碱式碳酸铅	己二酸铜	乙炔黑
1	56.1	43.3	0	0	0
2	31.7	24.4	33.3	10.6	0
3	30.7	23.7	32.2	10.3	3.2
4	29.7	22.9	31.2	10.0	6.4
6	28.0	21.6	29.3	9.4	11.7
8	41.6	32.1	0	17.4	8.7
9	34.2	26.4	17.9	14.3	7.2
16	33.0	25.5	34.6	0	6.9
17	35.4	27.3	37.2	0	0

2.2 热分解测试

使用 CDR-1 差动热分析仪;升温速率 5℃/min;温度范围 25~500℃;样品量约 2mg。

3 实验结果

3.1 单独使用炭黑对铅盐热分解的影响

图2给出了不含和含炭黑时铅盐的DSC示意图。当双基体系中只加入碱式碳酸铅时,在416.5℃出现铅盐的分解峰(曲线17),这与文献中碱式碳酸铅的分解温度一致;当体系中加入炭黑时(曲线16),铅盐的热分解峰出现在381.2℃,比不使用炭黑时提前了35.3℃。从图2中还可以看出,加入炭黑时铅盐的热分解峰面积明显增大。经测量分解热(H_0)增大了422.58J/g。

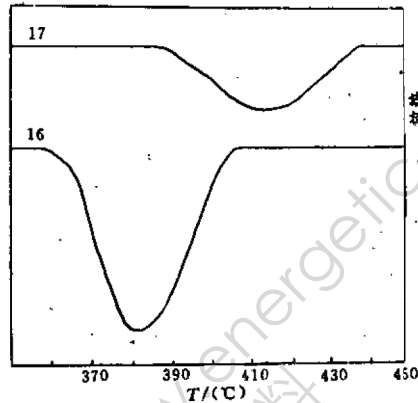


图2 含炭黑和不含炭黑的碱式碳酸铅的DSC示意图

Fig. 2 DSC curves of lead salt with and without carbon black

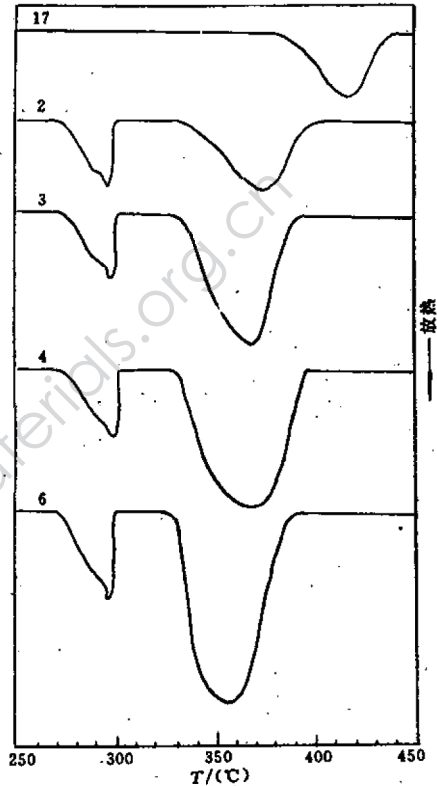


图3 含铜盐和含铅盐的样品的DSC示意图

Fig. 3 DSC curves of specimens with copper salt and lead salt

3.2 单独使用铜盐对铅盐热分解的影响

比较图3中含铜盐和含铅盐的样品的DSC结果(曲线2和曲线17)可知,己二酸铜的加入使碱式碳酸铅的热分解温度降低到374.5℃,降低了42.0℃。与炭黑作用不同的是,铜盐的加入并不增加铅盐的热分解峰面积。

3.3 铜盐和炭黑对铅盐热分解的复合作用

在铜盐存在的条件下,炭黑使铅盐的分解温度进一步降低。从图3的DSC结果(曲线3,4,6)看,随着炭黑含量的增加,铅盐的分解温度也逐渐降低,分解放热逐渐增大。分解温度可降低58.5℃, H_0 可增大467.35J/g。

3.4 铜盐的热分解特点

在本实验中,铜盐的分解温度不因铅盐和炭黑的加入而改变。然而炭黑却可使铜盐的

热分解峰面积稍稍增加。图4给出铜盐热分解放热与炭黑含量的关系可以说明这一点。

3.5 复合催化剂对硝化棉热分解的影响

有关燃速催化剂对硝化棉热分解的促进作用,已经为许多研究者所证实^[6,7]。本实验也证实了这一现象,即铅盐、铜盐和炭黑均可使硝化棉的热分解温度略有降低(见图5)。由此可知,炭黑的加入还使硝化棉热分解温度范围变宽。

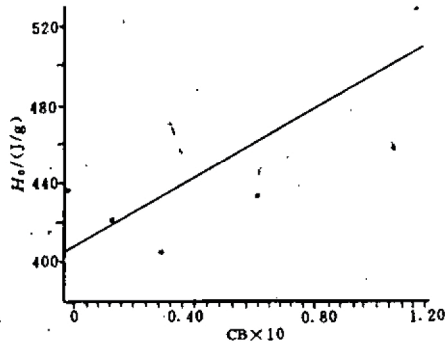


图4 炭黑含量不同时铜盐的分解热

Fig. 4 Decomposition heat of copper salt at different content of carbon black

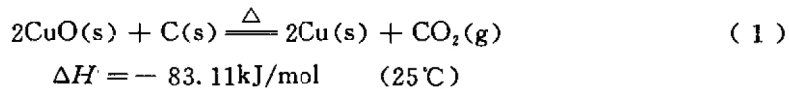
4 讨论

4.1 复合催化剂的热分解机理

单纯的铅盐、铜盐的热分解机理已有报道^[8],它们的分解产物分别是氧化铅与氧化铜。作者关心的是它们之间以及它们与炭黑之间的相互作用。以上的实验结果表明,炭黑与铜盐在这里所起的作用明显不同。铜盐的加入使铅盐的热分解提前,对铅盐分解放热

峰面积影响不大;而炭黑不但使铅盐的热分解提前,而且使热分解峰面积大幅度增大。本文认为炭黑与铜盐和铅盐的分解产物发生化学反应是出现这些现象的根本原因。

首先,炭黑与氧化铜发生氧化-还原反应,即:



可以看出,通过此反应得到金属铜。然而在295℃左右,此反应的程度比较小,因此其放热峰面积影响不大。

其次,炭黑与氧化铅反应生成金属铅。本文设想通过以下两个反应而得到铅:

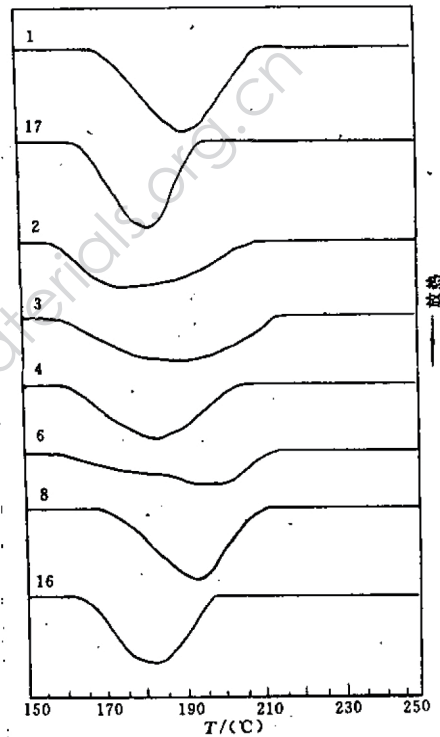
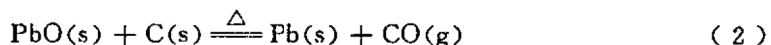
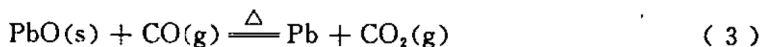


图5 NC的DSC示意图

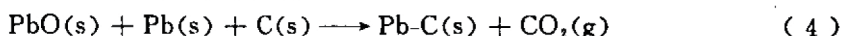
Fig. 5 DSC curves of NC

$$\Delta H = 108.68 \text{ kJ/mol} \quad (25^\circ\text{C})$$



$$\Delta H = -63.79 \text{ kJ/mol} \quad (25^\circ\text{C})$$

虽然这两个反应可以生成单质铅,然而其总反应仍然是吸热的。本文认为炭黑与 PbO 或 Pb 还存在第三种反应,形成 Pb 与炭以某种形式结合的复合物(Pb-C),此反应是放热的,并且大于以上两个反应的吸热量。即



$$\Delta H < 0$$

为了证实铅盐热分解峰面积的增加,确实是炭黑与铅化物的作用而不是炭黑与其它化合物作用的结果,作者设计了含和不含铅盐,但含有硝化棉、硝化甘油、铜盐和炭黑的两组样品的 DSC 实验,其结果见图 6。可以看出,不含铅盐时(曲线 8),即使组成中含有炭黑,在 350~450℃ 范围内也不出现任何放热峰。因此,本文认为铜盐的分解产物 CuO 以及 CuO 与炭黑反应得到的 Cu 增加了样品的导热性,使得铅盐易于在低温下分解。而炭黑与 PbO 的进一步化学反应不但使铅盐热分解提前,放出大量的热,而且可以生成金属铅和 Pb-C。

4.2 催化剂热分解的复合作用与催化燃烧的关系

我们把实测的铅盐分解时每毫克铅放热量 H 。与相应样品的炭黑/铅盐重量之比的关系(图 7),与双基推进剂在 16.67MPa 压力下燃速与炭黑/铅盐重量之比的关系(图 8)作比较,可以看出两者的规律一致,均随 CB/BCPb 之比的增加而增加。由前面的讨论可知 H 。越大,意味着炭黑与铅化物的反应程度越深,生成金属铅和 Pb-C 越多,从而可以认为 Pb 和 Pb-C 在平台推进剂的催化燃烧中起着关键作用。由此可以推测推进剂燃烧表面的景象,在无任何催化剂时,硝酸酯正常分解,表面光滑;加入铅盐后,燃烧表面聚集着铅盐的热分解产物氧化铅。由于铅盐的存在改变了硝酸酯的分解历程,使分解产物中炭的含量增加了,炭与 PbO 在燃烧表面附近发生氧化-还原反应而生成了 Pb,进而生成 Pb-C。在无外加炭的情况下,硝酸酯自身分解生成的炭量远远达不到化学当量,因而催化燃烧的效率不高,平台范围狭小;若外加炭黑则生成金属 Pb 及 Pb-C 的量增加。反映在燃速规律上即随着 CB/BCPb 比率的增加,燃速提高,平台向高压移动。当炭含量超过当量值时,铅及 Pb-C 的含量将不会再增加,催化效率也不会再增大,考虑到其它因素,催化效率反而会下降。

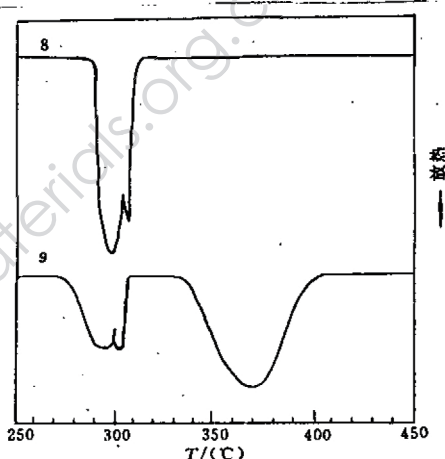


图 6 含铅盐和不含铅盐样品 DSC 示意图

Fig. 6 DSC curves with and without lead salt

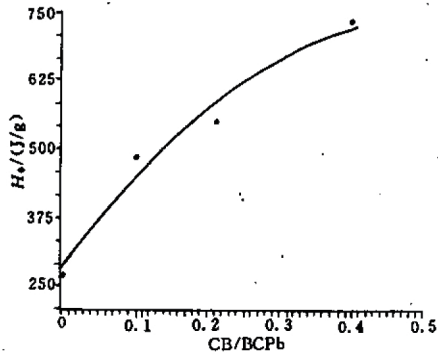


图7 含不同CB/BCPb的铅盐的分解热
Fig. 7 Decomposition heat of lead salt with different CB/BCPb

铜盐的作用是使铅盐的分解温度降低, 这可使炭黑与氧化铅的反应在较低温度下进行, 推论到燃烧状态, 即当压力较低时在燃烧表面形成金属铅及Pb-C。表现在燃速特征上则是使燃速在一定压力下又有所提高, 这样平台范围也扩大了。图9示出了铜盐对推进剂燃速的影响情况。

5 结论

5.1 炭黑的作用在于与铅盐的热分解产物发生氧化-还原反应生成金属铅和Pb-C。

5.2 在平台双基推进剂中起催化作用的物质是单质铅和Pb-C。

5.3 铜盐的分解产物以及炭黑均可使碱式碳酸铅的热分解提前, 从而使金属铅在低压下易于形成。

致谢: 在DSC实验中, 得到了胡荣祖研究员、吴善祥副研究员及康冰同志的帮助, 在样品的制备中得到了潘文达副研究员和王晓峰同志的帮助, 在此谨表谢意。

参 考 文 献

- 1 Hewkin D J, Hicks J A, Powling J, Watts H. Combustion of Nitric Ester-Based Propellants-Ballistic Modification by Lead Compounds. *Combustion Science and Technology*, 1971, 2(5-6): 307~327

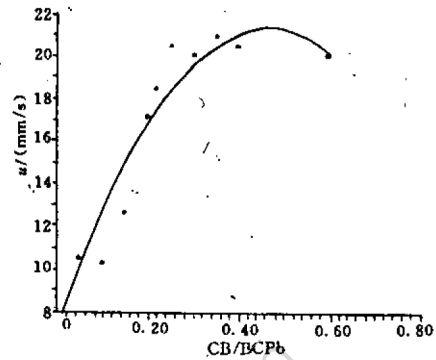


图8 不同CB/BCPb时DB推进剂在16.67MPa下的燃速
Fig. 8 Combustion rate of DB propellant with different CB/BCPb at 16.67MPa

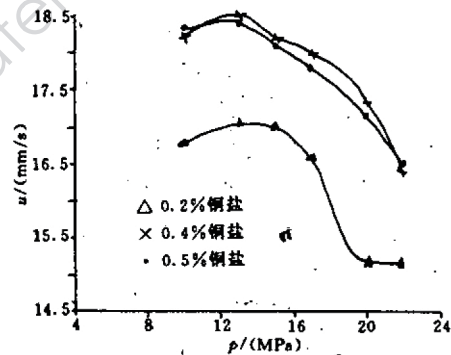


图9 不同铜盐含量下DB推进剂的燃速
Fig. 9 Combustion rate of DB propellant with different content of copper salt

- 2 Денисюк А Н. 双基及改性双基推进剂的燃烧问题(私人通讯). 1992. 7
- 3 Fifer R A. Chemistry of Nitrate Ester and Nitramine Propellants. In: Kuo K K, Summerfield, ed. Fundamentals of Solid-Propellant Combustion. Progress in Aeronautics and Astronautics, 1984(90):177~237
- 4 Sharma J, Wilmot G B, Campolattaro A A, Santiago F. XPS Study of Condensed Phase Combustion in Double-Base Rocket Propellant with and without Lead Salt-Burning Rate Modifier. Combustion and Flame, 1991,85:416~426
- 5 刘顺有. 双基平台推进剂燃烧表面结构的研究. 重庆燃烧会议论文集(第一册). 1979. 10
- 6 Eisenreich N, Pfeil A. The Influence of Copper and Lead Compounds on the Thermal Decomposition of Nitrocellulose in Solid Propellants. Thermochemica Acta, 1978,27:339~346
- 7 Eisenreich N, Pfeil A. Proc. Eur. Symp. Therm. Anal. Ist, 1976. 452
- 8 马雯圻, 索书英. 双基推进剂平台催化剂分解初探. 陕西兵工, 1982(2):40~45

A PRIMARY INVESTIGATION OF THE RELATIONSHIP BETWEEN THERMAL DECOMPOSITION OF COMPOSITE CATALYST AND COMBUSTION BEHAVIOUR OF PLATEAU PROPELLANT

Yang Dong Li Shangwen* Song Hongchang

(Nanjing University of Science and Technology)

(* Xi'an Modern Chemistry Research Institute)

ABSTRACT The thermal decomposition behaviour of composite catalyst with different proportion in double base propellant was investigated by means of DSC. The result showed that the copper salt decreased the decomposition temperature of lead salt. Carbon black not only shifted the decomposition of lead salt to lower temperature, but also increased its exotherm peak area which indicated that the chemical reaction between carbon black and decomposition products of lead salt catalyzed the combustion of double base propellants.

KEY WORDS plateau propellant, combustion, catalyst, thermal decomposition.