

УДК 662.3;662.234;547-302

ОПТИМАЛЬНЫЕ СОСТАВЫ БЕЗМЕТАЛЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЯ И СООТНОШЕНИЯ В НЕМ НИТРО- И ДИФТОРАМИННЫХ ГРУПП

Д. Б. Лемперт, Е. М. Дорофеев

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

Проведен термодинамический анализ энергетических характеристик и продуктов сгорания модельных смесей на базе полиэтилена, тетранитрометана и тетра(дифторамино)метана. Найдены оптимальные соотношения компонентов, показано, что максимальный удельный импульс наблюдается при горении составов, у которых равны грамм-атомные содержания водорода и фтора и одновременно — углерода и кислорода. Исследовано, как изменяется состав продуктов сгорания при изменении соотношения компонентов топливной композиции и как это отражается на величине удельного импульса.

Ключевые слова: энергетические композиции, удельный импульс, нитросоединения, дифторамины, продукты сгорания, температура горения.

Одним из путей повышения энергетических параметров как твердых, так и жидких топливных композиций может стать частичная замена нитрогрупп в составе окислителя на дифтораминальные группы [1]. Для того чтобы понять закономерности создания оптимальных топливных композиций при такой замене, в настоящей работе проанализирована модельная трехкомпонентная система полиэтилен (ПЭ) + тетранитрометан ($C(NO_2)_4$, ТНМ) + тетра(дифторамино)метан ($C(NF_2)_4$, ТДФАМ), изучена зависимость удельного импульса (I_{sp}) от состава композиции (содержание ПЭ и соотношение компонентов окислителя, т. е. массовое соотношение ТДФАМ/ТНМ), установлен состав продуктов сгорания и объяснены наблюдаемые закономерности между удельным импульсом и составом композиции.

Содержание компонентов варьировали в широких пределах: ПЭ — от 0 до 22 %, ТДФАМ в смешанном окислителе ТДФАМ + ТНМ — от 0 до 100 %. Удельный импульс, температуру в камере сгорания T_c (при 40 атм), температуру на срезе сопла T_a (при 1 атм) и состав продуктов сгорания рассчитывали с помощью стандартной программы TERRA [2].

Задача исследования заключалась не толь-

ко в нахождении оптимального состава трехкомпонентной системы (ПЭ + ТДФАМ + ТНМ), но и в выяснении основных закономерностей, объясняющих, почему при определенных соотношениях компонентов возникают те или иные критические явления (экстремумы величин I_{sp} , T_a , содержание того или иного компонента в продуктах сгорания при варьировании содержания ПЭ или соотношения компонентов окислителя). Показано, что максимальное значение $I_{sp} = 290.3$ с достигается в композиции 13.5 % ПЭ + 52.5 % ТДФАМ + 34 % ТНМ (рис. 1,а). На рис. 1,б,в показана зависимость температур T_c и T_a от состава композиции.

Максимальная температура T_c проявляется примерно в области, где состав горит с максимальным значением I_{sp} , зависимость же температуры T_a от состава носит очень сложный характер и имеет ярко выраженную седловину в точке, соответствующей составу 13 % ПЭ и 62 % ТДФАМ в смешанном окислителе, т. е. близкой к точке, где наблюдается максимум I_{sp} .

Наиболее интересны составы, приближающиеся к оптимальным по удельному импульсу, т. е. содержащие 9 ÷ 16 % ПЭ (поскольку оптимальное содержание ПЭ 13.5 %), и имеющие при этом такое соотношение компонентов окислителя (ТНМ и ТДФАМ), при котором удельный импульс достигает максимального значения. При повышении содержания ПЭ от 9 до 13 ÷ 14 % оптимальное соотношение

Работа частично выполнена в рамках программы № 4 ОХНМ РАН «Разработка научных основ получения нового поколения высокоэнергетических материалов» и программы № 26 Президиума РАН «Горение и взрыв».
© Лемперт Д. Б., Дорофеев Е. М., 2014.

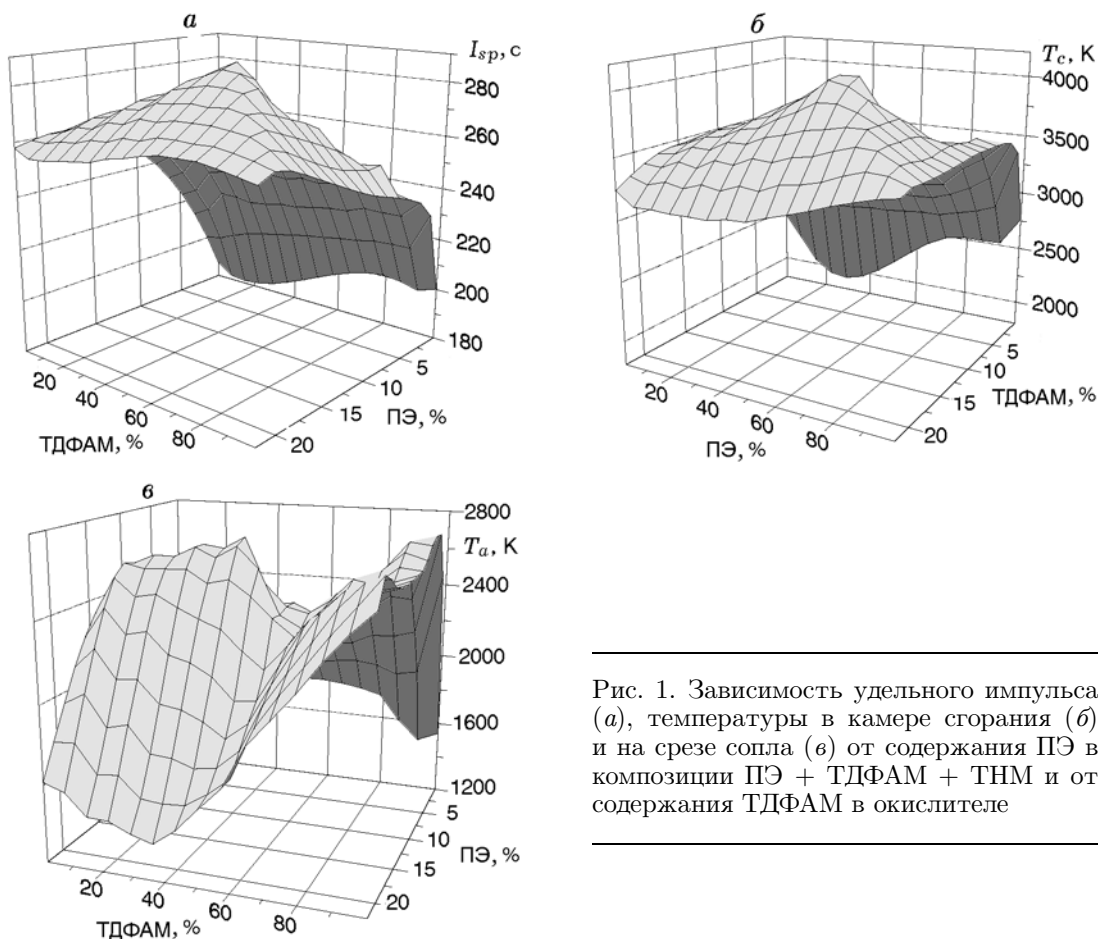


Рис. 1. Зависимость удельного импульса (а), температуры в камере сгорания (б) и на срезе сопла (в) от содержания ПЭ в композиции ПЭ + ТДФАМ + ТНМ и от содержания ТДФАМ в окислителе

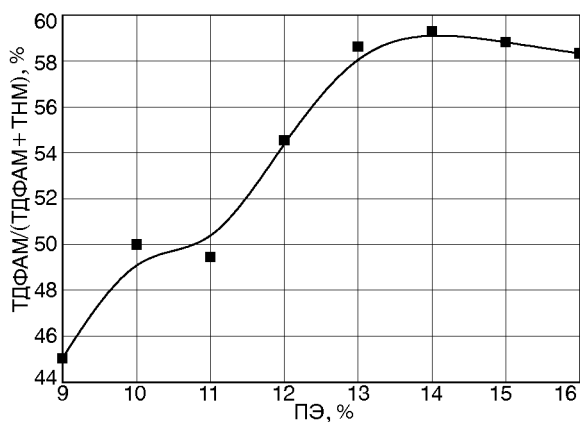


Рис. 2. Доля ТДФАМ в окислителе, при которой обеспечивается максимальный удельный импульс композиции ТДФАМ + ТНМ + ПЭ, в зависимости от содержания ПЭ

ТДФАМ/(ТДФАМ + ТНМ) возрастает примерно от 45 до 60 %, а в дальнейшем при увеличении содержания ПЭ начинает падать

(рис. 2).

Для объяснения полученных закономерностей был изучен количественный состав продуктов сгорания на срезе сопла в зависимости от соотношения компонентов композиции. На рис. 3 представлены зависимости содержания различных продуктов сгорания от содержания ПЭ при оптимальном соотношении ТДФАМ и ТНМ (т. е. обеспечивающем максимальное значение I_{sp} при данном содержании ПЭ). Видно, что в продуктах сгорания практически нет ни воды, ни F_2CO , ни различных фторидов углерода (точнее, они присутствуют в ничтожных количествах), меняются лишь соотношения CO_2/CO и HF/H_2 .

Для лучшего понимания, в какие продукты превращаются основные элементы композиции, количественные содержания продуктов сгорания на срезе сопла представлены на рисунке в виде их доли Y_i от общего содержания соответствующего элемента i в композиции.

Видно, что значение I_{sp} максимально

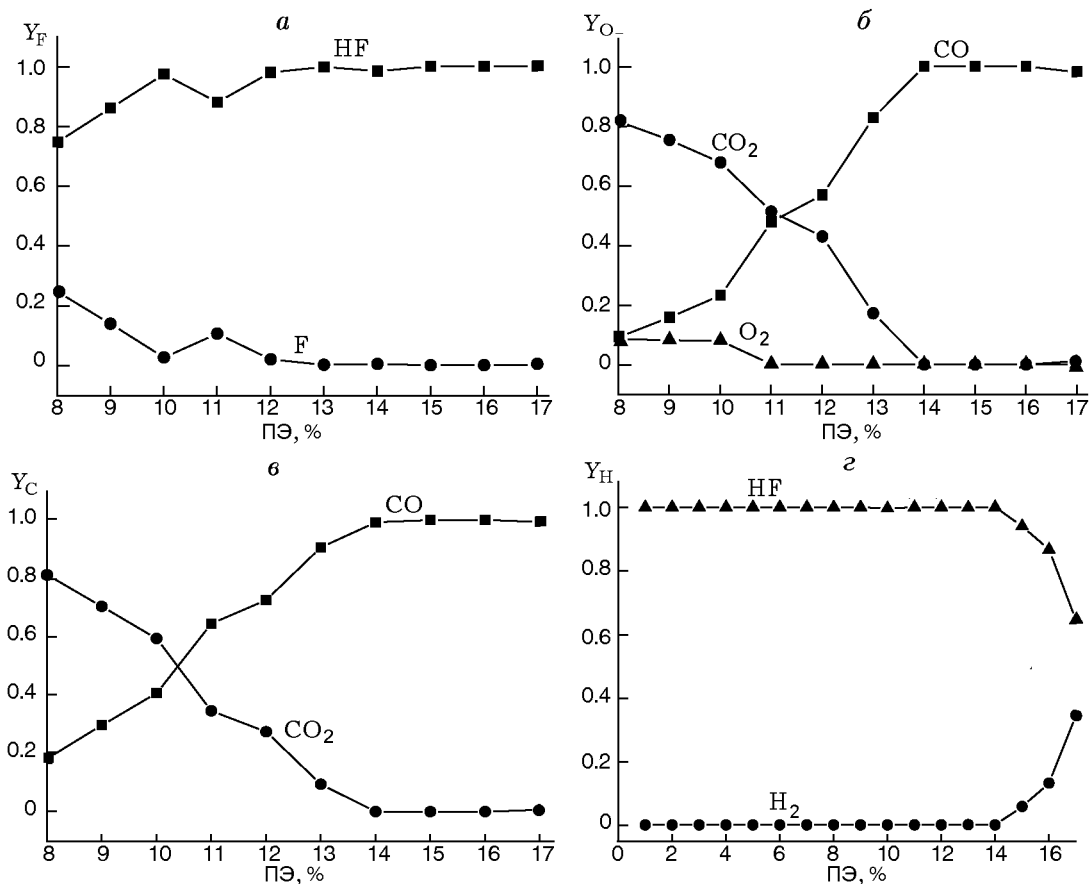


Рис. 3. Доля продуктов сгорания, содержащих F, O, C или H, представленная как доля от всего содержания данного элемента в композиции при оптимальном соотношении ТДФАМ/(ТДФАМ + ТНМ), в зависимости от содержания ПЭ

именно в том случае, когда соблюдаются два условия: равенство грамм-атомных содержаний водорода и фтора и одновременно — углерода и кислорода в элементном составе композиции. То есть оптимальный состав скомпонован так, что практически весь водород и фтор на срезе сопла находятся в виде HF, а весь углерод и кислород — в виде CO. Поэтому, как видно на рис. 2, по мере роста содержания ПЭ оптимальная доля ТДФАМ в окислителе проходит через максимум — именно здесь обеспечиваются условия $H/F = 1$ и $C/O = 1$. Дальнейшее повышение доли фторсодержащего окислителя приведет к избытку фтора относительно водорода и недостатку кислорода для окисления всего углерода до CO. Потому элементная формула состава с максимальным значением I_{sp} (290.3 с при 13.5 % ПЭ + 52.5 % ТДФАМ + 34 % ТНМ) оказалась следующей: $C_{13.75}H_{19.26}O_{13.88}N_{16.49}F_{19.09}$. Если заранее знать найденную закономерность, то

композицию с максимумом I_{sp} можно рассчитать, решив систему двух простых линейных уравнений с двумя неизвестными (x — ПЭ в композиции, %, y — ТНМ в композиции, %). Зная грамм-атомные содержания элементов в исходных соединениях (в расчете на 1 кг ПЭ — это $C_{71.35}H_{142.69}$, в случае ТНМ — это $C_{5.102}O_{40.816}N_{20.408}$, а для ТДФАМ — это $C_{4.545}N_{18.18}F_{36.36}$) и задавая условия $F/H = 1$ и $C/O = 1$, получаем уравнения вида

$$142.69x = (100 - x - y) \cdot 36.36 \text{ при } F/H = 1,$$

$$71.35x + 5.102y + (100 - x - y) \cdot 4.54 = 40.816y$$

$$\text{при } C/O = 1,$$

элементарное решение которых дает искомое содержание: $x = 13.5$ % (ПЭ), $y = 33.6$ % (ТНМ) и $100 - x - y = 52.9$ % (ТДФАМ), т. е. доля

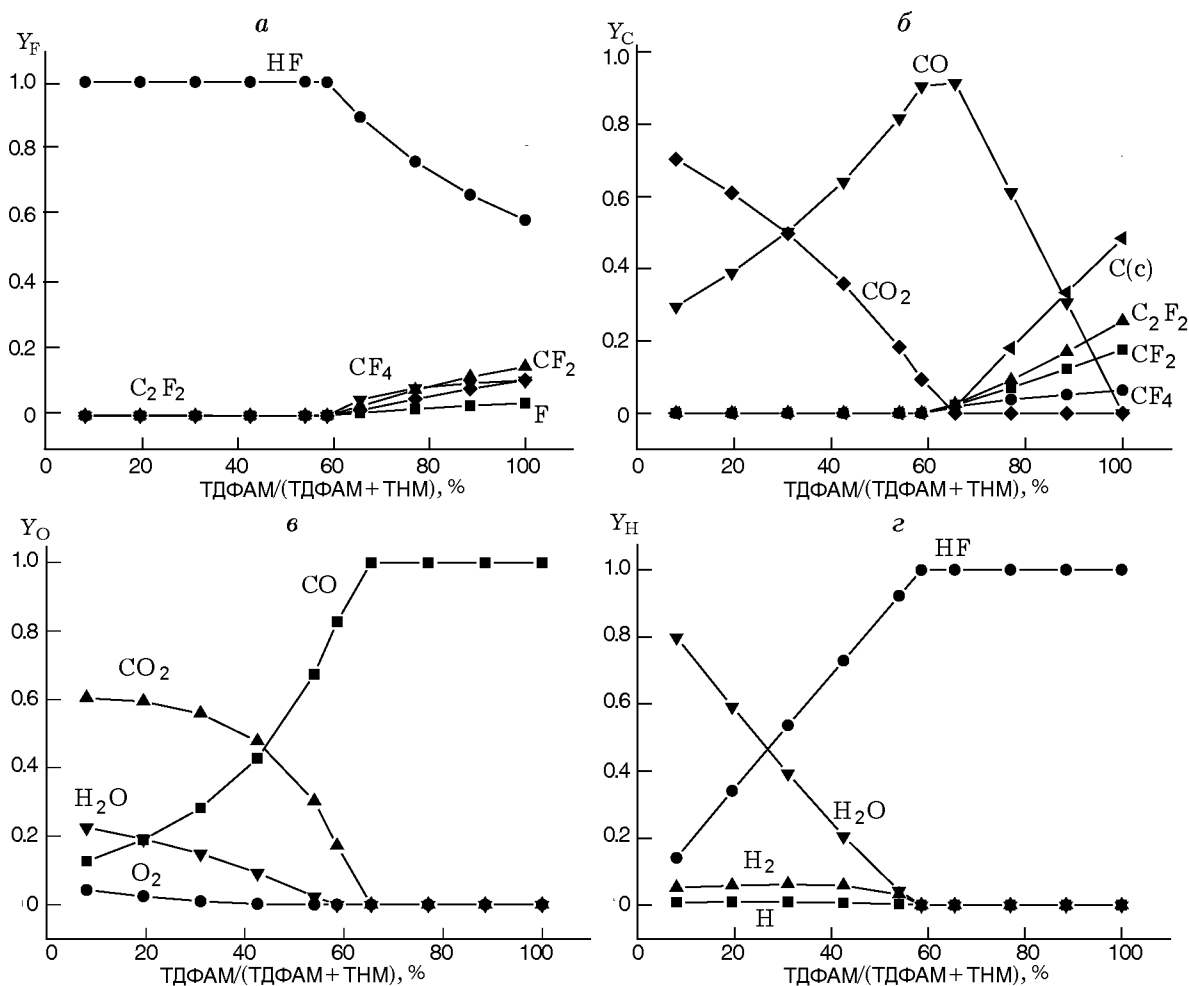


Рис. 4. Доля продуктов сгорания, содержащих F, O, C или H, представленная как доля от всего содержания данного элемента в композиции, включающей 13 % ПЭ, при варьировании соотношения ТДФАМ/(ТДФАМ + ТНМ)

ТДФАМ в окислителе 61.1 %. Некоторое различие значений — следствие того, что первая величина получена при варьировании состава с определенным, хотя и небольшим шагом по содержанию компонентов.

Результаты изучения продуктов сгорания композиции при изменении состава окислителя и постоянном содержании 13 % ПЭ (это практически то количество, которое дает максимальное значение I_{sp} при оптимальном соотношении компонентов окислителя) представлены на рис. 4. Видно, что увеличение доли ТДФАМ в составе окислителя от низких значений до оптимального ($\approx 60\%$) ведет к тому, что в продуктах сгорания на срезе сопла:

- а) весь фтор представлен в виде HF,
- б) практически весь водород содержится в виде воды и HF, при этом доля водорода, находящегося в виде воды, падает до нуля, а его доля в виде HF растет до единицы,
- в) весь углерод содержится в форме CO и CO₂, при этом доля углерода в форме CO постепенно растет примерно от 0.3 до 1, а в форме CO₂ падает от 0.7 до нуля.

По достижении оптимального соотношения компонентов окислителя дальнейшее увеличение доли ТДФАМ в составе окислителя ведет к тому, что:

- а) доля фтора в форме HF сокращается, что естественно, поскольку количество водо-

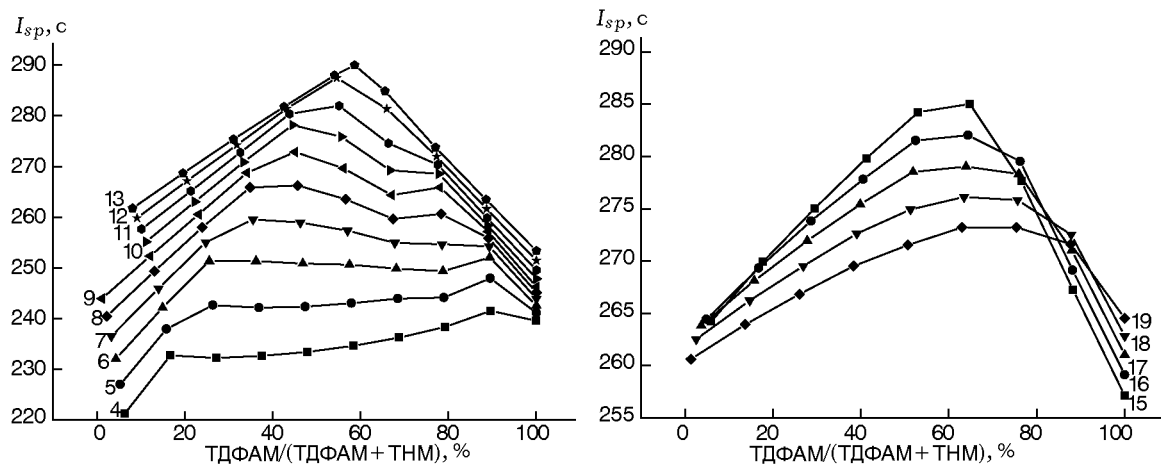


Рис. 5. Удельный импульс как функция содержания ПЭ в композиции и доли ТДФАМ в окислителе (цифры около кривых — содержание ПЭ, %)

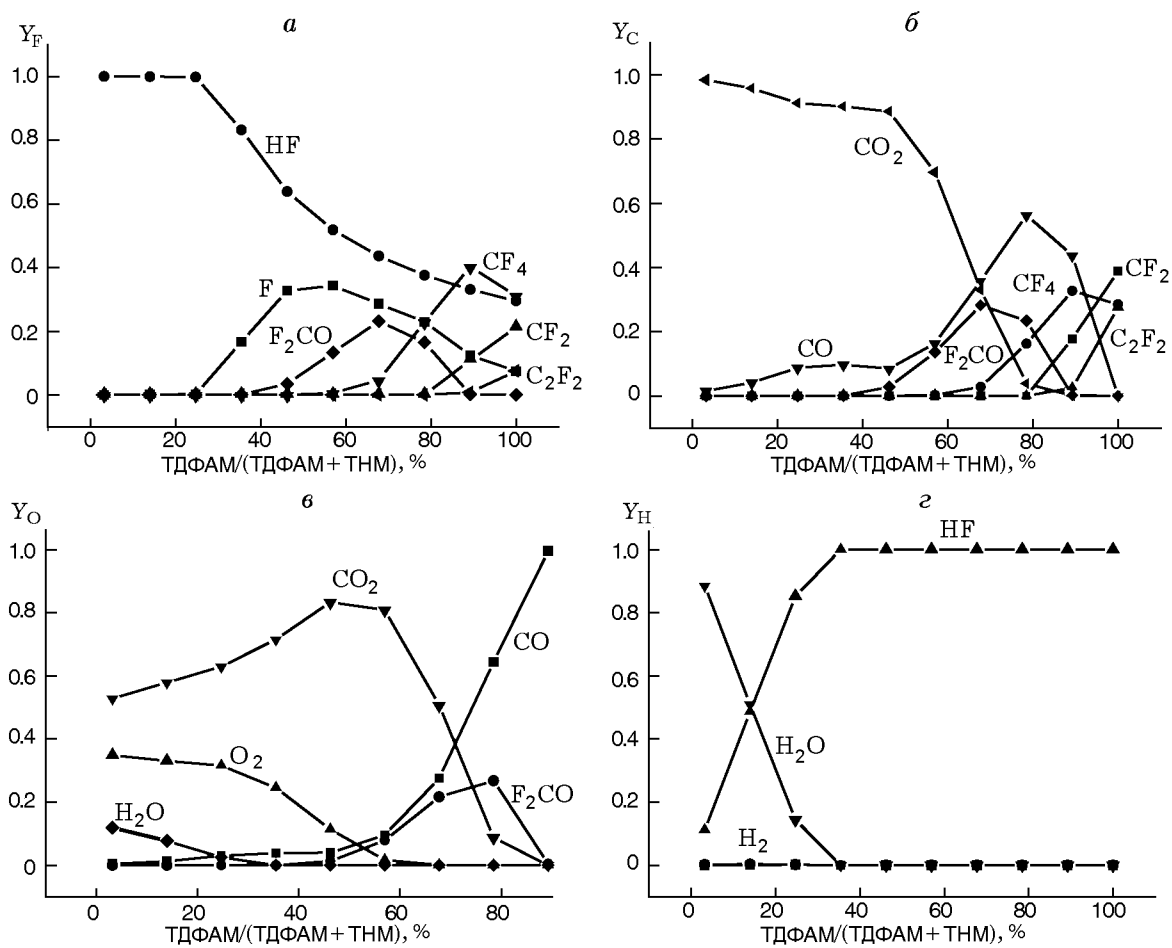


Рис. 6. Доля продуктов сгорания, содержащих F, O, C или H, представленная как доля от всего содержания данного элемента в композиции, включающей 7 % ПЭ, при варьировании соотношения ТДФАМ/(ТДФАМ + ТНМ)

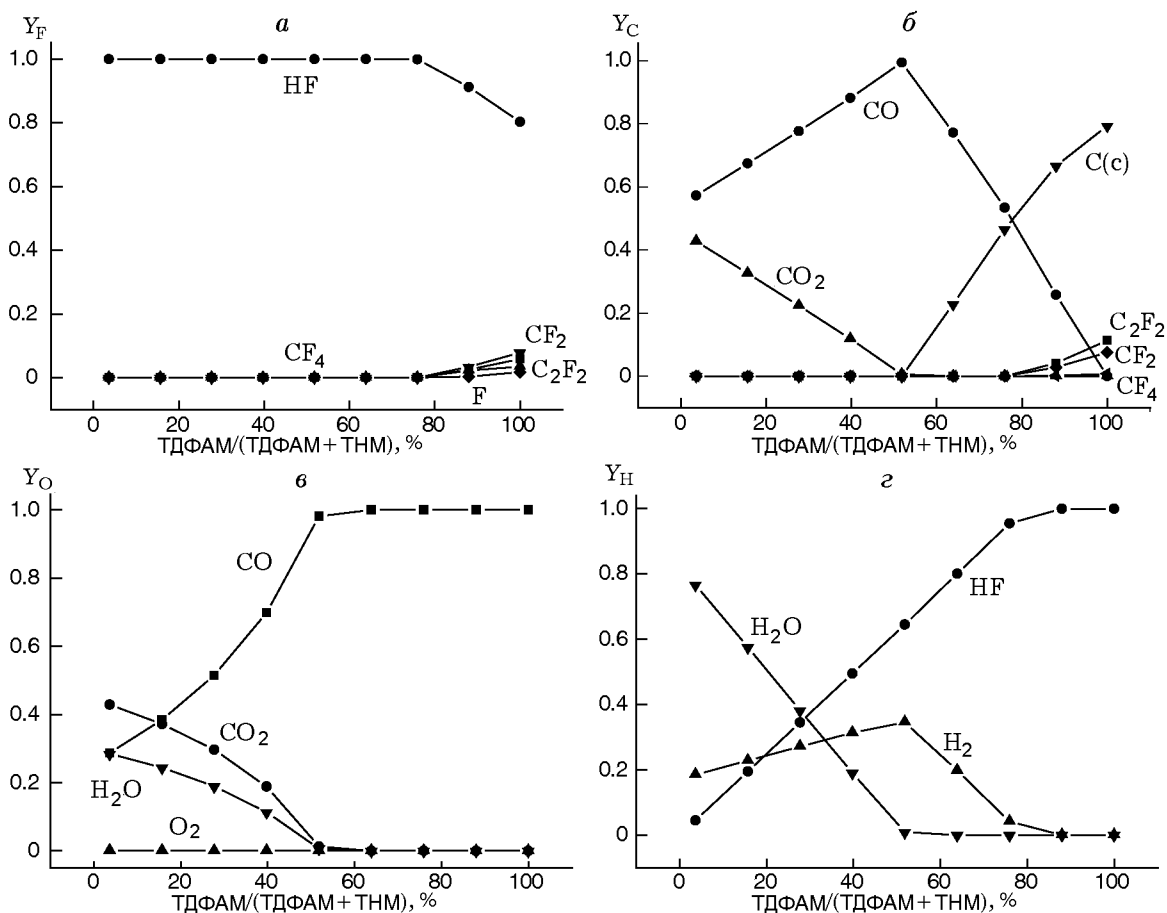


Рис. 7. Доля продуктов сгорания, содержащих F, O, C или H, представленная как доля от всего содержания данного элемента в композиции, включающей 17 % ПЭ, при варьировании соотношения ТДФАМ/(ТДФАМ + ТНМ)

рода в композиции фиксировано и его уже не хватает на растущее содержание фтора в композиции, избыточный (относительно водорода) фтор при этом образует такие формы, как CF_2 , C_2F_2 , CF_4 , F ,

б) водород уже полностью находится в виде HF,

в) доля углерода в форме CO монотонно уменьшается начиная от единицы, при этом образуются такие соединения, как сажа и различные фториды углерода (CF_4 , CF_2 , C_2F_2), что крайне негативно влияет на величину I_{sp} .

Рассмотрим, что происходит при содержании ПЭ ниже оптимального. На рис. 5, а видно, что при содержании ПЭ, близком к оптимальному ($\approx 13\%$), зависимость I_{sp} от содержания ТДФАМ в окислителе имеет ярко выраженный максимум, при снижении доли ПЭ форма этой кривой изменяется, а при $5 \div 7\%$ ПЭ и изменении концентрации ТДФАМ в окислителе в ши-

роком интервале величина I_{sp} почти не зависит от содержания ТДФАМ.

Рассмотрим, как меняется состав продуктов сгорания композиции при содержании ПЭ существенно ниже оптимального (например, 7 %) и изменении соотношения компонентов окислителя (рис. 6). Видно, что по достижении доли ТДФАМ в окислителе $\approx 25\%$ (именно около этой точки содержания водорода и фтора в композиции сравниваются, а на рис. 5 это соответствует прекращению роста I_{sp} для состава с 7 % ПЭ) начинает падать доля HF в продуктах сгорания и при дальнейшем увеличении доли ТДФАМ появляются последовательно атомарный фтор, F_2CO , CF_4 , CF_2 . При этом практически весь водород находится уже не в виде воды, а в форме HF. Кислорода в системе еще много, и потому подавляющая часть углерода (до 90 %) присутствует в виде CO_2 .

Уменьшение I_{sp} наблюдается по достиже-

нии концентрации $\approx 90\%$ ТДФАМ в окислителе (см. рис. 5), когда доля CO_2 в продуктах сгорания падает до нуля и весь оставшийся кислород находится в виде CO . Дальнейшее увеличение доли ТДФАМ в окислителе ведет к тому, что из-за резкой нехватки кислорода для окисления углерода подавляющая часть углерода в продуктах сгорания представлена различными фторидами, в том числе CF_2 , C_2F_2 , т. е. продуктами неполного окисления, чем и объясняется падение I_{sp} . При содержании ПЭ ниже оптимального ($\approx 7 \div 13\%$) удельный импульс I_{sp} достигает максимума при элементном соотношении $\text{H/F} \approx 1$ в составе продуктов. При этом $\text{O/C} > 1$ и при приближении доли ПЭ к 13.5% соотношение O/C стремится к единице.

Из рис. 5 видно, что для составов с содержанием ПЭ выше $\approx 11\%$ зависимость I_{sp} от доли ТДФАМ имеет ярко выраженный максимум. Рассмотрим, как меняется состав продуктов сгорания композиции при содержании ПЭ существенно выше оптимального (например, при 17% ПЭ) и изменении соотношения компонентов окислителя (рис. 7).

Максимальное значение I_{sp} достигается при содержании ТДФАМ в окислителе $55 \div 60\%$. Именно в этом случае грамм-атомные содержания кислорода и углерода в композиции становятся равными, доля углерода, находящегося в продуктах сгорания в виде CO , близка к единице, а весь кислород присутствует в виде CO_2 . Дальнейшее повышение содержания ТДФАМ в окислителе приводит к образованию сажи за счет снижения доли CO , что, естественно, ведет к резкому уменьшению I_{sp} . При повышении доли ПЭ от оптимального до $\approx 17 \div 18\%$ значение I_{sp} достигает максимума при элементном соотношении $\text{O/C} \approx 1$. При этом соотношение H/F уже выше единицы и растет до ≈ 1.5 для составов с $17 \div 18\%$ ПЭ.

Резюмируем результаты проведенного исследования.

В модельной композиции полиэтилен + органический окислитель на базе нитрогрупп

замена до определенного предела нитрогрупп окислителя на дифтораминные повышает удельный импульс, т. е. существует оптимум по соотношению нитро- и дифтораминных групп в окислителе. По мере роста содержания полиэтилена в композиции ПЭ + ТДФАМ + ТНМ оптимальное содержание дифтораминного производного в смесевом окислителе растет до $\approx 60\%$ при увеличении содержания полиэтилена вплоть до 13.5% , а затем падает.

В композиции ПЭ + ТДФАМ + ТНМ абсолютный максимум удельного импульса достигается для состава 13.5% ПЭ, 52.5% ТДФАМ и 34% ТНМ, что соответствует соотношениям грамм-атомных содержаний входящих элементов $\text{H/F} = 1$ и $\text{C/O} = 1$.

В композициях с содержанием полиэтилена несколько ниже оптимального максимум удельного импульса достигается для составов с равными грамм-атомными содержаниями водорода и фтора, а в композициях с содержанием полиэтилена несколько выше оптимального — при равенстве грамм-атомных содержаний углерода и кислорода.

Проведен анализ продуктов сгорания, который позволил объяснить полученные закономерности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G.** Influence of heat release value and gaseous combustion products content on energetic parameters of solid composite propellants // Theory and Practice of Energetic Materials. V. 8: Intern. Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics. Kunming, Yunnan, China, 2009. — P. 234–243.
2. **Trusov B. G.** Program system TERRA for simulation phase and thermal chemical equilibrium // XIV Intern. Symp. on Chemical Thermodynamics. — St-Petersburg, Russia, 2002. — P. 483–484.

Поступила в редакцию 12/VII 2013 г.