

УДК 536.46

МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ ГЕКСОГЕНА И ОКТОГЕНА И ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРЕНИЯ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

В. А. Струнин, Л. И. Николаева

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

Моделирование горения циклических нитраминов (ЦНА) показало, что их горение протекает по одинаковому механизму с совместным влиянием процессов в конденсированной и газовой зонах. Для чистых веществ изменение характеристик горения возможно только при низких давлениях с помощью катализаторов, действующих в конденсированной фазе, при высоких давлениях эта проблема трудноразрешима. Рассмотрено горение двойных составов (ЦНА + горючее (Г), ЦНА + перхлорат аммония (ПХА)) и тройных (ПХА + ЦНА + Г). Показано, что механизм горения и регулирование его характеристик определяются химическим взаимодействием и теплообменом между реагентами, которые зависят от характерного размера частиц в системе.

Ключевые слова: твердое ракетное топливо, гексоген, октоген, моделирование, механизм горения, регулирование характеристик горения.

ВВЕДЕНИЕ

Гексоген и октоген являются важными компонентами разнообразных по своему назначению энергетических систем. К настоящему времени существует большое число публикаций по моделированию горения и экспериментальному исследованию закономерностей горения и структуры фронта циклических нитраминов (ЦНА), которые рассмотрены в обзорной работе [1] и в нашей статье по горению октогена [2]. Из числа последних публикаций по этой теме следует упомянуть работы [3–6], в которых представлены результаты изучения структуры пламени гексогена и октогена и их смесей с горючими. Несмотря на это механизм горения ЦНА, так же как и возможные способы воздействия на характеристики горения самих веществ и композиций на их основе, не изучены достаточно полно.

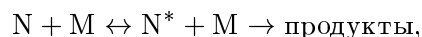
МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ЦНА

Кинетика

К настоящему времени повсеместно принята следующая концепция процессов в конденсированной фазе рассматриваемых в данной работе соединений — это термическое разложение и испарение исходного вещества. Кинетика

разложения гексогена и октогена подробно изучена в твердом, жидком состояниях и в растворах, имеются достаточно достоверные данные о температурной зависимости упругости паров этих веществ.

Что касается процессов в газовой зоне горения, то здесь протекает множество химических реакций. Первоочередной задачей мы считаем выявление в этой зоне лимитирующей стадии в цепочке сложных превращений и определение роли вторичных реакций. Начальной стадией мономолекулярной реакции газообразного вещества, как известно, является бимолекулярная обратимая активация. Затем происходит собственно распад по схеме



где N — исходная молекула ЦНМ, N^* — ее активированное состояние, M — нейтральная молекула.

В работах, где исследовались профили температуры и концентраций продуктов в газовой фазе, установлено существование широких реакционных зон. Это позволило усомниться в справедливости классической теории горения, в основе которой лежит концепция об узкой зоне горения, определяемой соотношением между энергией активации ведущей реакции и температурой горения E/RT_g . По нашему мнению, данное принципиальное положение об узости фронта, обеспечивающее стационарное распространение фронта горения, сохраняется. Веду-

щая стадия является своего рода локомотивом, тянущим за собой остальные вторичные реакции, которые или быстро протекают в зоне прогрева, или частично попадают в реакционную зону ведущей реакции и вносят определенный вклад своим теплом в температуру этой зоны, а если они происходят медленно в зоне догорания, то не влияют на температуру ведущей стадии.

Температура в зонах

Температура поверхности горения конденсированного вещества разной степени летучести в модели Беляева — Зельдовича предполагалась близкой к температуре кипения при заданном давлении. Нами проведено [7] уточнение этой важной характеристики путем рассмотрения баланса тепла, в котором учитывались тепловые эффекты разложения и испарения вещества и теплоприход из газовой зоны, а также баланса массы газообразных продуктов разложения и испарения на поверхности. Исходя из этого, можно однозначно определять из уравнений температуру поверхности горения и доли разложившегося и испарившегося вещества. Были установлены следующие закономерности: при повышении давления температура поверхности горения растет, доля испарения уменьшается и соответственно доля разложения увеличивается. Однако, если при этом поток тепла из газа растет, это приводит к противоположному эффекту, а именно к усилению испарения и ослаблению разложения в конденсированной фазе. Таким образом, здесь действует принцип обратной связи, известный в литературе как принцип Ле Шателье, согласно которому всякое внешнее воздействие на равновесную систему вызывает противодействие, ослабляющее его. Благодаря этому, температура поверхности горения хотя и является при данном внешнем давлении переменной величиной, относительно стабильна при изменении исходных параметров процессов.

Температура во фронте горения в классической теории горения газов Зельдовича, созданной для простых одностадийных реакций, полагалась близкой к максимальной. Однако для сложных реакций, например последовательных или конкурирующих, возможны режимы с различными температурами в зоне горения в зависимости от соотношения кинетических и термодинамических параметров реакций [8, 9]. Еще большие трудности возникают

при определении температуры газофазной реакционной зоны горения конденсированных систем по двухзонному механизму — в конденсированной и газовой фазах. В этом случае, по-видимому, значение имеет не максимальная температура горения, а температура на том участке фронта, откуда поступает тепловой поток к поверхности горения. Можно предположить, что в этом месте градиент температуры и скорость ведущей реакции достигают максимальных значений. В последнее время появились работы, в которых при моделировании горения учитываются сотни элементарных химических реакций и благодаря широким возможностям компьютерной техники рассчитываются температурная и концентрационная структуры фронта, однако эти данные не позволяют выделить ведущую стадию горения в газе.

Изучение сложных структур во фронте горения, например, с помощью масс-спектрометрии или термопар не позволяют надежно рассчитать соответствующие градиенты этих характеристик около поверхности горения, особенно при повышенных давлениях, а именно они являются главными параметрами для нахождения балансов тепла и концентраций реагентов, поскольку размеры пробоотборников и термопар становятся сравнимы с шириной реакционных зон. Все это приводит к тому, что такие исследования дают недостаточно достоверную информацию о механизме горения, в частности о лидирующей зоне и относительной роли реакций в конденсированной и газовой зонах.

Мы предлагаем следующий приближенный способ оценки температуры в зоне ведущей реакции в газовой фазе. Температура находится суммированием теплового эффекта превращения продуктов в конденсированной фазе и «темной зоне» и тепловыделения в самой зоне, при этом вклад каждой элементарной реакции определяется ее тепловым эффектом и отношением скоростей ведущей и вторичной реакций. Это позволяет установить, попадает ли в ведущую зону каждая конкретная стадия и в какой степени она влияет на температуру в зоне.

Уравнения

Формулы для скоростей горения получены приближенным методом Зельдовича — Франк-Каменецкого [10].

Скорость горения в конденсированной фазе:

$$m_c^2 = \frac{2\lambda_c \rho (RT_s^2/E_c) A_c \exp(-E_c/RT_s)}{(1-n_v)[2c(T_s-T_0) - Q_c(1-n_v) + Q_v n_v]} \quad (1)$$

Скорость горения в газовой фазе рассчитывали с использованием двухстадийного механизма мономолекулярной реакции. В упрощенном варианте, когда пренебрегали скоростью обратной реакции на первой стадии, рассматривались предельные случаи, в которых ведущей реакцией может быть каждая из двух прямых последовательных стадий.

Скорость горения в случае бимолекулярной активации в качестве ведущего процесса:

$$m_{gb}^2 = \left[2\lambda_g (Q_c + Q_g) \frac{M_g p}{R_a T_g} \frac{p_v}{R_a T_g} \frac{RT_g^2}{E_{gb}} \times \right. \\ \left. \times A_{gb} \exp\left(-\frac{E_{gb}}{RT_g}\right) \right] \times \\ \times [c(T_g - T_0) - Q(1-n_v) + Q_v n_v]^{-2}. \quad (2)$$

Скорость горения в случае распада по первому порядку:

$$m_{gm}^2 = \left[2\lambda_g (Q_c + Q_g) \frac{M_v p_v}{R_a T_g} \frac{RT_g^2}{E_{gm}} \times \right. \\ \left. \times A_{gm} \exp\left(-\frac{E_{gm}}{RT_g}\right) \right] \times \\ \times [c(T_g - T_0) - Q_c(1-n_v) + Q_v n_v]^{-2}. \quad (3)$$

В стационарном режиме $m = m_c = m_g$.
Тепловой баланс на поверхности горения:

$$c(T_s - T_0) = Q_c(1-n_v) - Q_v n_v - Q_{ml} + \delta Q_f. \quad (4)$$

Доля испарения:

$$n_v = \frac{Q_c - Q_{ml} + \delta Q_f - c(T_s - T_0)}{Q_c + Q_v}. \quad (5)$$

Тепловой эффект в конденсированной фазе:

$$\delta Q_c = Q_c(1-n_v) - Q_v n_v - Q_{ml}. \quad (6)$$

Теплоприход из газовой фазы:

$$\delta Q_g = c(T_s - T_0) - \delta Q_c. \quad (7)$$

Относительные доли этих величин:

$$q_c = \frac{\delta Q_c}{c(T_s - T_0)}, \quad q_g = \frac{\delta Q_g}{c(T_s - T_0)}.$$

Массовый баланс на поверхности горения:

$$p = \left(1 + z \frac{1-n_v}{n_v}\right) p_v. \quad (8)$$

Отсюда получена доля испарения

$$n_v = \frac{z}{z - 1 + (p/p_v)}. \quad (9)$$

где $p_v = A_v \exp(-E_v/RT_s)$.

Ширина зоны отхода пламени от поверхности горения:

$$x_f = \frac{\lambda_g}{cm} \ln \frac{Q_c + Q_g}{Q_c + Q_g - c(T_g - T_0)}. \quad (10)$$

Температура газовой реакционной зоны:

$$T_g = T_0 + \frac{Q}{c} + \sum \frac{Q_i w_i}{c}, \quad (11)$$

где $w_i = \frac{W_i}{W_i + W}$ — кинетический вклад побочной (вторичной) реакции, $W = kP^n \times \exp(-E/RT_g)$ — скорость лидирующей (ведущей) реакции, $W_i = k_i P^m \exp(-E_i/RT_g)$ — скорость побочной реакции. В выражениях для скоростей реакций нами не учитываются относительные концентрации компонентов, которые предполагаются слабо меняющимися по сравнению с изменением температуры.

Коэффициенты зависимости скорости горения от давления и начальной температуры:

$$\nu = \frac{\ln(m_{i+1}/m_i)}{\ln(p_{i+1}/p_i)}, \quad (12)$$

$$\nu = \frac{\ln(m_{i+1}/m_i)}{T_{02} - T_{01}}. \quad (13)$$

В работе используются следующие обозначения: m — массовая скорость горения, г/(см²·с), u — линейная скорость горения, мм/с, p — давление, атм, T — температура, К, n_v — глубина испарения, x_f — ширина отхода пламени, см, Q — тепловой эффект, кал/г, c — удельная теплоемкость,

Таблица 1

Реакции во фронте горения гексогена по данным [12, 14]

№ п/п	Реакция	A , л/(моль·с)	E , кал/моль	Q , кал/г	γ , %
1	ГК + М = ГKR + NO ₂ + М	$2 \cdot 10^{16}$	45 000	—	—
2	2HNO = H ₂ O + N ₂ O	$1.5 \cdot 10^9$	0	1 388	1.4
3	HNO + CO = CO ₂ + NH	$5 \cdot 10^8$	7 000	182	0.4
4	NH ₂ + NO = H ₂ O + N ₂	$5 \cdot 10^8$	0	2 626	0.9
5	HCN + CN = C ₂ N ₂ + H	$1.5 \cdot 10^{11}$	0	170	12.3
6	N ₂ O + H = N ₂ + OH	$5 \cdot 10^{10}$	13 000	1 354	2.0
7	NO + NH = N ₂ + OH	10^{10}	0	2 071	13.4
8	NH ₂ + OH = H ₂ O + NH	$5 \cdot 10^9$	13 000	836	2.0
9	HNCO + H = NH ₂ + CO	10^{12}	0	334	64.0
10	OH + H ₂ = H ₂ O + H	$2.3 \cdot 10^{10}$	5 100	826	3.6

* $\gamma = Q_i/[1 + (k_1/k_i)]$ — тепловой вклад реакции.

кал/(г·К), λ — коэффициент теплопроводности, кал/(см·с·К), ρ — плотность конденсированного вещества, г/см³, z — отношение молекулярной массы исходного вещества M_v и средней молекулярной массы продуктов разложения M_g , E — энергия активации, кал/моль, A_c — предэкспонент реакции в конденсированной фазе, с⁻¹, A_{gm} — предэкспонент мономолекулярной реакции в газовой фазе, с⁻¹, A_{gb} — предэкспонент бимолекулярной реакции в газовой фазе, см³/(моль·с), R — газовая постоянная, кал/(К·моль), R_a — газовая постоянная, атм·см³/(К·моль), ν — коэффициент давления, β — температурный коэффициент, К⁻¹. Индексы: c — конденсированная фаза, g — газовая фаза, s — поверхность горения, f — пламя, v — испарение, ml — плавление.

Алгоритм расчета: приравнивая выражения (1) и (2) или (1) и (3), а также (5) и (9), рассчитываем T_s и далее находим остальные характеристики горения.

ГОРЕНИЕ ГЕКСОГЕНА

Кинетика реакций

Для разложения гексогена (ГК) в конденсированном состоянии использованы данные [11], относящиеся к растворам вещества в динитробензоле:

$$k = 2 \cdot 10^{14} \exp(-39\,700/RT) \quad [c^{-1}].$$

В качестве лидирующих процессов в газовой фазе выбраны следующие реакции: бимолекулярная активация [12]



$$k = 2 \cdot 10^{16} \exp(-45\,000) \text{ [л/(моль·с)]},$$

мономолекулярный распад [13]



$$k = 3.2 \cdot 10^{13} \exp(-35\,000) [c^{-1}].$$

В кинетическую схему реакций во фронте горения включают десятки и сотни элементарных стадий. В результате проведенных в работе [14] расчетов профилей температур и концентраций реагентов с учетом всех реакций (полный механизм) и только наиболее важных реакций (4 упрощенных механизма) было показано, что некоторые упрощенные механизмы отличаются от полных незначительно и, следовательно, адекватно воспроизводят распределение параметров в газовой зоне. Для расчетов характеристик горения нами взята за основу одна из упрощенных кинетических схем (№ 2), включающая 9 побочных реакций. В табл. 1 приведены кинетические характеристики и термодинамические параметры этих реакций.

Таблица 2

Характеристики горения гексогена

p , атм	T_s , К		n_v	q_g	x_f , мм	m , г/(см ² ·с)		ν		β , 10 ⁻³ К ⁻¹	
	расчет	эксперимент [15]				расчет	расчет	расчет	эксперимент [15]	расчет	эксперимент [16]
1	589	590	0.27	—	—	0.02	0.06	0.85	—	3.63	—
20	672	690	0.48	0.43	6.7	0.20	0.68	0.97	0.82	2.52	1 ÷ 2
90	745	760	0.61	0.84	1.3	0.89	3.0	1.00	≈1	2.64	

Расчеты характеристик горения

Результаты расчета температур в зоне лидирующей газофазной реакции с использованием формулы (11) следующие. Для бимолекулярной активации все реакции (лидирующая и побочные, дающие тепло в зоне) второго порядка, поэтому температура горения не меняется с давлением и составляет 2071 К, в случае мономолекулярного распада температура в ведущей зоне растет с 1051 до 1241 К в диапазоне давлений 1 ÷ 160 атм. Расчеты скоростей горения показали, что на первой стадии они примерно на порядок меньше расчетных скоростей во второй стадии. Отсюда следует, что лимитирующим процессом в цепи этих двух последовательных реакций является первая стадия. Кроме того, расчетные значения коэффициентов ν и β лучше соответствуют эксперименту в первом случае.

В табл. 2 приведены характеристики фронта горения гексогена, рассчитанные в предположении бимолекулярной активации в качестве лидирующего процесса в газовой зоне. Для сравнения в таблицу включены данные экспериментов [1, 15, 16]. На рис. 1–4 показаны зависимости характеристик горения от давления. На всех рисунках наблюдается относительно сильное изменение характеристик в области $p \lesssim 20$ атм, затем следует их более медленное изменение, что свидетельствует о смене механизма — от более сильной роли процессов в конденсированной зоне к ведущей роли газофазных реакций.

Анализ возможностей регулирования характеристик горения

Было рассчитано влияние изменения кинетических и тепловых параметров реакций в обеих зонах горения на характеристики горения. Увеличение предэкспонента ведущих реакций в конденсированной (A_c) и газовой фазах

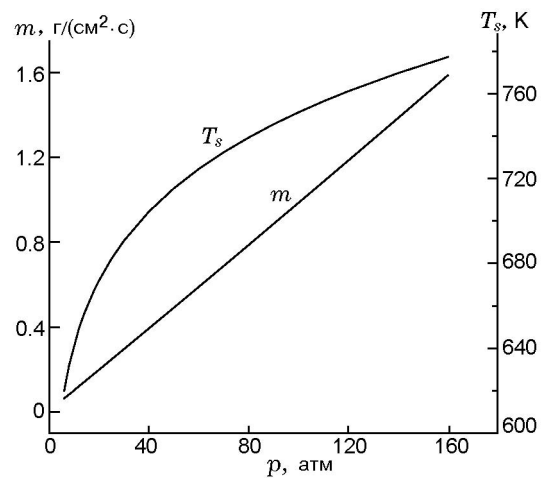


Рис. 1. Зависимость скорости горения и температуры поверхности горения гексогена от давления

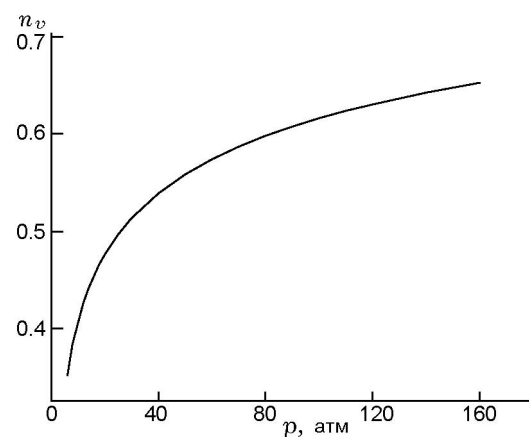


Рис. 2. Зависимость доли испарения гексогена от давления

(A_g) в два раза приводит к увеличению скорости горения, при этом относительный прирост скорости за счет A_c наибольший в области низких давлений ($\approx 15\%$), а затем он падает с уве-

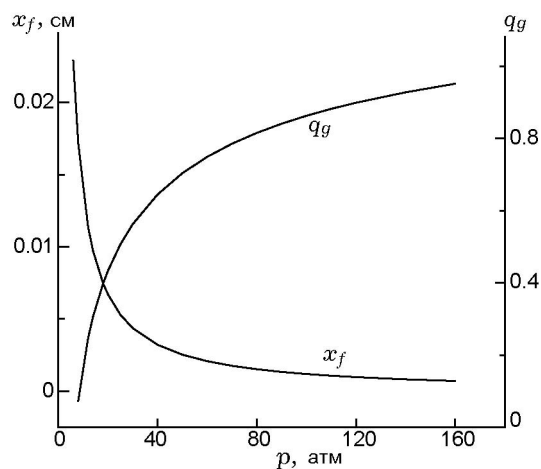


Рис. 3. Зависимость ширины зоны отхода пламени и теплоприхода от давления

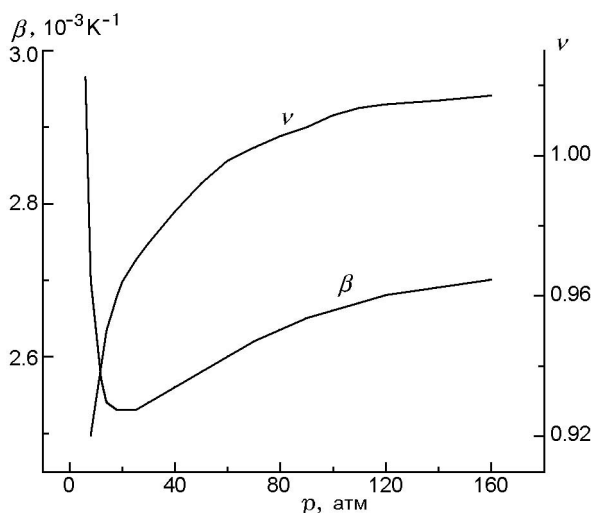


Рис. 4. Зависимость коэффициента давления ν и температурного коэффициента β от давления

лением давления, в то время как прирост скорости за счет A_g повышается по мере роста давления с ≈ 35 до 50 %. Увеличение предэкспонента в конденсированной фазе эффективно снижает показатель в законе скорости горения ν при низких давлениях (до 15 %), но при увеличении давления эффективность становится существенно меньше. Изменение кинетики в газовой фазе слабо влияет на коэффициент ν , прирост которого уменьшается с ≈ 5 % почти до нуля при повышении давления. Увеличение тепловых эффектов приводит к возрастанию прироста скорости горения и снижению прироста показателя ν при увеличении давле-

ния.

Таким образом, в принципе можно изменять баллистические свойства чистого гексогена за счет кинетики и термодинамики, однако в реальности здесь возникают определенные трудности, обсуждение которых проведено ниже.

ГОРЕНИЕ ОКТОГЕНА

Моделирование механизма горения октогена выполнено нами в работе [2]. Закономерности его горения совпадают в основных чертах с горением гексогена, а именно: в обоих случаях по мере повышения давления происходит увеличение теплоприхода из газовой зоны в конденсированную и усиление роли газофазных реакций, что проявляется в ослаблении зависимости скорости горения и других параметров от давления при $p \gtrsim 20$ атм. Следует отметить, что по сравнению с гексогеном расчет характеристик горения октогена осуществлен менее корректно из-за отсутствия некоторых важных исходных параметров. В частности, в литературе нет данных по кинетике бимолекулярной активации октогена и их пришлось брать по аналогии с другими соединениями. Кроме того, эффективная температура в ведущей газовой зоне не рассчитывалась независимым образом на основе комплекса элементарных химических стадий, происходящих во фронте горения, как это было сделано в случае гексогена, а оценивалась из экспериментальных данных. Тем не менее в обоих случаях получено хорошее или удовлетворительное согласие расчетов с экспериментом, и, таким образом, в качественном отношении механизм и закономерности горения этих веществ можно считать одинаковыми.

ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРЕНИЯ ЦНА

Первичной стадией разложения рассматриваемых веществ в жидкой фазе, согласно общепринятой концепции, является разрыв связи N—NO₂. Затем в результате многочисленных вторичных реакций образуются продукты, среди которых основные CH₂O, N₂O, HCN, NH₃ и органические соединения. Часть из них ускоряет разложение по механизму окислительно-восстановительного или кислотно-основного катализа, однако в виду слабой активности и малой концентрации ката-

Таблица 3
Скорости горения составов с октогеном и горючим

Состав, %			u , мм/с, при p , атм				
октоген	горючее	ДЭФ (свыше 100 %)	20	40	60	80	100
92	8	—	1.5	2.6	3.9	5.3	6.8
92	8	1	1.7	3.0	4.5	6.8	8.7
100	—	—	4.8	8.6	12.2	17.4	21.8

лизаторов степень ускорения разложения вторичных нитраминол обычно мала. Таким образом, можно в принципе ожидать изменения характеристик горения в области низких давлений, при которых ширина реакционной зоны в конденсированном веществе относительно велика и все первичные и вторичные реакции развиваются практически в одном локализованном пространстве, при этом ускорение кинетики происходит по тепло-кинетическому механизму, т. е. вторичные экзотермические процессы, в частности реакции окисления органических частиц оксидами азота, увеличивают тепловыделение в конденсированной фазе и, соответственно, скорость горения.

Обратимся к опытным данным. В монографии [16] изучено влияние большого числа различных добавок каталитического характера (соли переходных и других металлов) на горение гексогена. Оказалось, что при атмосферном давлении бихроматы аммония и калия (3 %) увеличивают скорость в 1.17 и 1.21 раза соответственно, что подтверждает высказанное предположение о возможности каталитического влияния добавок в жидкой фазе горения ЦНА. Однако ни одна из исследованных добавок не изменяла или же незначительно уменьшала скорость горения выше атмосферного давления вплоть до 350 атм. По нашему мнению, возможность ускорения реакций в газовой фазе мала по следующим причинам. Зона ведущей реакции является тонкой при высоких давлениях, а сама начальная стадия (бимолекулярная активация) в принципе не поддается воздействию, при этом вторичные экзотермические реакции с участием малоактивных соединений азота, углерода, водорода слабо ускоряются каталитическими добавками и, кроме того, могут быть локализованы вне зоны ведущей стадии и, следовательно, оказаться инертными по эффекту воздействия.

ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ ЦНА С ГОРЮЧИМИ

Смеси октогена (ОК) и углеводородных горючих, как правило, горят с меньшими скоростями, чем чистый октоген. В табл. 3 приведены полученные нами результаты по горению прессованных составов октогена с 8 % пластифицированного каучука, этих же составов с добавкой диэтилферроцена (ДЭФ) в качестве катализатора и данные по горению чистого ОК. Видно, что введение горючего существенно снижает скорость горения. Таким образом, оно играет роль охладителя, уменьшающего температуру горения. Тем не менее добавление катализатора, вероятно, приводит к ускорению окислительно-восстановительных реакций между продуктами разложения ОК и горючего, в результате наблюдается прирост скорости горения, увеличивающийся с повышением давления от 12 до 28 % (см. табл. 3). Это указывает на то, что каталитическое ускорение происходит в газовой зоне, в соответствии с результатами моделирования горения ЦНА. Аналогичные эффекты по каталитическому влиянию получены и для других составов смесей ОК (80 %) с различными полимерными горючими. Так, например, введение неорганических катализаторов в количестве 5 % (оксиды и соли хрома и железа) за счет окислителя повышает скорость горения составов при $p = 100$ атм в среднем на 30 %, а добавки ферроценовых катализаторов (2 %) увеличивают скорость горения при $p = 40$ атм на 20 %.

В работе [17] изучено горение ЦНА с активными горючими (АГ), содержащими нитратные группы. Композиция ОК + АГ (полимер с нитроглицерином) в соотношении 1 : 1 отличается тем, что оба компонента способны к самостоятельному горению приблизительно с одинаковыми скоростями. Смесь с крупными частицами ОК (395 мкм) горит с теми же скоростями, что и АГ. Как справедливо отмечают авторы [17], это означает, что ОК играет

роль инертного компонента. Однако с уменьшением размера его частиц (130, 61 и 10 мкм) скорости горения смеси закономерно падают, и наиболее вероятной причиной этого явления авторы считают возрастающий отбор тепла из реакционной зоны на прогрев частиц. В случае составов ГК с медленногорящим АГ (смесь ди- и триэтиленгликольдинитратов) в соотношении 1:1 скорости горения смеси не зависят от размера частиц ГК и имеют значения, промежуточные между быстрогорящим ГК и медленногорящим АГ, но более близки к последнему. По-видимому, экзотермические реакции между продуктами распада этих компонентов происходят в газовой зоне, в кинетическом режиме, увеличивая теплоприход к поверхности горения.

В работе [18] изучалось (рис. 5) горение составов из ОК (75 %) и полибутадиенового каучука. Смеси сгорали в области невысоких давлений с более низкими скоростями по сравнению с чистым ОК, при этом составы с малым размером частиц (5 мкм) имели более высокие скорости горения, чем составы с крупными частицами (195 мкм). Это указывает на то, что охлаждающий эффект ОК частично компенсируется для мелких частиц теплоприходом от газофазных химических реакций,

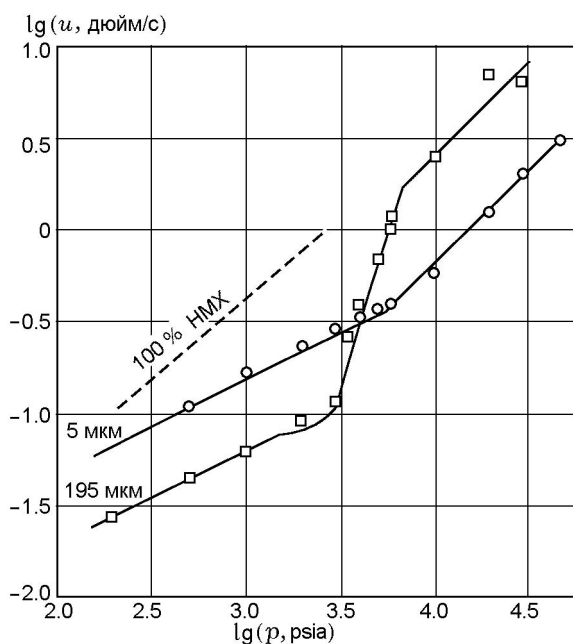


Рис. 5. Зависимость скорости горения октогена и его смесей с полибутадиеном (25 %) от давления по данным [18]

протекающих, по-видимому, в диффузионно-кинетическом режиме. В области средних давлений на зависимости скорости горения от давления наблюдалось интересное явление: происходит усиленный рост скорости горения, особенно резкий для состава с крупным ОК, и скорость приближается к скоростям горения чистого ОК. Физическая причина этого явления заключается в том, что при увеличении скорости горения уменьшаются ширина зоны прогрева компонентов в конденсированной зоне и, как следствие этого, теплоотвод от ОК на прогрев полимера, который в данных условиях становится инертным компонентом. Математическое описание этих закономерностей проведено в нашей работе с использованием одномерной слоевой модели, которая позволила получить результаты в аналитической форме и провести расчеты и прогнозирование характеристик горения для конкретной топливной системы [15].

ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ ЦНА И ПХА

Поскольку в настоящее время ОК входит как энергетический компонент во многие смесевые топлива на основе перхлората аммония (ПХА), нами было изучено горение бинарных составов из этих компонентов с целью установления взаимодействий между ними при различных концентрационном и дисперсном составах смесей. Было показано [9], что при содержании ОК 40 ÷ 100 % в смеси из крупных частиц компонентов (160 ÷ 330 мкм ПХА и 1000 ÷ 1200 мкм ОК) скорость горения постоянна и равна скорости горения чистого ОК. Такая закономерность наблюдается в диапазоне давлений 20 ÷ 100 атм. Следовательно, горение распространяется по непрерывной фрактальной структуре ОК и является автономным. Лишь при уменьшении содержания ОК до 40 % происходит падение скорости горения, и ПХА начинает оказывать охлаждающее действие. При использовании тонкодисперсных фракций обоих веществ (7 ÷ 10 мкм ПХА и <140 мкм ОК) скорость горения вначале растет при увеличении концентрации ОК, достигая максимума (19 мм/с при 60 % ОК, давление 60 атм), затем падает. Это указывает на химическое взаимодействие между компонентами, в котором ПХА играет роль окислителя, а ОК — горючего.

Интересно меняется зависимость скорости горения от давления изученных составов

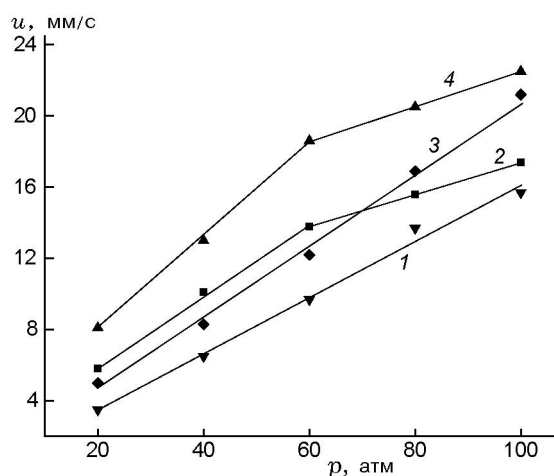


Рис. 6. Зависимость скорости горения смесей октогена и перхлората аммония от давления: 1, 3 — крупные частицы компонентов, 2, 4 — мелкие частицы, 1, 2 — 25 % ОК, 3, 4 — 40 % ОК

(рис. 6). Скорость горения смесей из крупных частиц монотонно зависит от давления, тогда как для смесей из мелких частиц наблюдается ослабление зависимости $U(P)$, что объясняется уменьшением ширины зоны реакции с давлением, которая становится меньше характерного размера частиц в системе, а также исчезновением эффекта химического взаимодействия. Количественное описание этого явления следует из разработанной нами математической модели горения [19]. Отметим, что в случае отрицательного теплового эффекта взаимодействия (система ОК + горючее) происходит резкий рост коэффициента давления ν (см. рис. 5),

а в случае положительного эффекта (система ОК + ПХА) — его уменьшение, в некоторых случаях с образованием плато (см. рис. 6).

ГОРЕНИЕ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ: ПХА, ОКТОГЕН, ГОРЮЧЕЕ

В композиции ПХА, октоген, горючее возможны теплообмен между компонентами и химическое взаимодействие между продуктами их распада. Поэтому процессы в смесях ПХА + горючее, ПХА + ОК, ОК + горючее могут быть ведущими или вносить определенный тепловой вклад в температуру горения. Рассмотрим некоторые экспериментальные данные, полученные в наших работах.

Для композиции (табл. 4), состоящей из 92 % ПХА и горючего (пластифицированный углеводородный полимер), при введении в нее 25 и 40 % ОК за счет ПХА скорость горения в среднем уменьшается соответственно на 7 и 16 % в области давлений 20 ÷ 100 атм, при этом коэффициент давления ν меняется незначительно, но температурный коэффициент скорости горения β возрастает существенно, что в совокупности свидетельствует о том, что ОК оказывает охлаждающее влияние на температуру в ведущей зоне горения, связанной с окислительно-восстановительными реакциями между продуктами разложения ПХА и горючего. Интересно отметить, что использование 1 % ДЭФ (сверх 100 %) в качестве катализатора приводит к увеличению скорости горения, при этом прирост скорости падает с

Таблица 4

Характеристики горения составов на основе ПХА, октогена и горючего

№ п/п	Состав, %				U , мм/с ($p = 60$ атм)	ν ($p = 20 \div 80$ атм)	β , 10^3 K^{-1} ($p = 60$ атм)
	ПХА (<56 мкм)	октоген	ДЭФ (сверх 100 %)	горючее			
1	92	—	—	8	18	0.62	1.1
2	67	25	—	8	16.3	0.58	1.5
3	52	40	—	8	15.4	0.57	1.73
4	92	—	1	8	21.7	—	—
5	67	25	1	8	19.4	—	—
6	52	40	1	8	17.2	—	—
7	—	92	—	8	3.9	1.0	—
8	—	92	1	8	4.5	0.87	—

Таблица 5

Характеристики горения составов на основе ПХА, октогена и активного горючего

№ п/п	Состав, %					u , мм/с ($p = 60$ атм)	ν ($p = 20 \div 100$ атм)
	ПХА, <56 мкм	ПХА, 160 ÷ 330 мкм	АГ	октоген	Al		
1	—	—	—	100	—	12.2	1
2	—	—	20	80	—	5.6	0.86
3	—	20	20	60	—	5.8	0.57
4	—	60	20	20	—	8.1	0.35
5	40	40	20	—	—	17.2	0.34
6	32.5	32.5	20	15	—	17.2	0.34
7	32.5	32.5	20	—	15	22.4	0.53
8	25	25	20	15	15	20.0	0.45

29 % при 20 атм до 15 % при 100 атм. При наличии ОК в составе композиции эффект становится меньше, например, при 40 % ОК прирост составляет 20 % при 20 атм и 9 % при 100 атм. В то же время в композиции, состоящей из 92 % ОК и горючего, прирост скорости горения при введении того же катализатора, наоборот, растет с давлением (от 12 % при 20 атм до 28 % при 100 атм). Это однозначно указывает на то, что катализатор в случае тройной композиции ускоряет процессы в конденсированной зоне (разложение ПХА и окисление горючего), тогда как при горении смеси ОК + горючее он влияет на реакции в газовой зоне.

Горение составов с АГ (смесь ди- и триэтиленгликольдинитрата) имеет свои особенности. На рис. 7 и в табл. 5 показаны характеристики горения композиций, включающих ОК, ПХА, АГ и алюминий. Скорость горения бинарной смеси ОК + АГ почти в два раза меньше скорости горения чистого ОК, и это естественно, так как данное горючее хотя и способно к самостоятельному горению, но горит гораздо медленнее (по данным [17] $u \approx 2.5$ мм/с при 60 атм) и, по-видимому, оказывает чисто охлаждающее действие. Высокое значение $\nu = 0.86$, соответствующее горению ОК, подтверждает определяющую роль этого вещества в механизме горения. Введение 20 % крупного ПХА в бинарную смесь за счет ОК слегка изменяет характеристики горения — увеличивает скорость горения при $p < 60$ атм и умень-

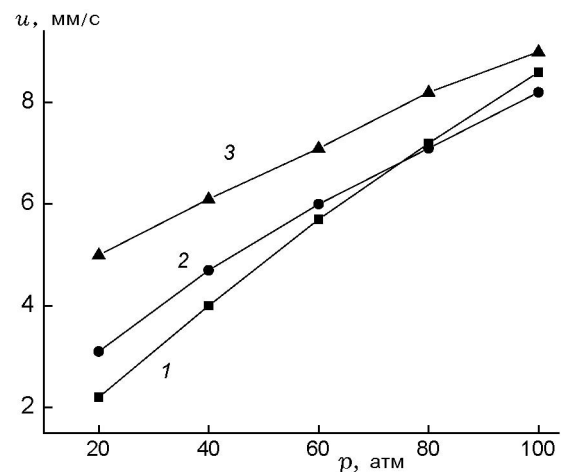


Рис. 7. Зависимость скорости горения составов из октогена, активного горючего и перхлората аммония от давления:

1 — 80 % ОК + 20 % АГ, 2 — 60 % ОК + 20 % ПХА + 20 % АГ, 3 — 20 % ОК + 60 % ПХА + 20 % АГ

шает ее при $p > 60$ атм, при этом ν снижается до 0.57. Существенно большее действие на горение оказывает введение 60 % ПХА. Скорость горения и коэффициент $\nu = 0.35$ становятся такими же, как и для обычных смесевых твердых ракетных топлив на основе ПХА, и, следовательно, определяющая роль в горении полностью переходит к паре ПХА + АГ.

В случае систем на основе бидисперсного ПХА можно отметить следующие особенности. Состав ПХА + АГ (п. 5, табл. 5) за счет нали-

чия мелкой фракции ПХА имеет высокую скорость горения и низкий коэффициент ν по сравнению с составом с крупными частицами ПХА, что характерно для перхлоратных композиций (п. 2, табл. 5), а добавление 20 % ОК не оказывает никакого влияния во всей области давлений. Таким образом, ведущая роль в горении здесь принадлежит паре ПХА + АГ. Однако в системах с добавкой алюминия октоген оказывает заметное охлаждающее действие на характеристики горения, снижая значения u и ν .

ВЫВОДЫ

1. Горение ЦНА в области давлений $1 \div 20$ атм характеризуется постепенным переходом от механизма, обусловленного термическим разложением и испарением этих веществ в поверхностном слое, к механизму превращения компонентов в газовой зоне, где определяющую роль играет начальная бимолекулярная активация молекул исходных веществ, а остальные элементарные реакции привносят тепло в реакционную газофазную зону. Воздействие на характеристики горения может быть достигнуто с помощью каталитических добавок, ускоряющих термораспад в конденсированной фазе, преимущественно при низких давлениях сгорания. Изменение характеристик при высоких давлениях является труднорешаемой задачей.

2. Композиции ЦНА + горючее (активное и неактивное), которые могут использоваться как твердые топлива в двигателях определенного назначения, горят, как правило, со скоростями, меньшими, чем чистые ЦНА, поскольку горючие играют роль охлаждающих компонентов, а их возможное химическое взаимодействие с продуктами распада ЦНА не компенсирует затрат на нагрев горючего. Эффекты теплообмена и химического взаимодействия определяются соотношением между характерным размером частиц в системе и шириной прогретого и реакционного слоя. В случае охлаждающих горючих на зависимости скорости горения от давления как результат указанных эффектов могут возникать области ускоренного роста скорости и соответственно высокого значения ν , а далее горение композиции протекает в автономном режиме, не зависящем от наличия горючего, со скоростью, характерной для чистого ЦНА. Небольшое увеличение скорости горения в некоторых случаях может быть осуществлено с помощью катализаторов, ускоряю-

щих окислительно-восстановительные реакции между продуктами распада ЦНА и горючего.

3. Модельные смеси из ЦНА и неорганического окислителя, в частности ПХА, интересны тем, что ЦНА вводятся во многие смесевые твердые ракетные топлива как энергетические компоненты и их взаимодействие с ПХА может конкурировать с взаимодействием между ПХА и горючим. Показано, что в зависимости от концентрации и размера частиц компонентов могут реализовываться режимы автономного горения, не зависящего от присутствия другого компонента, и режимы с теплообменным и химическим взаимодействием. В случае последнего на кривых $u(p)$ могут возникать области с замедленным ростом скорости горения (плато), связанные с постепенным ослаблением эффекта химического взаимодействия.

4. В тройных системах ПХА + ОК + горючее возможны случаи, когда ПХА или ОК не оказывают никакого влияния на характеристики горения и скорость горения определяется одной из пар: ПХА + горючее или ОК + горючее, или возможны случаи, когда один из окислителей оказывает охлаждающее действие. Эти эффекты зависят от концентрации и дисперсности компонентов. Горение пары ПХА + ОК в таких системах не может конкурировать с горением пары ПХА + горючее и, следовательно, быть ведущим процессом. Регулирование характеристик горения в тройных системах обычно достигается с помощью добавок, используемых в перхлоратных топливах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермолин Н. Е., Зарко В. Е. Моделирование горения циклических нитраминов (обзор) // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 5. — С. 3–22.
2. Струнин В. А., Николаева Л. И., Манелис Г. Б. Моделирование горения октогена // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 7. — С. 1–8.
3. Волков Е. Н., Палецкий А. А., Коробейничев О. П. Структура пламени гексогена при атмосферном давлении // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 1. — С. 49–62.
4. Палецкий А. А., Волков Е. Н., Коробейничев О. П. Структура пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 26–43.
5. Paletsky A. A., Korobeinichev O. P., Tereshchenko A. G., Volkov E. N., Polyakov P. D. Flame structure of HMX/GAP propel-

- lant at high pressure // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30, N 2. — P. 2105–2112.
6. **Волков Е. Н., Палецкий А. А., Терещенко А. Г., Коробейничев О. П.** Исследование структуры пламени смесевых топлив на основе нитраминов и глицидилазидполимера методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии при давлении 1 МПа // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 6. — С. 48–57.
 7. **Струнин В. А., Манелис Г. Б., Пономарев А. Н., Тальрозе В. Л.** Влияние ионизирующего излучения на горение перхлората аммония и смесевых систем на его основе // Физика горения и взрыва. — 1968. — Т. 4, № 4. — С. 584–590.
 8. **Струнин В. А., Манелис Г. Б.** Закономерности изменения характеристик горения для конкурирующих реакций // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 2. — С. 89–94
 9. **Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ порохов. — М.: Наука, 1996.
 10. **Струнин В. А., Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г., Манелис Г. Б.** Режимы горения летучих веществ, разлагающихся в конденсированной и газовой фазах // Физика горения и взрыва. — 1986. — Т. 22, № 1. — С. 40–47.
 11. **Максимов Ю. Я.** Термическое разложение гексогена и октогена // Теория взрывчатых веществ: тр. МХТИ. — М.: Высш. шк., 1967. — Вып. 53. — С. 73–84.
 12. **Ермолин Н. Е., Зарко В. Е.** Исследование свойств кинетического механизма для описания химической структуры пламени гексогена. I. Роль отдельных стадий и индивидуальных компонентов // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 2. — С. 3–28.
 13. **Буров Ю. М., Назин Г. М.** Влияние строения на скорость распада вторичных нитраминов в газовой фазе // Кинетика и катализ. — 1982. — Т. 23. — С. 12–17.
 14. **Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Куйбида Л. В., Фомин В. М.** Исследование кинетики и механизма химических реакций в пламени гексогена // Физика горения и взрыва. — 1986. — Т. 22, № 5. — С. 54–64.
 15. **Zenin A. A.** HMX and RDX: combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion // J. Propulsion and Power. — 1995. — V. 11, N 4. — P. 752–758.
 16. **Глазкова А. П.** Катализ горения взрывчатых веществ. — М.: Наука, 1976.
 17. **Синдицкий П., Егоршев В. Ю., Березин М. В. и др.** Механизм горения высокоэнергетических композиций нитроэфирных связующих с нитраминами // Успехи в специальной химии и химической технологии: тр. науч.-техн. конф., посвященной 75-летию основания инж.-хим.-технол. факультета РХТУ им. Д. И. Менделеева. — М., 2010. — С. 285–291.
 18. **Cohen N. S., Price C. F.** Combustion of nitramine propellants // J. of Spacecraft and Rockets. — 1975. — V. 12. — P. 608–612.
 19. **Струнин В. А., Федорычев А. В., Гунин С. В., Ключников А. Н., Милехин Ю. М., Манелис Г. Б.** Механизм и закономерности горения смесевых твердых топлив с охладителем // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 6. — С. 51–60.

Поступила в редакцию 6/VII 2011 г.