

больших скоростей все пороха горят по вынужденному механизму. Если различные сорта достаточно медленно горящего пороха обдувать фиксированными продуктами газогенератора, то скорость горения в звуковом (а также сверхзвуковом) потоке широкого класса порохов будет близкой. Этот вывод подтверждается экспериментами. На рис. 2, 1, 3, 5 представлены результаты исследования баллиститных порохов, отличающихся по скорости горения в бомбе постоянного давления более чем в два раза. Обдувание производилось продуктами горения пороха Н. Скорости эрозионного горения всех порохов отличаются не более чем на 50%. Скорость эрозионного горения порохов значительно выше скорости абляции в звуковом потоке пластмасс с отрицательным кислородным балансом — эбонита, полиметилметакрилата, фторопластика.

На погашенной поверхности пороха наблюдалась характерная для эрозии рябь. Размер ряби для всех порохов около 0,6—1 мм. Аналогичная рябь наблюдается в наших опытах и на пластмассах.

В заключение авторы выражают признательность Ю. М. Исаеву за активное участие в проведении экспериментов.

Поступила в редакцию  
26/VI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Вилюнов, А. А. Дворяшин. ФГВ, 1971, 7, 1.
2. В. Н. Вилюнов. Докл. АН СССР, 1961, 136, 2.
3. А. Ф. Беляев, А. И. Коротков и др. ФГВ, 1969, 5, 1.
4. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1965, 3.

УДК 541.128+662.612

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ГОРЕНИЯ

B. C. Никифоров, H. H. Бахман

(Москва)

В работе [1] было изучено действие окиси железа на скорость горения и мелкодисперсных смесей на основе перхлората аммония (ПХА) в функции давления  $p$ , начальной температуры  $T_0$  и соотношения между горючим и окислителем  $\alpha$ . Представляет существенный интерес исследовать эффективность катализаторов горения также в функции дисперсности компонентов, так как этот параметр сильно влияет на закономерности горения смесевых систем [2].

Эффективность катализатора, как обычно, будем характеризовать величиной  $Z = u/u_0$ , где  $u$ ,  $u_0$  — соответственно скорость горения смеси с катализатором и без катализатора. Величины, относящиеся к мелкодисперсным, крупнодисперсным и бидисперсным смесям, будем отмечать соответственно индексами «м», «кр», «бд».

В данной работе изучены смеси ПХА с полистиролом (ПС) или полиметилметакрилатом (ПММА) при различной дисперсности ПХА и ПС (см. таблицу). Катализатором служила окись железа (ч. д. а.; величина удельной поверхности, определенная методом тепловой десорб-

Дисперсность компонентов в исследованных составах

Горючее	Интервал $\alpha$	Число значений $\alpha$	Размер частиц*, мк	
			окислителя	горючего
ПС	0,15÷2,1	21	~9	~5
	0,125÷2,1	11	~5	~20
	0,1÷1,5	8	~5	~60
	0,15÷2,65	14	140—320**	5
	0,15÷2,1	4	Смесь фракций*** ~9 и 140—320	~5
ПММА	0,4÷3,35	20	~9	~3
	0,225÷3,35	17	140—320**	~3
	0,5÷1,6	5	Смесь фракций*** ~9 и 140—320	~3

\* Эффективный размер вычислен по величине удельной поверхности (мелкая фракция ПХА получена помолом на вибромельнице; заводской порошок ПС рассеян на ситах; заводской порошок ПММА взят без рассева).

\*\* Ситовый размер.

\*\*\* Крупная и мелкая фракции взяты в соотношении 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 70/30, 80/20, 90/10, 100/0.

ции аргона, составляла  $5,3 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Содержание катализатора во всех опытах составляло 1% по весу. Методика приготовления зарядов и измерения скорости горения описана в [1].

### Результаты опытов

**Сравнение мелкодисперсных и крупнодисперсных смесей.** На рис. 1 и 2 в координатах: скорость горения — процент ПХА (а также  $Z$  — % ПХА) представлены опытные данные для смесей с мелким и крупным ПХА (размер частиц горючего во всех этих смесях был достаточно мал).

Форма кривых  $u(a)$  (или аналогичных им кривых  $u$  (% окислителя) или  $u$  (% горючего)) достаточно подробно изучена для газовых и конденсированных смесей без катализатора [2]. Эти кривые, как правило, имеют максимум ( $u_{\max}$ ). Для газообразных и конденсированных смесей с летучими компонентами  $u_{\max}$  обычно достигается при составе, близком к стехиометрическому ( $\alpha_{u_{\max}} = 1$ ). При переходе к менее летучему горючему (например, при переходе от ПММА к ПС)  $u_{\max}$  смещается в сторону избытка горючего.

При отклонении состава смеси от  $\alpha_{u_{\max}}$  скорость горения убывает круто для мелкодисперсных смесей (рис. 1 и 2, кривая 2) и полого — для крупнодисперсных смесей (рис. 1 и 2, кривая 4). При достаточно большом избытке окислителя или горючего крупнодисперсные смеси горят быстрее, чем мелкодисперсные (смысл этого эффекта объяснен в [2]).

При введении катализатора в мелкодисперсную смесь кривая  $u(a)$ , как целое, поднимается вверх и одновременно становится более пологой. Существенного смещения положения  $u_{\max}$  для исследованных смесей не происходит. Естественно поэтому, что эффективность катализатора, оцениваемая величиной  $Z$ , будет иметь вид кривой с минимумом (рис. 1 и 2, кривая 5). При этом положение  $Z_{\min}$  примерно совпадает с положением  $u_{\max}$ . Другими словами, в мелкодисперсных смесях катализа-

тор слабее всего действует на смесь с максимальной скоростью горения, а при отклонении от этого состава эффективность катализатора растет.

При введении катализатора в крупнодисперсные смеси форма кривой  $\mu(\alpha)$  заметно деформируется. Скорость горения сильно увеличивается в области избытка окислителя и слабее — в области избытка горючего. Для крупнодисперсных смесей ПХА+ПС в области избытка горючего добавка 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  даже несколько снижает скорость горения (см. рис. 1, 3, 4). Кривая  $\mu(\alpha)$  при введении катализатора теряет колоколообразную форму: практически во всем изученном диапазоне  $\alpha$  скорость горения монотонно снижается по мере увеличения процента

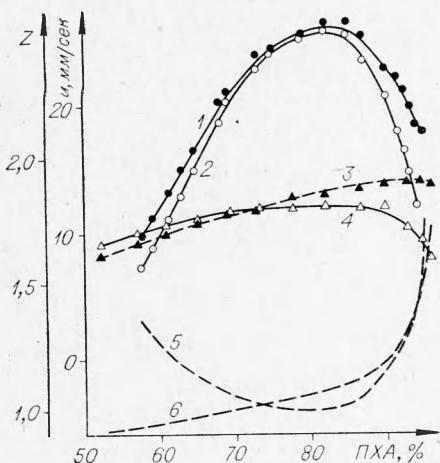


Рис. 1. Зависимость скорости горения (1—4) и эффективности действия катализатора (5, 6) от процентного содержания окислителя в смеси ПХА+ПС ( $\sim 5 \text{ мк}$ ) при  $p=100 \text{ атм}$ .  
1, 2, 5 — размер частиц ПХА  $\sim 9 \text{ мк}$ ; 3, 4, 6 — размер частиц ПХА 140—320  $\text{мк}$ ; 1, 3 — смеси с 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2, 4 — смеси без катализатора.

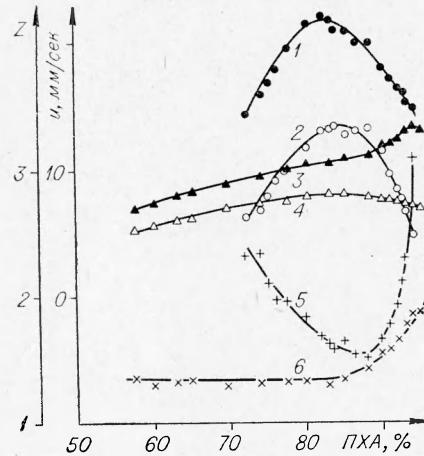


Рис. 2. Зависимость скорости горения (1—4) и эффективности действия катализатора (5, 6) от процентного содержания окислителя в смеси ПХА+ПММА ( $\sim 3 \text{ мк}$ ) при  $p=100 \text{ атм}$ .  
1, 2, 5 — размер частиц ПХА  $\sim 9 \text{ мк}$ ; 3, 4, 6 — размер частиц ПХА 140—320  $\text{мк}$ ; 1, 3 — смеси с 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2, 4 — смеси без катализатора.

горючего. Лишь на правом краю кривой 3 (см. рис. 1, 2) можно отметить намек на максимум (продлить кривую вправо не удается, так как горение здесь становится неустойчивым). Можно сказать, что в крупнодисперсных смесях катализатор резко смещает  $\mu_{\max}$  вправо (в сторону избытка окислителя).

Форма кривой  $Z(\alpha)$  также существенно меняется при переходе от мелкодисперсных смесей к крупнодисперсным. Для последних эффективность катализатора только снижается при увеличении содержания горючего<sup>1</sup>.

Возникает вопрос: на мелкодисперсные или крупнодисперсные смеси катализатор действует сильнее? Из рис. 1 и 2 следует, что на этот вопрос нельзя дать однозначный ответ. Для смесей, изученных в данной работе, при достаточно большом избытке окислителя или горючего катализатор сильнее действует на мелкодисперсные смеси. Напротив, при

<sup>1</sup> Исходя из вида кривых  $Z(\alpha)$  на рис. 3, можно предположить, что при переходе от мелкодисперсных смесей к крупнодисперсным  $Z_{\min}$  смещается влево (в сторону избытка горючего).

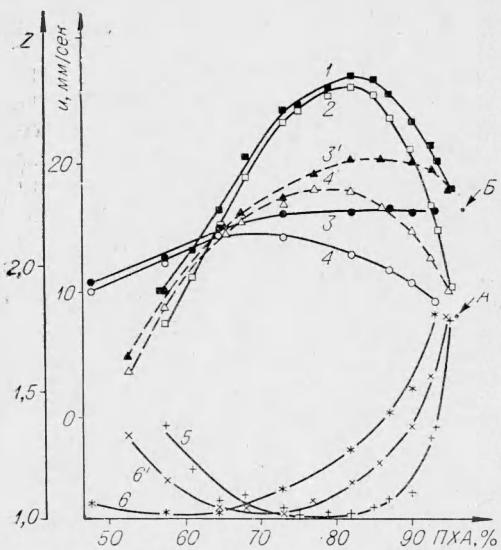


Рис. 3. Зависимость скорости горения (1, 2, 3, 4, 3', 4') и эффективности действия катализатора (5, 6, 6') для смеси ПХА+ПС от процента окислителя в смеси при  $p=100$  атм.  
1, 2, 5 — размер частиц ПХА  $\sim 9$  мк, ПС  $\sim 5$  мк,  
3, 4, 6 — размер частиц ПХА  $\sim 5$  мк, ПС  $\sim 60$  мк,  
3', 4', 6' — размер частиц ПХА  $\sim 5$  мк, ПС  $\sim 20$  мк;  
1, 3, 3' — смеси с 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2, 4, 4' — смеси без катализатора.

ны мелкого окислителя на крупный эффективность катализатора сначала растет, а затем проходит через максимум и начинает падать (рис. 4). Напротив, для смеси ПХА+ПС  $\alpha=2,1$  при соотношении фракций 50/50 наблюдается минимум  $Z_{bd}$  (рис. 5).

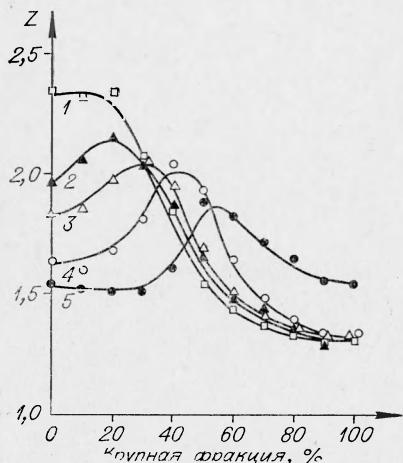


Рис. 4. Зависимость эффективности действия катализатора от соотношения между крупной (140—320 мк) и мелкой ( $\sim 9$  мк) фракциями окислителя для составов ПХА (бидисперсный)+ПММА ( $\sim 3$  мк),  $p=100$  атм.  
1 —  $\alpha=0,5$ ; 2 —  $\alpha=0,6$ ; 3 —  $\alpha=0,7$ ; 4 —  $\alpha=1,0$ ; 5 —  $\alpha=1,6$ .

составе, близком к стехиометрии, катализатор сильнее действует на крупнодисперсные смеси.

На рис. 3 представлены результаты опытов со смесями, где окислитель был взят мелким, а размер частиц полистирола варьировался. Видно, что при увеличении размера частиц горючего  $u_{max}$  и  $Z_{min}$  смещаются влево. Сравнивая рис. 3 с рис. 1, 2, можно сделать вывод, что увеличение размера частиц горючего влияет на эффективность катализатора в том же направлении, что и увеличение размера частиц окислителя.

**Смеси с бидисперсным окислителем.** Если известна эффективность катализатора в составе с мелким окислителем  $Z_m$  и в составе с крупным окислителем  $Z_k$ , то эффективность катализатора в составе с бидисперсным окислителем  $Z_{bd}$  отнюдь не всегда является некоторой средней величиной между  $Z_m$  и  $Z_k$ . Так, для смесей ПХА+ПММА по мере замены мелкого окислителя на крупный эффективность катализатора сначала растет, а затем проходит через максимум и начинает падать (рис. 4). Напротив, для смеси ПХА+ПС  $\alpha=2,1$  при соотношении фракций 50/50 наблюдается минимум  $Z_{bd}$  (рис. 5).

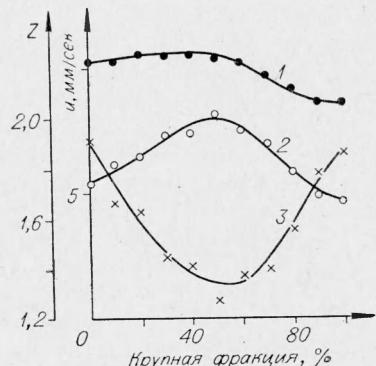


Рис. 5. Зависимость скорости горения (1, 2) и эффективности действия катализатора (3) от соотношения между крупной и мелкой фракциями окислителя для смеси ПХА (бидисперсный)+ПС ( $\sim 5$  мк)  $\alpha=2,1$  при  $p=40$  атм.  
1 — смесь с 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2 — смесь без катализатора.

## Обсуждение результатов

Для мелкодисперсных смесей в работах [1, 3] была развита модель, учитывающая одновременное протекание гетерогенной реакции в объеме. В работе [4] эта модель была уточнена, так как расчет показал, что речь должна идти не о чисто гетерогенной реакции, а о гетерогенно-гомогенной (на катализаторе образуются активные частицы, которые диффундируют в объем и изменяют скорость основной гомогенной реакции). В рамках этой модели вклад гетерогенной реакции (а следовательно, и величина  $Z$ ) тем меньше, чем выше скорость гомогенной реакции (при данном давлении). Следовательно, чем выше скорость горения исходного состава, тем слабее будет действовать катализатор на этот состав [5]. Именно с этим связано наличие минимума на кривой  $Z(\alpha)$  для мелкодисперсных смесей, положение которого примерно совпадает с положением максимума скорости горения.

При переходе к крупнодисперсным смесям задача усложняется. Модель, развитая для мелкодисперсных смесей, не может быть непосредственно применена к крупнодисперсным. Так, если для мелкодисперсных смесей при снижении скорости горения эффективность катализатора растет, то для крупнодисперсных при снижении скорости горения за счет увеличения процента горючего (см. рис. 1, в области от  $\sim 75$  до  $\sim 52\%$  ПХА) эффективность катализатора падает. Нужно также подчеркнуть, что при снижении скорости горения за счет перехода от мелкодисперсного состава к крупнодисперсному (см. рис. 1, в области от 72 до 62% ПХА) эффективность катализатора снижается.

В данной статье не будем касаться вопроса о построении модели действия катализатора в крупнодисперсных смесях. Попытаемся объяснить форму кривой  $u(\alpha)$  (а следовательно, и кривой  $Z(\alpha)$ ) для крупнодисперсных смесей с добавкой катализатора.

Рассмотрим для конкретности смеси мелкого ПХА с полистиролом различной дисперсности (см. рис. 3). Скорость горения чистого ПХА составляет при  $p=100$  atm около 10 мм/сек. При введении в ПХА полистирола появляется дополнительное тепловыделение за счет взаимодействия горючего с окислителем, и скорость горения растет: сильнее (до  $\sim 26$  мм/сек) в случае мелкого ПС (см. рис. 3, 2) и слабее (до 14 мм/сек) в случае крупного ПС (см. рис. 3, 4).

В случае катализированного ПХА скорость горения в отсутствие горючего гораздо выше — около 16 мм/сек, поэтому мелкий ПС может повысить эту скорость, а крупный ПС нет. Соответственно при введении крупного полистирола в катализированную смесь скорость горения остается практически равной скорости горения катализированного ПХА, а при содержании полистирола выше  $\sim 30\%$  начинает падать. На рис. 3 кривые 2, 4' и 4 (для некатализированных смесей) сходятся примерно в одну точку (A), а кривые 1, 3' и 3 (для катализированных смесей) — в точку B. Эти точки непосредственно соответствуют скорости горения чистого (A) и катализированного (B) перхлората аммония — в хорошем согласии с предложенной здесь схемой. Впрочем, такое численное совпадение не является обязательным (и не имеет места для рис. 2), так как точки A и B соответствуют не чистому (или катализированному) ПХА, а смесям, в которых еще содержится несколько процентов горючего. Довести кривые до нулевого процента горючего мешает аномальное поведение кривых  $u(\alpha)$  при очень малых процентах горючего; для смесей с легкогазифицирующимися горючими кривые  $u(\alpha)$  здесь разрывны или имеют минимум [2].

Аналогичным образом объясняется монотонный спад скорости горения по мере введения мелкого ПС в катализированную смесь с крупным окислителем (рис. 1, 2, кривые 3). Дело в том, что полистирол заполняет промежутки между кристаллами крупного окислителя, образуя крупные «частицы», состоящие из множества мелких.

Нужно выяснить, почему для крупнодисперсных смесей эффективность действия катализатора монотонно снижается при увеличении процента горючего, в то время как для мелкодисперсных смесей она проходит через минимум и начинает возрастать.

Вид кривой  $Z(\alpha) = u(\alpha)/u_0(\alpha)$  однозначно связан с взаимным расположением кривых  $u(\alpha)$  для катализированной и некатализированной смесей. На рис. 1, 2 видно, что в области избытка горючего кривая 3 (для катализированной смеси) падает круче, чем кривая 4 (для некатализированной смеси), что и приводит к монотонному снижению  $Z$  по мере увеличения процента горючего. В свою очередь, более крутой спад кривой 3 по сравнению с кривой 4 можно объяснить следующим образом. Согласно представлениям, изложенным в [2], для кривых  $u(\alpha)$  спад скорости горения  $u/u_{\max}$  по мере отклонения от оптимального состава  $\alpha_{u_{\max}}$  определяется отношением  $\alpha/\alpha_{u_{\max}}$ , которое чем меньше, тем ниже  $u/u_{\max}$ . Для кривой 3 величина  $\alpha_{u_{\max}}$  лежит значительно правее, чем для кривой 4. Поэтому содержание окислителя, равное, например, 70%, соответствует на кривой 4 составу, близкому к  $\alpha_{u_{\max}}$ , а на кривой 3 — составу с большим избытком горючего по сравнению с  $\alpha_{u_{\max}}$ . Следовательно, при данном содержании окислителя для кривой 3 величина  $u/u_{\max}$  уже заметно меньше единицы, т. е. кривая 3 уже достаточно круто падает, в то время как для кривой 4  $u/u_{\max} \approx 1$ .

В заключение остановимся на объяснении результатов, полученных для бидисперсных смесей. В работах [6, 7] было показано, что в бидисперсных составах ведущую роль играет распространение пламени по мелкодисперсной смеси, заполняющей промежутки между кристаллами крупного окислителя.

Рассмотрим для конкретности рис. 4, 4. Здесь исходная мелкодисперсная смесь является стехиометрической. По мере замены части мелкого окислителя на крупный постепенно увеличивается избыток горючего в мелкодисперсной смеси. Рис. 2, 5 показывает, что при этом эффективность катализатора должна возрастать, что и наблюдается для данной бидисперсной смеси. Однако по мере дальнейшего увеличения процента крупной фракции избыток горючего становится слишком большим, и скорость горения этой смеси опускается до уровня, когда ведущая роль переходит к горению смеси с участием крупного окислителя. Соответственно переходим на кривую  $Z(\alpha)$  для крупнодисперсной смеси. На рис. 4 хорошо видно, что при переходе от кривой 2 ( $\alpha=0,6$ ) к кривой 3 ( $\alpha=0,7$ ) и т. д. максимум величины  $Z$  лежит при все большем и большем проценте крупной фракции. Смысл этого эффекта состоит в том, что чем меньше процент горючего в исходной мелкодисперсной смеси, тем большую часть мелкого окислителя можно заменить на крупный до того момента, когда мелкодисперсная смесь окажется чрезмерно забалластированной избытком горючего.

Так объясняется смысл кривых с максимумом, показанных на рис. 4. Смысл кривых с минимумом (см. рис. 5) объясняется аналогично, но только в этом случае рассматривается правая ветвь кривой 5 (см. рис. 1, 2).

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. При изменении соотношения  $\alpha$  между горючим и окислителем

в мелкодисперсных смесях катализатор слабее всего действует на смесь с максимальной скоростью горения (кривая  $Z(a)$  имеет минимум при  $a=a_{\max}$ ), а при отклонении от этого состава эффективность катализатора растет. Напротив, в крупнодисперсных смесях эффективность катализатора монотонно снижается по мере увеличения процента горючего.

2. Для составов с бидисперсным окислителем при изменении соотношения между мелкой и крупной фракциями окислителя эффективность катализатора  $Z_{bd}$  во многих случаях изменяется немонотонно. Для одних составов при некотором соотношении между мелкой и крупной фракцией  $Z_{bd}$  выше, чем  $Z_m$  и  $Z_{kp}$ , т. е. кривая эффективность катализатора — процент крупной фракции ПХА имеет максимум. Для других составов, напротив, эта кривая имеет минимум.

3. Зависимость эффективности катализатора от дисперсности компонентов удается достаточно полно объяснить на основе общих представлений о горении смесевых систем.

Поступила в редакцию  
24/VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Никифоров, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1969, 5, 2, 270.
2. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
3. Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков. Докл. АН СССР, 1966, 168, 4, 844.
4. Н. Н. Бахман, И. Н. Лобанов и др. Докл. АН СССР, 1972, 202, 5, 1107.
5. В. И. Авдюнин, Н. Н. Бахман и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1971, 14, 5, 666.
6. Н. Н. Бахман. ЖФХ, 1965, 39, 3, 764.
7. С. А. Цыганов, Н. Н. Бахман, В. В. Евдокимов. ФГВ, 1965, 1, 4, 44.

УДК 541.128+662.222

### О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ГОРЕНЬЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

О. П. Коробейничев, А. М. Викторенко,  
А. Г. Терещенко, Н. Н. Коломейчук  
(Новосибирск)

Исследование механизма катализа при горении конденсированных смесей на основе перхлората аммония (ПХА) посвящено значительное число работ [1—6]. В этом вопросе нет единой точки зрения. Данные авторов [2—4, 6] подтверждают газофазный механизм действия катализатора, а эксперименты [1] говорят о том, что место действия катализатора — конденсированная фаза. Теория предельно сильного катализа в газовой фазе [2] предсказывает сильную зависимость эффективности катализатора от его дисперсности. Однако данных по зависимости эффективности действия катализатора от его дисперсности в литературе не имеется.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию механизма действия катализатора на горение конденсированных систем на основе ПХА. В работе приводятся результаты исследований катализа