

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ИСХОДНЫХ СМЕСЕЙ НА ГОРЕНИЕ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ АЗИДА НАТРИЯ

В. В. Алёшин, Е. А. Иванова, Ю. М. Михайлов

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, vva@icp.ac.ru

Установлено, что горение смесей азидов натрия с оксидом алюминия и дихроматом калия на нижнем пределе по содержанию дихромата происходит в хаотичном автоколебательном режиме. Модификация структуры исходной смеси за счет увеличения размеров частиц дихромата от  $40 \div 60$  до  $250 \div 500$  мкм привела к значительной стабилизации параметров ее горения. В результате снижения энергоемкости составов на основе азидов натрия удалось значительно уменьшить количество посторонних примесей и аэрозолей в генерируемом азоте. В рамках эстафетной модели горения гетерогенных систем показано, что в данных условиях скорость горения таких составов определяется временем нагрева до температуры зажигания частиц дихромата калия от соседних горящих частиц.

Ключевые слова: азид натрия, азот, горение, структура.

### ВВЕДЕНИЕ

Высокие температуры и скорости горения известных пиротехнических составов на основе азидов натрия для генерации азота часто приводят к загрязнению выделяющегося газа посторонними примесями [1]. Чтобы такие пиротехнические составы были способны выделять более чистый азот, необходимо снижение их энергоемкости за счет балластирования инертными добавками или путем подбора менее активных окислителей азидов натрия.

Ранее было обнаружено, что азид натрия способен экзотермически реагировать в режиме горения с оксидом алюминия в присутствии диоксида кремния. Минимальная температура горения таких смесей составила  $820 \div 870$  К, скорость —  $1.3 \div 1.7$  мм/с [2]. Дальнейшее уменьшение энергоемкости этих составов вело сначала к росту колебаний температуры и скорости распространения реакционной зоны, а затем и к срыву горения.

Исходя из существующих представлений о процессе горения как самораспространяющейся волне экзотермических химических превращений, мы допустили, что возникновение колебаний скорости и температуры горения можно подавить за счет изменения внутренней макроструктуры исходного образца. Предполагалось, что введение в объем исходного образца различных искусственных препятствий, иска-

жающих частотные характеристики этой волны, будет препятствовать наращиванию амплитуды колебаний. Целью данной работы был поиск новых путей снижения энергоемкости и параметров горения составов на основе азидов натрия за счет модификации их внутренней макроструктуры.

### ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основная часть применяемых соединений и методов исследования описана в работе [2]. Использовали дихромат калия марки «чда». После размолва его просеивали и отбирали фракцию необходимой дисперсности. Образцы исследуемых смесей с различной внутренней макроструктурой изготавливали путем попеременной засыпки в пресс-форму горизонтального прессования двух различных составов в поперечном или осевом направлении. Спрессованные образцы в виде цилиндрических блоков диаметром 15 мм, высотой 75 мм и плотностью  $\approx 1.6$  г/см<sup>3</sup> помещали в герметичное устройство для сжигания, цилиндрический корпус которого был изготовлен из кварцевого стекла.

Горение инициировали подачей теплового импульса от спирали накаливания на торец блока. Температуру в зоне реакции измеряли хромель-алюмелевой термопарой диаметром 180 мкм, помещенной в углубление на нижнем торце блока. Текущий объем выделяющегося при горении газа измеряли модифицированным газовым счетчиком ГСБ-400 с выво-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-33133а).

дом электрического сигнала. Сигналы от термопары и газового счетчика после оцифровки на АЦП L-780 ЗАО «L-Card» записывались и обрабатывались на компьютере с помощью программного осциллографа Power-Graph 3.3.1 (ООО «Интероптика-С»). Время горения измеряли между моментами начала и конца выделения газа. Текущую скорость выделения газа определяли путем обработки кривой текущего объема выделившегося газа. Точность измерения температуры составляла  $\pm 5$  К, объема газа —  $\pm 50$  мл, времени —  $\pm 0.1$  с.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работ предполагалось в составах исходных образцов чередовать слои с заметно различающейся энергетикой с целью искажения пространственной формы волны горения. На основании результатов, описанных в работе [2], в качестве подходящей модели выбрана система на основе смеси азида натрия с оксидом алюминия и малым количеством дихромата калия. Двойные смеси азида натрия с оксидом алюминия неспособны гореть в режиме самоподдерживающегося распространения. Вместе с тем, значительно более энергичная реакция азидов с дихроматом калия играет в данных условиях роль стимулятора дальнейшего взаимодействия азидов натрия с оксидом алюминия.

Таблица 1  
Состав исследуемых смесей азидов натрия с оксидом алюминия и дихроматом калия

Номер смеси	Азид натрия, %	Оксид алюминия, %	Дихромат калия, %
1	70.0	25.0	5.0 (40 ÷ 60)*
2	70.0	23.0	7.0 (40 ÷ 60)
3	70.0	28.5	1.5 (250 ÷ 500)

Примечание. \*В скобках указан размер частиц дихромата калия, мкм.

На первой стадии работы был определен нижний предел горения данной системы по содержанию дихромата калия. Оказалось, что такие смеси способны гореть при содержании дихромата не менее 5 % (табл. 1, смесь № 1). Как и предполагалось, горение этого состава происходит со значительными колебаниями скорости и температуры (табл. 2; рис. 1, кривая 1). Затем было изучено горение образцов с поперечным попеременным расположением менее энергоемкого состава № 1 и более энергоемкого состава № 2 (см. табл. 2). Горение таких образцов проверялось при толщине отдельных слоев 5, 10 и 15 мм. Во всех случаях наблюдались еще большие хаотизация и непредсказуемость горения, чем при горении

Таблица 2  
Состав опытных образцов и параметры их горения

Номер образца	Структура, состав	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T$ , К	$u$ , мм/с
1	Смесь № 1	1.48	1000 ÷ 1120	1.5 ÷ 1.9
2	50 % смеси № 1, 50 % смеси № 2, поперечное расположение слоев	1.55	930 ÷ 1090	0.6 ÷ 2.1
3	50 % смеси № 1, 50 % смеси № 2, продольное расположение слоев	1.54	1050 ÷ 1090	1.8 ÷ 1.9
4	Смесь № 3	1.45	910 ÷ 930	0.5 ÷ 0.6

Примечание.  $\rho$  — плотность состава,  $T$  — температура горения,  $u$  — скорость горения.

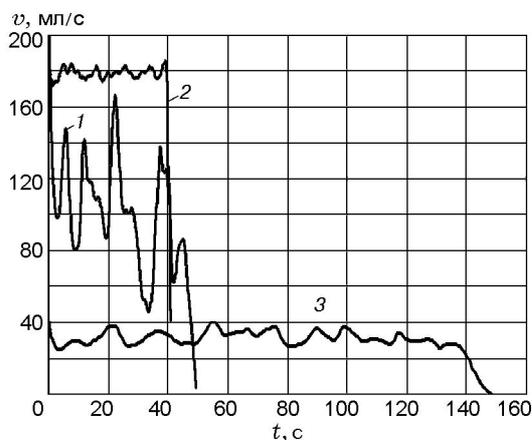


Рис. 1. Зависимость скорости выделения азота ( $v$ ) от времени при горении состава № 1 (кривая 1), № 3 (кривая 2), № 4 (кривая 3)

исходного состава № 1. По-видимому, поперечное расположение слоев вызывает наложение автоколебаний скорости горения состава № 1 и искусственных колебаний, обусловленных словым расположением разных смесей, что ведет к росту хаотичности и непредсказуемости процесса горения таких образцов [3].

Образцы с продольным расположением слоев изготавливались так, чтобы масса центрального слоя из состава № 2 была равна суммарной массе двух боковых слоев из состава № 1 (см. табл. 2). Горение таких смесей происходило в стационарном устойчивом режиме, однако скорость горения всего образца определялась высокой скоростью горения более энергоемкого состава № 2 (рис. 1, кривая 2).

Отрицательные результаты, полученные на первом этапе работ, заставили искать другие пути модификации внутренней структуры образцов изучаемой системы.

Известно, что во многих случаях увеличение размеров частиц компонентов в гетерогенных системах приводит к снижению средней скорости горения [4]. Однако при этом не изучалось влияние дисперсности компонентов на устойчивость горения таких систем. Отмечалось только, что увеличение размеров частиц выше определенного предела ведет к нарушению стабильности процесса горения. Тем не менее, многие пиротехнические составы для генерации чистого кислорода способны гореть очень медленно, со скоростью  $\approx 0.1 \div 0.2$  мм/с [5]. Обычно они состоят из перхлоратов или хлоратов металлов, некоторых добавок и малого количества металлического магния или

железа, резко отличающегося по размерам частиц и энергоемкости от других компонентов газогенерирующей смеси. Мы предположили, что именно мощные вспышки, сопровождающие окисление частиц металла в реакционной зоне таких составов, способствуют искажению формы волны горения и, таким образом, стабилизируют процесс горения, что, в свою очередь, позволяет использовать составы с малой энергоемкостью.

Для проверки этого предположения была изготовлена смесь № 1, в которой размер частиц дихромата калия составлял  $250 \div 500$  мкм. Оказалось, что в отличие от состава, содержащего мелкие частицы дихромата, смесь № 1 горит гораздо равномернее, со средней скоростью  $\approx 1.6$  мм/с. Такое резкое повышение устойчивости процесса горения привело к снижению нижнего концентрационного предела горения по дихромату калия до 1.3 %. Горение этой смеси также сопровождалось значительными колебаниями скорости и температуры, однако незначительное увеличение содержания дихромата, всего до 1.5 %, стабилизирует процесс, и выделение газа при этом происходит относительно равномерно (рис. 1, кривая 3). Средняя линейная скорость горения такого состава составляла 0.51 мм/с, а температура в зоне реакции — около 920 К (см. табл. 2).

Достигнутый эффект, в свою очередь, привел к такому резкому снижению содержания аэрозолей в выделяющемся азоте, что появилась возможность непосредственно видеть сам процесс горения составов на основе азидов натрия. Неоднократные наблюдения за чередой ярких вспышек, распространяющихся по фронту горения поперек образца, привели нас к выводу, что в таких системах распространение горения происходит за счет эстафетного поджога одной частицы дихромата калия другой частицей, при этом частицы в исходной смеси распределены хаотично. Такой механизм продвижения фронта горения наиболее адекватно описывается с помощью теории перколяции [6, 7].

Известно, что в хаотичных смесях перколяционный кластер, соединяющий границы трехмерной системы, может образовываться только при объемном содержании активных частиц более 16 % [8]. В нашем случае полное сгорание образца происходило при объемном содержании дихромата всего 1.3  $\div$  1.5 %. По-

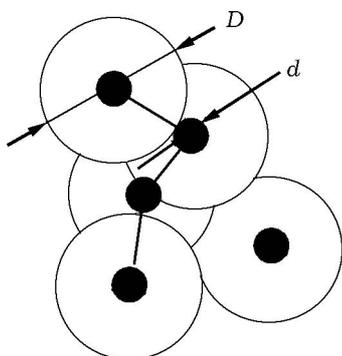


Рис. 2. Схема эстафетного распространения процесса горения через перколяционный кластер из зон теплового влияния активных частиц

видимому, такое различие можно объяснить тем, что процесс горения может распространяться не через непосредственные контакты активных частиц, а через контакты более обширных зон их теплового воздействия (рис. 2) [9]. Например, если диаметр зоны теплового воздействия активной частицы ( $D$ ) всего в два раза больше размера самой частицы ( $d$ ), то для обеспечения существования перколяционного кластера критическое объемное содержание этих частиц может быть в восемь раз меньше, т. е. всего 2 %.

Зона интенсивного горения, формируемая вокруг частиц дихромата калия, медленно прогревает окружающий ее менее энергоемкий состав. Этот состав за счет потока тепла от зоны интенсивного горения прогорает до встречи с другой ближайшей частицей дихромата и опять-таки медленно прогревает ее. Лишь после достижения температуры начала быстрой реакции с азидом натрия и некоторого индукционного периода соседняя частица дихромата загорается и быстро сгорает. Чтобы процесс горения мог распространяться, в зону теплового воздействия вокруг горящей частицы (см. рис. 2) обязательно должна попасть хотя бы одна соседняя с ней активная частица дихромата. Понятно, что размер этой зоны определяется теплофизическими параметрами исходной смеси и температурой зажигания частиц дихромата калия в данных условиях.

С увеличением размера активных частиц уменьшается их объемное содержание в смеси и возрастает расстояние между ними, что, в свою очередь, приводит к увеличению длительности прогрева соседних частиц дихро-

мата до температуры их зажигания. Следует учесть также, что распространение волны горения в данном случае происходит не послойно и прямолинейно, а хаотично, с большой долей поперечной составляющей. Именно эти эффекты позволили за счет стабилизации процесса горения снизить общую энергетику системы и уменьшить, таким образом, температуру и среднюю линейную скорость распространения фронта горения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что стабильность параметров процесса горения малоэнергоемких смесей азидов натрия с оксидом алюминия и дихроматом калия зависит от макроскопической структуры опытных образцов.

Экспериментально установлено, что в системе «азид натрия — оксид алюминия — дихромат калия» нижний предел горения по содержанию дихромата (5 %,  $40 \div 60$  мкм) может быть снижен до 1.3 % за счет увеличения размера его частиц до  $250 \div 500$  мкм.

В рамках эстафетной модели горения гетерогенных систем и основных выводов теории перколяции дано объяснение наблюдаемым эффектам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алёшин В. В., Широкова Г. Н. Пиротехнические составы для получения азота на основе азидов // Хим. физика. 1999. Т. 18, № 2. С. 71–79.
2. Алёшин В. В., Михайлов Ю. М. Термическое взаимодействие азидов натрия с оксидом алюминия и кремния в режиме горения // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43, № 1. С. 40–44.
3. Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г. Нестационарные режимы горения безгазовых конденсированных веществ, периодически разбавленных инертными добавками // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 6. С. 93–98.
4. Кондрашков Ю. А., Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Зависимость скорости горения смесевых систем от дисперсности компонентов при различном соотношении между горючим и окислителем // Физика горения и взрыва. 1967. Т. 3, № 3. С. 339–343.
5. Шидловский А. А. Получение полезных газообразных веществ // Материалы конференции «Процессы горения в химической технологии и металлургии» / Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 82.

6. **Рогачев А. С., Мержанов А. Г.** К теории эстафетного распространения волны горения в гетерогенных системах // Докл. РАН. 1999. Т. 365, № 6. С. 788–791.
7. **Алешин В. В., Пивкина А. Н., Фролов Ю. В.** Динамика распространения процесса горения в гетерогенных конденсированных смесях: Компьютерное моделирование // Хим. физика. 2002. Т. 14, № 11. С. 106–109.
8. **Scher H., Zallen R.** Critical density in percolation processes // J. Chem. Phys. 1970. V. 53, N 12. P. 3759–3761.
9. **Гринчук П. С., Рабинович О. С.** Перколяционный фазовый переход при горении гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 4. С. 41–53.

*Поступила в редакцию 11/І 2007 г.,  
в окончательном варианте — 19/V 2008 г.*

---