

Mr Panto Maslak,
dipl. inž.

KATALITIČKA AKTIVNOST OKSIDA OLOVA I BAKRA U REAKCIJI SAGOREVANJA DVOBAZNIH RAKETNIH GORIVA

UDC: 621.45.07-6 : 541.128

Rezime:

Istraživanja prikazana u ovom radu predstavljaju eksperimentalno fenomenološko proučavanje katalitičke aktivnosti oksida olova i bakra (uz konstantan udeo baznog olovostearata, vinofila S i čađi) u reakciji sagorevanja dvobaznih raketnih goriva različitih energetske nivoa. Kao mera katalitičke aktivnosti proučavanih katalizatora brzine sagorevanja korišćen je koeficijent katalitičke aktivnosti, koji predstavlja odnos brzine sagorevanja referentnog modela dvobaznog raketnog goriva sa katalizatorima brzine sagorevanja i referentnog modela dvobaznog raketnog goriva bez katalizatora brzine sagorevanja.

Ključne reči: dvobazno raketno gorivo, katalitička aktivnost, koeficijent aktivnosti, brzina sagorevanja.

CATALYTIC ACTIVITY OF LEAD AND COPPER OXIDES IN THE REACTION OF DOUBLE BASE PROPELLANT BURNING

Summary:

The investigation includes experimental and phenomenological studies of the catalytic activity of lead and copper oxides, (with a constant ratio of basic lead-stearate, calcium carbonate and carbon - black) in the process of burning of double base propellants of different energies. The catalytic activity ratio is used as a measure of catalytic activity, and it represents the ratio of the burning rate of double base propellants with a catalyst referent model to the burning rate of double base propellants without a ballistic catalyst referent model.

Key words: double base propellants, catalytic activity, catalytic activity ratio, burning rate.

Uvod

Dodavanje katalizatora brzine sagorevanja u osnovne sastave dvobaznih raketnih goriva u toku proizvodnje omogućava da se reguliše nivo brzine sagorevanja ovih pogonskih materija i da se istovremeno smanje vrednosti temperaturnog koeficijenta i eksponenta pritiska [1, 2, 3]. Tako je moguće, u oblasti pritiska interesantnoj za raketne motore, do-

stići vrednosti eksponenta pritiska bliske nuli ili manje od nule. Pojava ovih plato ili meza efekata nužna je da bi se dobila stabilna tačka rada raketnog motora [4, 5]. Aditivi koji omogućavaju da se ostvare ovi efekti jesu jedinjenja olova i jedinjenja bakra pridružena jedinjenjima olova [6, 7]. Njihovo dejstvo zavisi od osobina i udela ovih supstanci, kao i od energetske potencijala osnovnog sastava. Cilj istraživa-

nja prikazanih u ovom radu, jeste proučavanje katalitičke aktivnosti jedinjenja olova i bakra u reakciji sagorevanja dvobaznih raketnih goriva različitih energetskih svojstava.

Eksperimentalna istraživanja

Modeli dvobaznih raketnih goriva (DRG) izrađeni su tehnikom ekstrudovanja [8, 9], koja je obuhvatala izradu „jake smeše“ (smeša nitroceluloze, nitroglicerina, stabilizatora i eventualno plastifikatora), doziranje katalizatora brzine sagorevanja i homogenizaciju barutne mase, želatinizaciju nitroceluloze nitroglicerinom na diferencijalnim i homokinetičkim valjcima i ekstrudovanje cilindričnih, aksijalno simetričnih barutnih blokova spoljnog prečnika 32 mm, unutrašnjeg prečnika 16 mm i dužine 125 mm, čija površina sagorevanja ostaje konstantna tokom sagorevanja u standardnom eksperimentalnom motoru (SEM).

Za izradu opitnih modela DRG, kao energetske komponente korišćena su, pored nitroglicerina, tri modaliteta nitroceluloze (NC) koji se razlikuju po sadržaju azota i čije su osnovne karakteristike prikazane u tabeli 1.

Nitroglicerina (NG), bezbojna uljasta tečnost gustine $1,6 \text{ g/cm}^3$, korišćen je kao energetski želatinizator nitroceluloze.

Smeša dinitrotoluena (DNT) i trinitrotoluena (TNT), tačke topljenja oko

Tabela 1
Karakteristike nitroceluloze

Karakteristika	Nitroceluloza		
	NC ₁	NC ₂	NC ₃
Azot u NC (mas. koncentracija, %)	12,05	12,30	12,68
Finoća (cm ³)	90,00	80,00	80,00

50°C, korišćena je kao plastifikator nitroceluloze.

Dietilftalat (DEF) korišćen je, takođe, kao plastifikator nitroceluloze.

Simetrična dimetildifenilurea (centralit I, CI) korišćena je kao stabilizator DRG.

Sastavi referentnih (osnovnih) modela DRG (opitni modeli bez katalizatora brzine sagorevanja) prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2
Sastavi referentnih modela DRG

Komponenta	DB10	DB20	DB30
NC ₁ (mas. koncentracija, %)	58,0	–	–
NC ₂ (mas. koncentracija, %)	–	57,0	–
NC ₃ (mas. koncentracija, %)	–	–	58,0
NG (mas. koncentracija, %)	36,0	36,5	39,0
DNT/TNT (mas. koncentracija, %)	–	5,0	–
DEF (mas. koncentracija, %)	3,0	–	–
CI (mas. koncentracija, %)	3,0	2,5	3,0

Kao katalizatori brzine sagorevanja korišćeni su prvenstveno bakar-oksidi, CuO i olovo-dioksid, PbO₂, u udelima prikazanim u tabeli 3. U pojedinim modeli-

Tabela 3
Maseni udeli katalizatora brzine sagorevanja u opitnim modelima DRG

Oznaka DRG	Maseni udeli katalizatora brzine sagorevanja na 100 delova referentnog sastava					
	C, Vinofil S, PbS	CuO	PbO ₂	DEF	Q(J/g)	
DB10					4186,6	
DB11	4,0					
DB12	4,0	3,6	0,6	1,0		
DB13	4,0	1,0	1,0			
DB14	4,0	4,6	0,6			
DB15	4,0	3,6	0,6			
DB16	4,0	3,6	0,6			
DB20					4560,0	
DB21	4,0	4,6	0,6			
DB22	4,0	1,0	1,0	1,0		
DB23	4,0	3,6	0,6			
DB24	4,0	3,6	0,6			
DB30					4890,0	
DB31	4,0	3,6	0,6			
DB32	4,0	3,6	0,6			
DB33	4,0	1,0	1,0			
DB34	4,0	1,0	1,0	1,0		

ma DRG korišćeni su, takode, i kalcijum-karbonat, $CaCO_3$ (Vinofil S), čađ (C) i bazni olovo-stearat (PbS). Njihov ukupni udeo iznosio je oko 4% masene koncentracije u referentnim sastavima (tabela 3).

Rezultat ispitivanja i diskusija

Razmatrana je uloga katalizatora brzine sagorevanja u procesu sagorevanja dvobaznih raketnih goriva.

Rezultati ispitivanja brzine sagorevanja DRG u SEM-u prikazani su na slikama 1, 2 i 3, na kojima krive predstavljaju eksperimentalne rezultate, a izvedeni matematički modeli zakona brzine sagorevanja, $V = b P^n$, sa odgovarajućim koeficijentima korelacije, r , dati su u tabeli 4. U tabeli 4 prikazani su i toplotni potencijali, Q , izrađenih modela DRG.

Kao mera efikasnosti katalizatora brzine sagorevanja korišćen je koeficijent katalitičke aktivnosti, K_v , odnos brzine sagorevanja raketnog goriva sa bali-

stičkim katalizatorima (katalizovana DRG) i brzine sagorevanja odgovarajućih referentnih modela bez katalizatora (nekatalizovana DRG):

$$K_{v,i} = \frac{V_{k,i}}{V_{o,i}} = \frac{b_{k,i}}{b_{o,i}} P^{n_{k,i} - n_{o,i}}$$

gde je:

$V_{k,i}$ – brzina sagorevanja i-tog modela katalizovanog DRG;

$V_{o,i}$ – brzina sagorevanja i-tog modela nekatalizovanog DRG.

Imajući u vidu ulogu katalizatora brzine sagorevanja (regulisanje nivoa brzine sagorevanja, uz istovremeno smanjenje eksponenta pritiska i temperaturnog koeficijenta), kao mera njihove efikasnosti korišćen je i eksponent pritiska katalizovanih DRG.

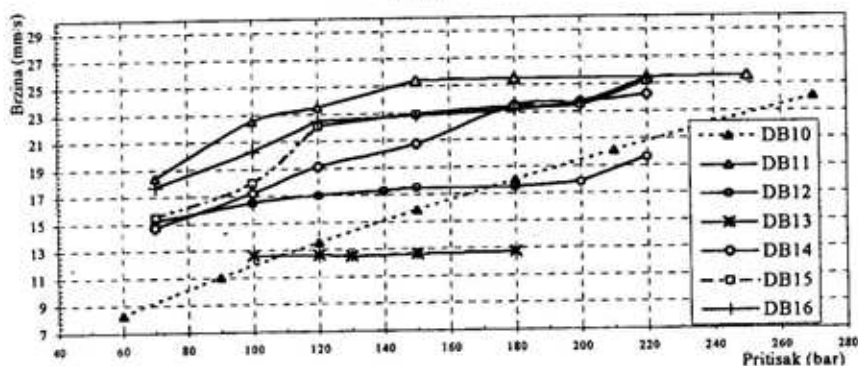
Odredene vrednosti koeficijenata katalitičke aktivnosti date su na slikama 4, 5 i 6.

Parametri zakona sagorevanja i toplotni potencijali DRG

Tabela 4

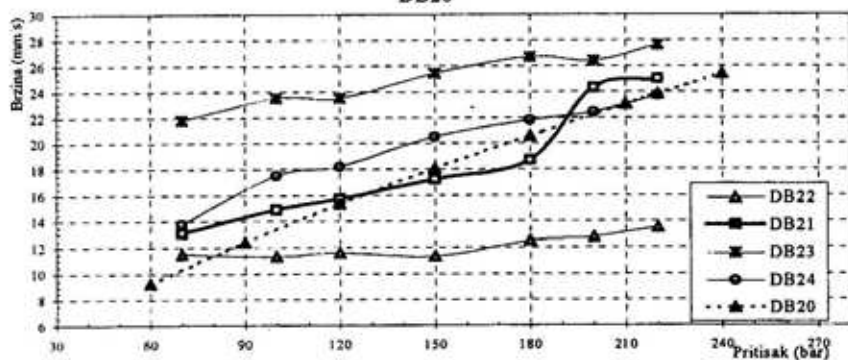
Oznaka DRG	Q(J/g)	V = b P ⁿ			
		b (mm/bars)	n (-)	r (-)	Interval P (bar)
DB10	4186,6	0,46	0,708	1,000	33–300
DB11	3767,4	3,14	0,420	0,985	70–150
		23,47	0,016	0,923	150–250
DB12	3914,5	6,22	0,259	0,996	70–120
		10,45	0,101	0,961	120–200
DB13	4026,9	12,31	0,044	0,963	100–180
DB14	3881,5	2,59	0,413	0,998	70–220
DB15	3842,7	1,07	0,625	0,962	70–120
		12,28	0,123	0,985	120–200
DB16	3809,0	2,75	0,436	0,995	70–120
		14,08	0,123	0,967	120–200
DB20	4560,0	0,47	0,729	1,000	30–300
DB21	3872,6	1,32	0,529	0,950	70–220
DB22	4018,6	11,42	0,012	0,996	70–102
DB23	3914,2	9,78	0,192	0,968	120–220
DB24	3867,9	2,13	0,448	0,990	70–220
DB30	4832,6	0,48	0,748	0,967	100–300
DB31	4102,3	0,82	0,621	0,986	70–220
DB32	4040,1	1,61	0,512	0,996	70–220
DB33	3994,0	1,12	0,571	0,996	70–220
DB34	4269,7	0,75	0,661	0,998	70–220

DB10



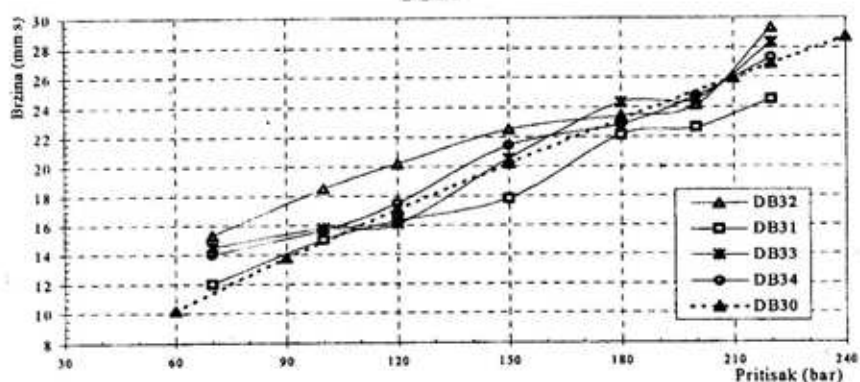
Sl. 1 – Rezultati ispitivanja brzine sagorevanja modela DB11..... DB16

DB20

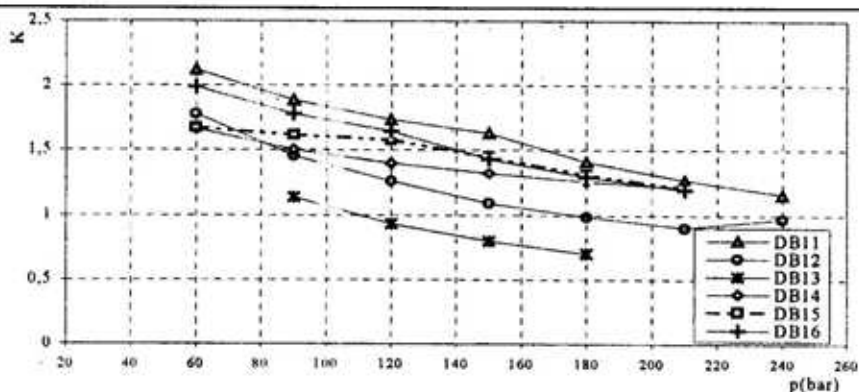


Sl. 2 – Rezultati ispitivanja brzine sagorevanja modela DB21..... DB24

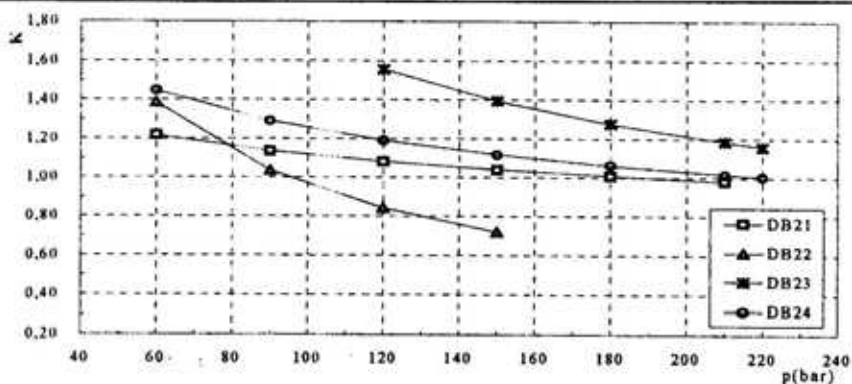
DB30



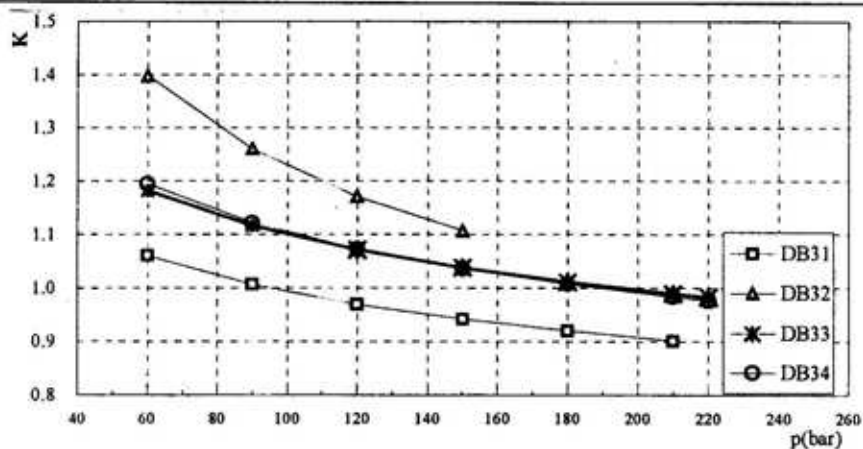
Sl. 3 – Rezultati ispitivanja brzine sagorevanja modela DB31..... DB34



Sl. 4 – Vrednosti koeficijenta katalitičke aktivnosti za DB11..... DB16



Sl. 5 – Vrednosti koeficijenta katalitičke aktivnosti za DB21..... DB24



Sl. 6 – Vrednosti koeficijenta katalitičke aktivnosti za DB31..... DB34

Rezultati ispitivanja katalitičke aktivnosti jedinjenja olova i bakra u reakciji sagorevanja pokazuju da se katalitička efikasnost jedinjenja olova i bakra smanjuje po istom eksponencijalnom tipu zavisnosti sa povećanjem pritiska sagorevanja. To znači da se kataliza reakcije sagorevanja DRG odvija po istom mehanizmu, nezavisno od osobina korišćenih katalizatora brzine sagorevanja i energetskog potencijala goriva. Međutim, intenziteti ove katalize su različiti i zavise i od osobina katalizatora i od energetskog potencijala goriva. Povećanje energetskog potencijala DRG nepovoljno utiče na katalitičku aktivnost organskih jedinjenja, naročito na vrednost eksponenta pritiska.

Organska jedinjenja sa acikličnim nizom C-atoma (olovo-stearat), kao i oksidi olova, efikasniji su u slučajevima niskoenergetskih DRG. Ovakav rezultat uslovljen je različitim energijama raspada jedinjenja. Na primer, olovo-stearat se lakše raspada (na oko 200°C) i zato pokazuje dobru efikasnost kod niskoenergetskih goriva [1, 4].

Pri pritiscima manjim od 120 bara katalitička aktivnost ispitivanih modela je najizraženija, a povećanje brzine sagorevanja iznosi i do 250%. Ova pojava u literaturi je poznata kao područje „super-brzina“ [1, 2, 6].

Zaključak

Katalitička aktivnost jedinjenja olova i bakra u reakciji sagorevanja DRG eksponencijalno se smanjuje sa porastom pritiska sagorevanja DRG. Intenzitet katalize reakcije sagorevanja DRG zavisi od osobina olovnih jedinjenja, od energije goriva, kao i od masenog udela azota u nitrocelulozi.

Povećanje energetskog potencijala DRG i udela azota u nitrocelulozi nepovoljno utiču na katalitičku aktivnost ovih jedinjenja, naročito na vrednost eksponenta pritiska. Analizom eksponenta pritiska u zakonu brzine sagorevanja ispitivanih modela u ovom radu zaključuje se da je veći uticaj masenog udela azota nego toplotnog potencijala DRG.

Olovna jedinjenja sa acikličnim nizom C-atoma i oksidi olova efikasni su kod niskoenergetskih DRG i DRG sa manjim udelom azota u nitrocelulozi. Oksid olova korišćen je u udelu od 0,6 delova na 100 delova osnovnog sastava, što je dovoljna količina za postizanje plato efekta sagorevanja, u kombinaciji sa katalizatorima brzine sagorevanja, kao što su čad i olovo-stearat (bazni). Udeo oksida bakra od 1,0 do 4,6 delova na 100 delova osnovnog sastava služi za podešavanje nivoa brzina sagorevanja.

Većina izrađenih modela DRG interesantna je za praktičnu primenu u proizvodnji realnih pogonskih punjenja za raketne motore.

Literatura:

- [1] Preckel, R. F.: Plateau Ballistics in nitrocelulose Propellants. AIAA Journal, Vol 3. Febr. 1965. pp 346-347.
- [2] Kubota, N.: Determination of plateau burning effect of catalyzed double-base propellants 17 th Symposium on combustion institute. Pittsburgh, Pa. 1979. pp 1435-1441.
- [3] Maslak, P.: Usporedno ispitivanje različitih balističkih modifikatora u dvobaznim barutima, Magistarski rad, Beograd, 1990.
- [4] Kubota, N.: Role of additives in Combustion waves and effects on stable combustion limit of double-base propellants. Propellants and Explosives, Lab. 3. 1978. pp 163-168.
- [5] Kenet, K. K.: Fundamentals of Solid-propellant Combustion Published by the American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc. 1633 Broadway, New York, N. Y. 10019. 1984.
- [6] Fifer, R. A.; Lannon, J. A.: Effect of pressure and some lead salts on the Chemistry of solid propellant Combustion Combust. Flame. 24. 369-380, 1981.
- [7] Kubota, N. and others: The mechanism of Super-rate Burning of Catalysed Double-base Propellants, AIAA, p. 74-124. Jan. 1974.
- [8] Maslak, P.: TI-636. Novi sastavi dvobaznih raketnih baruta, VTI, Beograd, 1984.
- [9] Maslak, P.; Tot, L.: Ispitivanje uticaja srednjeg masenog udela azota u nitrocelulozi i veličine čestica modifikatora na brzine sagorevanja dvobaznih raketnih goriva, Vojnotehnički glasnik 1/2002 (28-35).