

соответствуют неустойчивым режимам ( $\sigma^* > 0$ ), при этом в области 3 неустойчивость носит колебательный характер. С ростом величины недогорания  $\alpha$  при фиксированных значениях  $\nu$  происходит переход от устойчивых режимов к неустойчивым. В областях 2 и 3 процессы затухания (или нарастания) возмущений протекают с большей скоростью в более коротких камерах (при фиксированных  $\nu$  и  $\alpha$ ). При этом в более коротких камерах частота колебаний выше.

Увеличение недогорания  $\alpha$  ведет к увеличению  $\sigma^*$  в областях 2 и 3. При этом рост  $\alpha$  сопровождается увеличением частоты колебаний для  $\alpha < 1$  и уменьшением частоты колебаний, если  $\alpha > 1$ .

Сравнение результатов работы [6] (см. пунктир на рисунке) и данной работы показывает, что при учете недогорания пороха метод расчета собственных колебаний при горении пороха в полузаткнутом объеме, учитывающий распространение энтропийной волны по всей длине камеры, приводит к расширению области неустойчивости горения по сравнению с методом расчета, использующим уравнения баланса массы и энергии в камере сгорания.

*Поступила в редакцию,  
25/VII 1973*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1963, 1.
2. R. Akiba, M. Tanno. Proceeding of the First Symposium (International) on Rockets and Astronautics, Tokyo, 1959.
3. Тьен, Сириньяно, Саммерфильд. Ракетная техника и космонавтика, 1970, 1.
4. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев, В. Е. Тульских. Докл. АН СССР, 1972, 203, 6.
5. Ю. А. Гостинцев, П. Ф. Похил, Л. А. Суханов. Докл. АН СССР, 1970, 195, 1.
6. Ю. А. Гостинцев, Л. А. Суханов, П. Ф. Похил. ПМТФ, 1971, 6.
7. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1966, 2.

УДК 541.128+662.222

### **ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ДИСПЕРСНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПХА**

*Л. И. Деменкова, Н. Н. Кундо, Н. Ф. Кадочникова*

*(Новосибирск)*

Наиболее важными характеристиками гетерогенных катализаторов являются удельная поверхность и дисперсность. В работе [1] подчеркнута роль дисперсности катализатора при внешнедиффузионном протекании процесса горения. Активность катализатора должна в этом случае сильно увеличиваться с уменьшением зерна катализатора. Однако экспериментальных данных по влиянию удельной поверхности и дисперсности катализаторов на горение твердых топлив пока мало [2]. Большинство исследователей [3] определяют размер частиц по удельной поверхности, при этом не учитывается пористость образца.

В настоящей работе исследовано влияние дисперсности и удельной поверхности хромита меди на горение смеси ПХА с параформом

( $\alpha=2,88$ ). ПХА и параформ были просеяны через сито 50 мк. Готовилась смесь ПХА с параформом и катализатором, которая запрессовывалась в столбики  $4 \times 4 \times 40$  мм<sup>3</sup> до относительной плотности 0,94. Образцы, бронированные линолеумом, сжигались в бомбе постоянного давления в атмосфере азота. В качестве катализатора применялся хромит меди с размером частиц 125—100 мк и  $> 50$  мк. Для получения частиц размером 125—100 мк хромит меди спрессовывался в таблетки, которые раскалывались, измельчались, и при помощи сит выделялась фракция 125—100 мк. Мелкий непрессованный хромит меди был просеян через сито 50 мк. С помощью электронного и оптического микроскопа было исследовано распределение хромита меди по размерам.

Методика синтеза хромита меди  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  была взята из работы [4]. Хромит меди получен методом периодического совместного осаждения гидроокисей хрома и меди из соответствующих нитратов при  $\text{pH}=6,0 \pm 0,3$  и температуре 70—80°С. Осадок фильтровался, промывался, сушился и прокаливался. Условия прокаливания подбирались таким образом, чтобы получить образцы хромита меди состава  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  с большой разницей в величинах удельной поверхности.

Таблица 1  
Влияние температуры прокаливания хромита меди на его удельную поверхность

Среда прокаливания	$T_{\text{пр}}$ , °С	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г
Воздух	500	25,8
	600	16,0
	700	8,7
	800	5,0
Аргон	400	90
	500	30
	600	18
	700	11

Для этого одна часть образцов подвергалась термической обработке в интервале температур 200—800°С в муфельной печи на воздухе в течение четырех часов. Другая часть образцов была получена термической обработкой высушенного образца в трубчатой печи в токе аргона при этих же условиях. Результаты опытов представлены в табл. 1. Рентгенофазовый анализ показывает, что в муфеле при 400°С начинает формироваться структура шпинели, поэтому для исследования применялись образцы, прокаленные при температурах выше 400°С. В случае получения хромита меди в токе инертного газа структура шпинели образуется уже при 300—400°С, и образец при этой температуре имеет несколько большую поверхность, чем при прокаливании на воздухе. Для исследования были выбраны катализаторы, которые по составу и строению представляют одну фазу — хромит меди, что было подтверждено рентгенофазовым анализом образцов.

На рис. 1, 2 приведены фотографии хромита меди, выполненные с помощью электронного микроскопа. Из фотографий видно, что образец катализатора, прокаленного при температуре 800°С (рис. 2), состоит из мелких первичных частиц размером около 0,3 мк и около 0,05 мк при температуре прокаливания 500°С (см. рис. 1). Мелкие частицы объединяются во вторичные агломераты, размеры которых исследованы с помощью оптического микроскопа. Размер первичных частиц зависит от температуры прокаливания. При 700—900°С происходит спекание частиц хромита меди, и его размеры значительно больше размеров частиц хромита меди, прокаленного при температуре 400—500°С. У образцов, прокаленных при высоких температурах, уменьшается удельная поверхность, что видно из табл. 1. Размер первичных частиц можно оценить с помощью формулы

$$\delta_{\text{ср}} = \frac{6}{S_{\text{уд}} \cdot \rho}, \quad \text{где } \delta_{\text{ср}} \text{ — средний диаметр частицы,}$$

если считать ее шарообразной,  $\rho$  — плотность (для хромитов меди  $\rho=5,24$  г/см<sup>3</sup> [5]). Средний диаметр частиц хромита меди, прокаленного при 800°С, составляет, согласно расчетам, 0,2 мк, а при 500°С — 0,04 мк. Учитывая, что частицы имеют неправильную форму, можно считать, что размеры частиц, полученные по фотографиям и рассчитанные по данным удельной поверхности, совпадают в пределах ошибки опыта

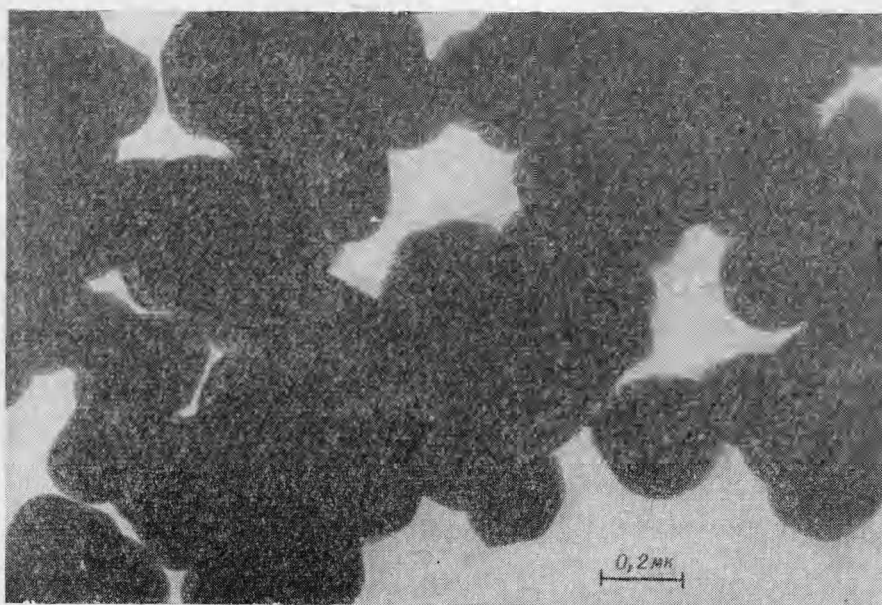
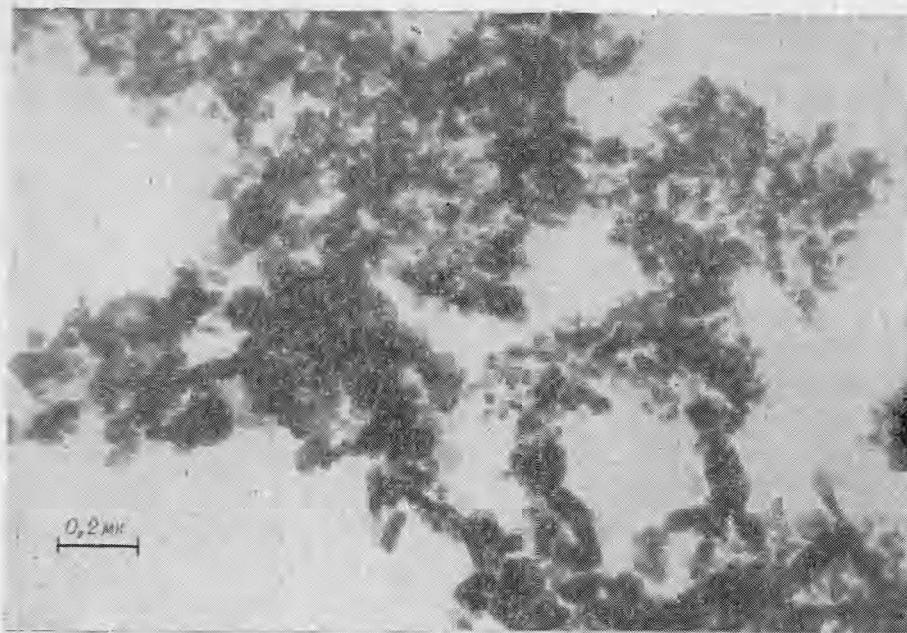


Рис. 2.

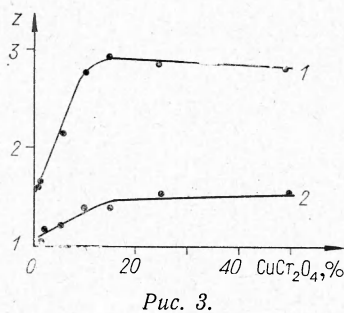
Распределение вторичных частиц, изученное с помощью оптического микроскопа, показало, что 90% от числа сосчитанных частиц имеют размер  $5 \div 30$  мк. В случае вторичных частиц их размер не зависит от температуры прокаливания и удельной поверхности. Это дало возможность определить влияние удельной поверхности хромита меди на горение смеси ПХА-параформ, сохраняя постоянный размер частиц.

Для более тщательного контроля размера частиц мелкого хромита меди в образце были сделаны фотографии смеси ПХА с катализатором. Размер частиц хромита меди в смеси как прокаленного при  $400^\circ\text{C}$ , так и прокаленного при  $800^\circ\text{C}$  колеблется в интервале  $2-10$  мк.

Таблица 2

Влияние удельной поверхности хромита меди на скорость горения смеси ПХА с параформом

$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$p=20$ атм		$p=1$ атм	
	$u$ , см/с	$z$	$u$ , см/с	$z$
90	1,11	2,05	0,074	1,78
30	1,14	2,11	0,066	1,69
25,8	1,19	2,20	0,065	1,59
18	1,15	2,12	0,070	1,71
16	1,08	1,99	0,060	1,47
11	1,11	2,05	0,070	1,71
8,7	1,04	1,93	0,057	1,40
5	1,06	1,96	0,063	1,58



Данные по горению смеси ПХА с параформом, которая катализируется добавкой 2% хромита меди с размером частиц менее 50 мк, представлены в табл. 2. Эффективность катализатора оценивалась величиной  $z = \frac{u_1}{u_2}$ , где  $u_1$ ,  $u_2$  — скорость горения смеси с катализатором и без него соответственно. Из полученных данных видно, что, несмотря на некоторый разброс данных для разных партий, нет явной зависимости величины  $z$  и скорости горения от удельной поверхности.

Были проделаны также опыты по горению смеси, катализируемой мелким (размер частиц меньше 50 мк, рис. 3, 1) и крупным (размер частиц 125—100 мк, рис. 3, 2) хромитом меди.

Таблица 3

Влияние дисперсности частиц  $Fe_2O_3$  ( $S_{уд}=26,5$  м<sup>2</sup>/г) на горение смеси ПХА с полиметилметакрилатом,  $p=60$  атм

$Fe_2O_3$ , %	Размер частиц, мк			
	125—100		50	
	$u$ , см/с	$z$	$u$ , см/с	$z$
1	0,73	0,98	0,91	1,26
2	0,77	1,07	1,00	1,38
5	0,82	1,12	1,18	1,61
10	0,97	1,34	1,21	1,66
15	1,07	1,48	1,18	1,61

(табл. 3). Скорость горения этой смеси без катализатора при  $p=60$  атм равна 0,72 см/с.

Оксид железа часто применяется в качестве катализатора горения [6]. Полученные данные показывают, что, как и в случае хромита меди, крупная окись железа значительно менее эффективна.

Таким образом, активность катализатора для изученных образцов определяется размером вторичных частиц. Наличие большой удельной поверхности, высокой пористости этих частиц не приводит к росту активности.

Поступила в редакцию  
25/VII 1973

## ЛИТЕРАТУРА

- О. И. Лейпунский, Ф. Г. Истратов. 2-й Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черноголовка, 1960, стр. 24—29.
- О. П. Коробейничев, А. М. Викторенко и др. ФГВ, 1972, 8, 4, 511.
- Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
- Т. М. Юрьева, Г. К. Боресков и др. Кинетика и катализ, 1968, 2, 6, 1291.
- Handbook of chemistry and physics. A ready reference book of chem. and phys. data 52 — nd. ed. 1971—1972, Cleveland, The chemical rubber, 1971, pp. B—88.
- А. А. Зенин, О. И. Лейпунский, В. М. Пучков. Докл. АН СССР, 1971, 198, 2, 361.