

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ НА СКОРОСТЬ ЕГО ГОРЕНИЯ И ПРЕДЕЛ ГОРЕНИЯ ПО ДАВЛЕНИЮ

В. А. Струнин, К. Г. Шкадинский, Л. И. Николаева

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

Рассмотрена модель горения перхлората аммония, учитывающая сложный механизм его превращения — объемное экзотермическое разложение и поверхностные процессы (эндотермическая сублимация и окислительно-восстановительные реакции с выделением тепла). В рамках приближенного макрокинетического описания получены в аналитическом виде выражения для скорости горения и теплового баланса на поверхности горения. Проведен анализ предельных явлений при горении. Показано, что при суммарном отрицательном тепловом эффекте поверхностного процесса возникает срыв горения. Расчет показал соответствие полученных результатов по скорости и пределам горения экспериментальным данным для перхлората аммония различной дисперсности.

Ключевые слова: моделирование, скорость горения, предел по давлению, перхлорат аммония.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что закономерности горения образцов, приготовленных прессованием перхлората аммония (ПХА) различной дисперсности, существенно различаются [1]. Образцы из крупных кристаллов (порядка сотен микрометров и выше) стабильно горят в довольно широкой области давления (выше ≈ 20 атм), тогда как в образцах из мелкого порошка ПХА (меньше ≈ 100 мкм) скорость горения резко падает с понижением давления и происходит срыв стабильности при давлении ≈ 70 атм или выше. Эти особенности, существенно отличающиеся от влияния размера частиц этого окислителя на закономерности горения обычных высокотемпературных смесевых систем с горючим, могут быть обусловлены осложнениями, связанными с топахимическими особенностями термического превращения ПХА [2, 3].

МЕХАНИЗМ И МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ

В твердых топливах на основе перхлората аммония важная роль при горении принадлежит процессам превращения этого вещества — термическому разложению в конденсированной фазе, сублимации и последующим экзотермическим реакциям. В зависимости от размера частиц ПХА относительный вклад этих процессов в величину скорости горения может быть различен. В работе [3] в результате изучения распада ПХА на нагревательном столике под микроскопом было показано, что в случае крупных частиц (выше ≈ 20 мкм) в объеме

кристаллов образуются зародыши-центры, которые растут с газообразованием и выделением тепла, а в малых частицах зародыши не возникают и преобладает эндотермическая сублимация на поверхности частиц.

Рассмотрим горение образца, спрессованного из чистого ПХА различной дисперсности. Процесс горения включает экзотермическое разложение ПХА в качестве ведущей реакции при горении и гетерогенные процессы — сублимацию и окислительно-восстановительные реакции между продуктами разложения окислителя. Вклад гетерогенных процессов в тепловой баланс на поверхности горения предполагается зависящим от соотношения между размером частиц и шириной реакционной зоны во фронте горения, пропорциональной ширине зоны прогрева.

Для чистого перхлората аммония, способного к самостоятельному горению — дефлаграции, исходные выражения записываем в упрощенном виде:

скорость горения

$$u = Ap^n \exp(-E/RT_s); \quad (1)$$

тепловой баланс на поверхности горения

$$c(T_s - T_0) = Q + Q_a X_r / d,$$

где $X_r = z_0 X_h = z_0 \lambda / cu = z/u$, $z = z_0 \lambda / c$, $z_0 \sim 2RT_s^2 / E(T_s - T_0)$ — параметр, обратный числу Зельдовича, характеризующий активированность химического процесса от температуры;

температура поверхности горения

$$T_s = T_0 + \frac{Q + zQ_a du}{c}$$

или $c(T_s - T_{s0}) = \frac{z_0 Q_a \lambda}{dcu}, \quad (2)$

где $T_{s0} = T_0 + Q/c$ — температура поверхности при $Q_a = 0$. Число Зельдовича $Ze = E(T_s - T_0)/RT_s^2$ зависит от температуры горения, которая слабо меняется под воздействием частиц добавки; в дальнейшем будем полагать число Зельдовича постоянным и определенным по температуре $T_s = T_{s0}$.

Выше использованы следующие обозначения: A , E — предэкспонент и энергия активации, d — характерный размер частиц ПХА, Q — объемное тепловыделение в кристаллах ПХА, Q_a — тепловой эффект поверхностного процесса, c — теплоемкость, λ — коэффициент теплопроводности, X_r и X_h — ширина фронта реакции и прогретого слоя соответственно, z — коэффициент пропорциональности, p — давление, n — показатель в законе горения.

Величина Q_a отрицательна, если эндотермическая сублимация ПХА (≈ 500 кал/г) не компенсируется последующими экзотермическими окислительно-восстановительными реакциями, и положительна, если тепловой эффект второго процесса больше, чем первого. Рассматривая (1) и (2) как систему уравнений относительно u и T_s , можно рассчитать характеристики горения.

АНАЛИЗ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Напомним, что процесс горения включает экзотермическое разложение ПХА в качестве ведущей реакции при горении, а также гетерогенные процессы — сублимацию и окислительно-восстановительную реакцию между продуктами разложения окислителя, зависящие от соотношения размера частиц и ширины реакционной зоны во фронте горения. На рис. 1 представлена зависимость безразмерной* скорости горения от температуры поверхности: величина U определена из (1), а U_- , U_+ — из (2). Здесь U_- отвечает эндотермическому воздействию ($Q_a = -25$ кал/г), U_+ — экзотермическому воздействию ($Q_a = 25$ кал/г). В обоих случаях число Зельдовича

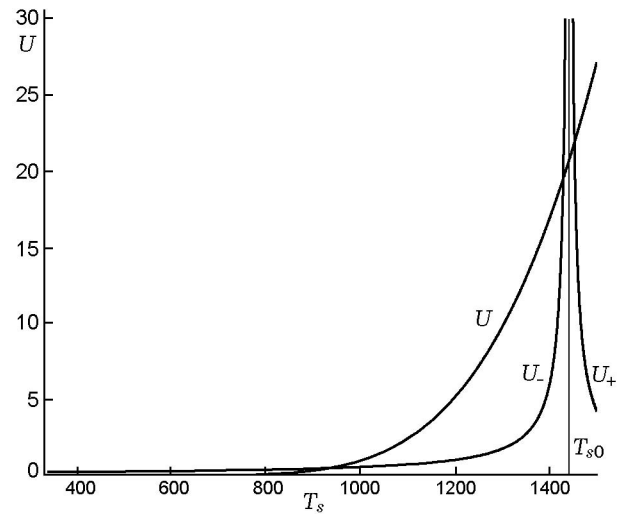


Рис. 1. Зависимость скорости и температуры горения от теплового эффекта поверхностных процессов ($Q_a = -25$ и $Q_a = 25$ кал/г)

постоянно и определено по температуре T_{s0} . Учет зависимости числа Зельдовича от переменной температуры T_s усложняет анализ, но слабо влияет на результат. Точки пересечения кривых $U_-(T_s)$, $U_+(T_s)$ с зависимостью $U(T_s)$ определяют температуру горения и, соответственно, скорость распространения фронта горения. Видно, что экзотермическое воздействие увеличивает температуру и скорость горения, а эндотермическое воздействие уменьшает эти характеристики. Рисунок показывает интересную физическую закономерность процесса горения при эндотермическом воздействии, а именно возможность срыва стационарного горения. Здесь видно существование двух точек пересечения кривых $U(T_s)$ и $U_-(T_s)$ при $Q_a < 0$: одна точка вблизи температуры T_{s0} , другая при температуре ниже 1000 К. Возникает вопрос, всегда ли реализуется ситуация существования двух корней или существует область определяющих параметров, когда кривые $U(T_s)$ и $U_-(T_s)$ не пересекаются.

Для простоты перепишем соотношения (1), (2) в форме

$$U = A_* \exp(-E/RT_s),$$

$$U_- = B_*/(T_s - T_{s0}), \quad (3)$$

где A_* и B_* — краткое обозначение совокупности параметров при определении скорости из (1) и (2). Для определения критических явлений необходимо касание кривых (3) в одной

*Все безразмерные параметры получены отнесением размерных единиц к произвольно выбранным.

точке, где совпадают как сами кривые, так и их производные по температуре:

$$U = A_* \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right),$$

$$\frac{\partial U}{\partial T_s} = U \frac{E}{RT_s^2}, \quad U_- = \frac{B_*}{T_s - T_{s0}},$$

$$\frac{\partial U_-}{\partial T_s} = -\frac{U_-}{T_s - T_{s0}}, \quad (4)$$

$$U = U_-,$$

$$\frac{\partial U}{\partial T_s} = \frac{\partial U_-}{\partial T_s}.$$

Тогда точка касания кривых $U(T_s)$ и $U_-(T_s)$ определяется из квадратичного уравнения

$$\frac{E}{RT_{s0}} \left(\frac{T_s}{T_{s0}} - 1\right) + \left(\frac{T_s}{T_{s0}}\right)^2 = 0. \quad (5)$$

Для анализа удобно ввести величину $\beta = \frac{RT_{s0}}{E}$ (число Аррениуса) — малый параметр для активированных процессов. В этом случае $T_s/T_{s0} \approx 1 - \beta + \beta^2 \dots$, $U(T_s) \approx U(T_{s0}) \exp(-1 + \beta)$ или

$$T_s \approx T_{s0} - \frac{RT_{s0}^2}{E}, \quad U(T_s) \approx \frac{U(T_{s0})}{e}, \quad (6)$$

где e — основание натурального логарифма.

Таким образом, в рамках рассмотренного приближенного анализа возможны особенности типа срыва горения при эндотермических процессах в частицах окислителя. Отметим, что подобные критические условия срыва горения (6) исследовались при воздействии внешних теплопотерь (см. [4]). В данном случае срыв горения определяется конкуренцией химических процессов во фронте горения.

АНАЛИЗ РЕЖИМОВ ГОРЕНИЯ В ДОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ПАРАМЕТРОВ

В соответствии с формулой (1) легко получить выражение для логарифма давления:

$$n \ln P = \ln U - \ln A + E/RT_s =$$

$$= \ln U - \ln A + \frac{E}{R(T_{s0} + B_*/U)} =$$

$$= \ln U - \ln A + \frac{E}{R(T_{s0} + B_*/\exp(\ln U))} = F(\ln U).$$

Сначала рассмотрим случай экзотермического воздействия ($B_* > 0$). При больших скоростях горения третий член в записанном выше выражении стремится к $E/(RT_{s0})$ зависимость становится линейной:

$$n \ln P = \ln U - \ln A + E/RT_{s0}.$$

При малых скоростях горения зависимость от логарифма скорости также линейная:

$$n \ln P = \ln U - \ln A.$$

Полная зависимость логарифма скорости горения от логарифма давления отображена в безразмерном виде на рис. 2.

В случае эндотермического воздействия ($B_* < 0$) в третьем члене появляется особенность в знаменателе (при $U = -B_*/T_{s0}$). При приближении скорости горения к особой точке зависимость от давления становится аномальной (на зависимости логарифма давления от логарифма скорости есть разрыв). Такая зависимость соответствует возникновению критических явлений. Хотя в данном случае удобно анализировать, выбирая в качестве аргумента значения скорости горения, для практики целесообразно рассматривать обратную зависимость.

На рис. 3 видно, как возникают критические явления погасания на правой ветви решений. Горизонтальная прямая и левая ветвь

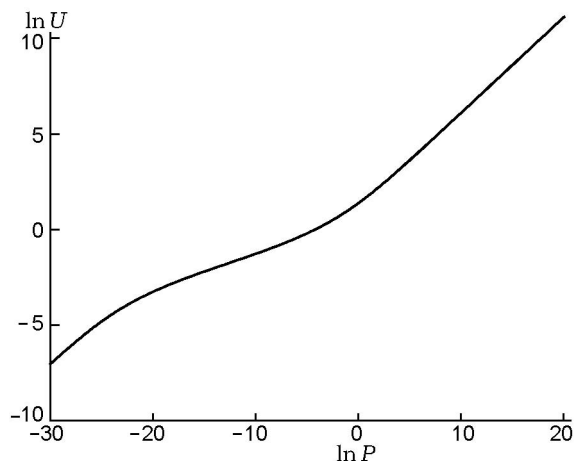


Рис. 2. Характерная зависимость скорости горения от давления при $Q_a > 0$

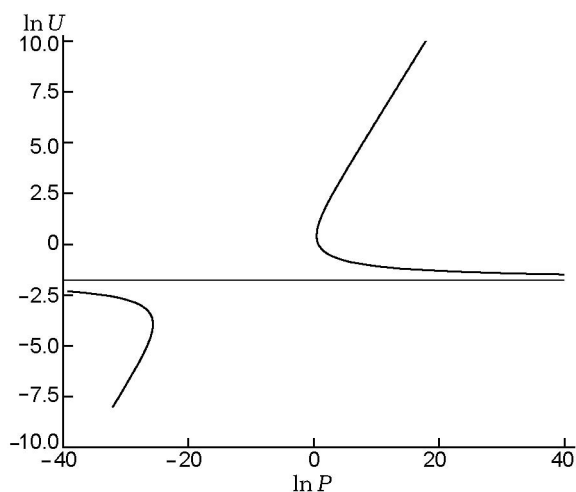


Рис. 3. Характерная зависимость скорости горения от давления при $Q_a < 0$

находятся вне области корректного физического анализа (температура горения отрицательная). Наличие двух значений на правой ветви отвечает двум точкам пересечения U и U_- . Обычно нижнее решение правой ветви соответствует абсолютно неустойчивой структуре горения. Ее физический смысл можно трактовать как «перевальное» состояние. При температуре иницирования большей, чем в данной структуре, реализуется переход на верхнюю часть ветви, тогда как при меньшей температуре среда остывает.

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 4 показана расчетная зависимость скорости горения от давления при следующих значениях исходных параметров: $A = 300$ г/(см²·с); $E = 20000$ кал/моль; $Q = 350$ кал/г; $c = 0.35$ кал/(г·К); $T_0 = 300$ К, $R = 2$ кал/(К·моль), $z = 0.0003$ г/(см·с).

Кривая 1 получена для случая, когда затраты тепла на сублимацию полностью компенсированы газовой реакцией у поверхности ПХА ($Q_a = 0$) и горение стабильно во всей области давлений. В случае, если эти затраты не компенсированы даже на малую величину ($Q_a = -1$ кал/г), происходит срыв горения с понижением давления и предел горения плавно перемещается к низким давлениям по мере роста размера ПХА (кривые 2–4). Для крупного ПХА в объеме частиц происходит экзотермическое разложение по зародышевому механизму ($Q_a = 200$ кал/г), а сублима-

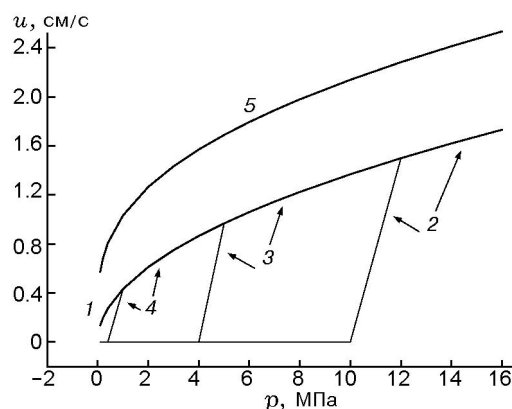


Рис. 4. Расчетная зависимость скорости горения ПХА от давления:

1 — $Q_a = 0$; 2 — $Q_a = -1$ кал/г, $d = 0.007$ см; 3 — $Q_a = -1$ кал/г, $d = 0.01$ см; 4 — $Q_a = -1$ кал/г, $d = 0.025$ см; 5 — $Q_a = 200$ кал/г, $d = 0.001$ см

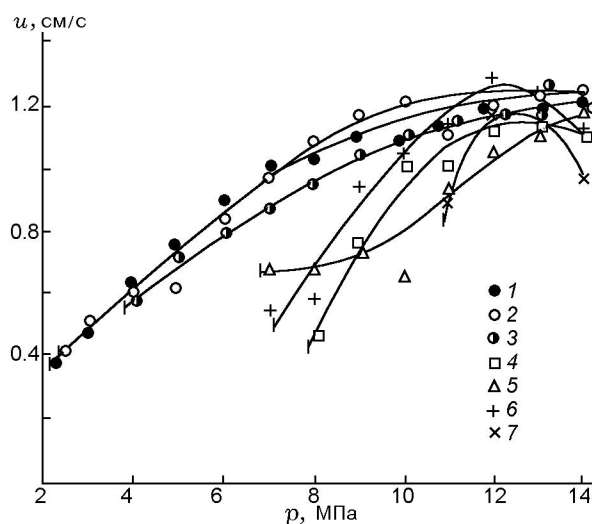


Рис. 5. Экспериментальная зависимость скорости горения ПХА от давления по данным [1]:

1 — $d = 315 \div 400$ мкм; 2 — $250 \div 315$; 3 — $260 \div 250$; 4 — $100 \div 160$; 5 — $63 \div 100$; 6 — $50 \div 63$; 7 — < 50 мкм

ция с поверхности невелика (кривая 5). Полученные результаты качественно соответствуют экспериментальным данным (рис. 5, [1]).

Отметим, что для высокотемпературных смесевых топлив на основе ПХА и горючих, как правило, характерны противоположные зависимости, а именно: с уменьшением размера частиц скорость горения растет, а область стабильного горения по давлению широка (см., например, [5]), что можно объяснить взаимодействием между компонентами, обеспечивающими вклад в тепловой баланс в ведущей зоне го-

рения, компенсирующий затраты тепла на сублимацию ПХА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках упрощенного макрокинетического описания процесса горения ПХА различной дисперсности исследованы особенности влияния размера частиц вещества на скорость и предел горения. С помощью приближенного аналитического анализа модели показана возможность срыва горения из-за эндотермических процессов в ПХА. Отметим, что в отличие от критических условий срыва горения, обусловленных внешними тепловыми воздействиями, в данном случае срыв горения определяется конкуренцией процессов в объеме и на поверхности частиц, происходящих внутри фронта горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимов Э. И., Григорьев Ю. М., Мержанов А. Г. О закономерностях и механизме горения перхлората аммония // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1966. — № 3. — С. 422–429.
2. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.
3. Раевский А. В. Топографические особенности термического разложения перхлората аммония // Механизм термического разложения перхлората аммония. — Черногоровка, 1981. — С. 30–100.
4. Зельдович Я. Б. Теория предела распространения тихого пламени // ЖЭТФ. — 1941. — Т. 11, вып. 1. — С. 159–168.
5. Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. — М.: Наука, 1967.

*Поступила в редакцию 14/IV 2009 г.,
в окончательном варианте — 22/IX 2009 г.*
