

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ С НИЗКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ИЗБЫТКА ОКИСЛИТЕЛЯ

СИНДИЦКИЙ В.П., ЧЁРНЫЙ А.Н., МАРЧЕНКОВ Д.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

АННОТАЦИЯ. Исследованы закономерности горения топливных композиций на основе углеводородного связующего и ПХА. Показано, что с увеличением доли связующего в составе происходит снижение скорости горения, что приводит к увеличению доли распада окислителя в к-фазе. Получены температурные профили волны горения. Показано, что температура поверхности исследуемых топлив определяется испарением пластификатора. Максимальные температуры горения несколько выше, чем расчетные. Предложено, что это связано с образованием неравновесных количеств углерода в продуктах горения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: горение, перхлорат аммония, связующее, температурный профиль.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой интерес проявляется к прямоточным воздушно-реактивным двигателям (ПВРД), что обусловлено как их высокими тягово-экономическими характеристиками, так и относительно невысокой стоимостью изготовления. Преимуществом этих топлив является то, что в качестве основного окислителя используется заборный кислород. Одной из разновидностей ПВРД является двухкамерная система, когда одна из камер используется в качестве газогенератора, поставляющего горючие газы в камеру основного двигателя, где они окисляются заборным кислородом. Топливо в газогенераторе должно иметь максимально возможный избыток горючего, окислитель нужен лишь для того, чтобы организовать подачу горючего в основной двигатель. Низкое содержание окислителя серьезно усложняет задачу по регулированию баллистических характеристик газогенерирующих топлив.

В литературе много информации по горению топлив с кислородным коэффициентом близким к единице [1 - 4], а работ по изучению механизма горения топлив с низким кислородным коэффициентом существенно меньше [5 - 7]. Горение смесей углеводородных горючих с перхлоратом аммония (ПХА) представляет сложный процесс. Исследователи выделяют несколько характерных зон при горении таких композиций [1, 2]. Во-первых, это собственное пламя ПХА, где происходит распад хлорной кислоты и окисление аммиака. В случае систем с крупнодисперсным окислителем именно горение частиц ПХА определяет закономерности горения смеси. Пламя, образующееся в газовой области над поверхностью горения в месте контакта частицы ПХА со связующим, называется первичным пламенем. Это пламя становится определяющим при горении средней фракции (20 - 50 мкм) частиц ПХА, поскольку завершающее (вторичное) диффузионное пламя, состоящее из перемешанных продуктов распада ПХА и пиролиза связки, расположено значительно дальше от горячей поверхности. В отличие от собственного пламени ПХА в данном режиме окислительные продукты распада и испарения ПХА реагируют не только с аммиаком, но и с газообразными продуктами пиролиза связующего, в результате чего температура первичного диффузионного пламени значительно возрастает. В случае же мелкодисперсных частиц с размером менее 10 мкм реализуется режим горения с перемешанными над всей поверхностью топлива газообразными продуктами. Все это приводит к тому, что в зависимости от фракционного состава окислителя меняется как скорость, так и показатель степени в законе горения. В случае избытка горючего этот сложный механизм усложняется тем, что появляется значительная прослойка горючего, которая пиролизуется по своим законам. В настоящей работе было исследовано влияние содержания монофракционного

ПХА на закономерности горения его смесей с углеводородным связующим с целью установления механизма горения топлив с низким коэффициентом избытка окислителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовалось влияние дисперсности и содержания ПХА на баллистические характеристики неотвержденных модельных составов. Использовались три фракции ПХА со средними размерами частиц ~6 мкм (ПХА1), ~11 мкм (ПХА2) и ~25 мкм (ПХА3). В качестве горючего использовали олигомерный бутадиен-нитрильный каучук СКН-18-1КТР, пластифицированный диоктилсебацнатом (ДОС). Массовое соотношение каучук/пластификатор для всех модельных составов было 3/2. Содержание ПХА менялось в пределах 60 – 89 %.

Исследование горения проводилось в атмосфере азота в бомбе постоянного давления БПД-400, объемом 1,5 л. Заряды связующего с наполнителем готовили набиванием 4 или 7 мм прозрачных полиакриловых трубок. Скорость горения определяли путем видеорегистрации процесса на видеокамеру. Температурные профили в волне горения измеряли плоскими вольфрам-ренийевыми микротермопарами с толщиной термоспая 5 - 7 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовалось влияние дисперсности и содержание ПХА на баллистические характеристики бинарных составов с углеводородным связующим. В смеси кристаллического наполнителя с жидковязким связующим можно вычленить элементарную ячейку, содержащую одну частицу наполнителя. Размер прослойки между частицами кристаллического наполнителя можно оценить по формуле, предложенной в работе [8]:

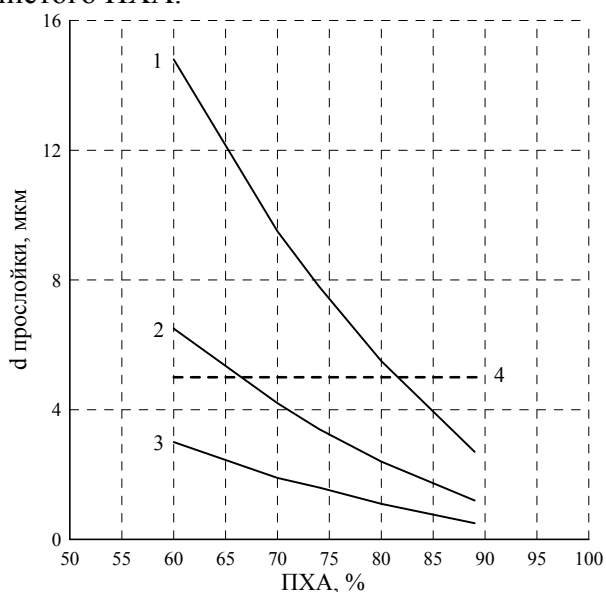
$$h = \frac{2(1-\delta)d}{3\delta},$$

где δ - относительная плотность наполнителя. Как видно из рис. 1 толщина прослойки связующего падает с увеличением содержания ПХА и уменьшением среднего размера частиц. Часть прослойки, прилегающей к частице перхлората аммония, вовлекается в первичное диффузионное пламя. Согласно расчетам [3], при давлении 20 атм в зависимости от размера частиц ПХА в первичное пламя вовлекается от 1,5 до 40 мкм прослойки связующего, окружающего частицу. На рис. 1 приведено оценочное значение толщины прослойки, вовлекаемой в первичное диффузионное пламя, которое образуется у частицы ПХА с размером 50 мкм. Как видно из рисунка только в случае смесей с высоким содержанием мелких фракций ПХА вся прослойка горючего вовлекается в первичное диффузионное пламя, при снижении содержания ПХА и укрупнении его частиц доля прослойки, пиролизующейся под действием вторичного диффузионного пламени, очень велика.

На рис. 2 представлены закономерности горения топливных композиций с различным содержанием мелкого ПХА1. Наблюдается существенное падение скорости горения и повышение показателя степени в законе горения по мере увеличения содержания связующего. При незначительном увеличении размера частиц ПХА сохраняются те же самые закономерности (рис. 3). Чувствительность скорости горения к давлению для систем меняется в зависимости от доли окислителя неоднозначно. При уменьшении содержания от 74 до 60 % показатель растет, в то же время увеличение доли ПХА до 89 % также приводит к росту показателя. При переходе на более крупный ПХА3 закономерности горения смесей меняются более значительно (рис. 4). Для этих систем характерны более низкие скорости горения и появление на кривых $U(P)$ участков с различными законами горения.

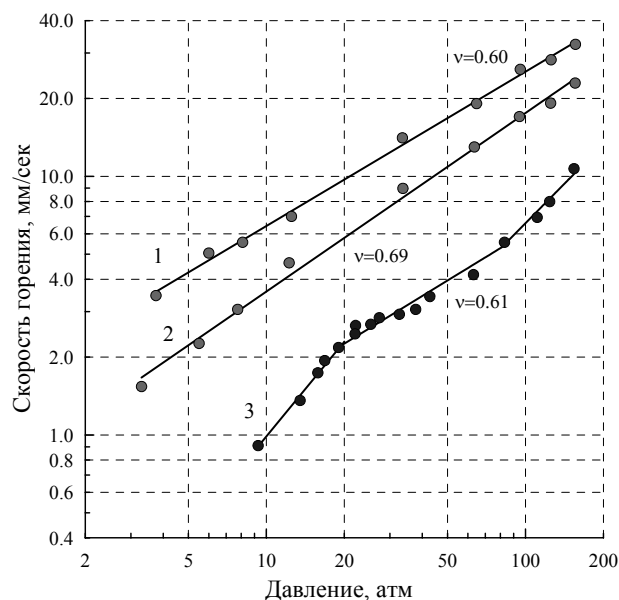
Анализ полученных данных показывает, что если величина скорости горения вне зависимости от размера частиц ПХА растет с увеличением доли ПХА от 60 до 74 %, то

показатель в законе горения зависит не только от количества, но и от размера частиц ПХА (рис. 5). Для смесей с мелкими частицами перхлората аммония ПХА1 и ПХА2 показатель в законе горения меняется относительно слабо и имеет минимум при кислородном коэффициенте 0,8–0,9 (содержание ПХА 74–80%). Совершенно иначе ведет себя показатель в законе горения на участке 20–100 атм для смесей с более крупным ПХА3: с ухудшением кислородного баланса показатель ν не растет, а падает. Обращает на себя внимание, что появление на зависимостях $U(P)$ нескольких участков с различными законами горения получены на смесях, которые горят со скоростью сопоставимой или ниже скорости чистого ПХА.



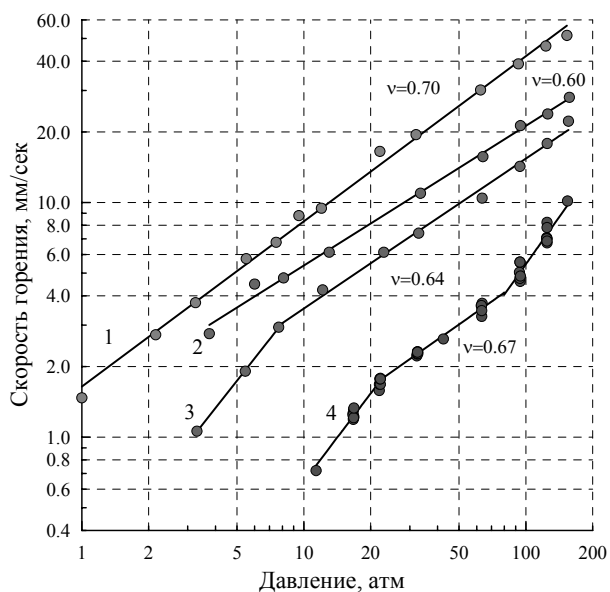
1 – 25 мкм; 2 – 11 мкм; 3 – 6 мкм.
4 – Толщина прослойки, вовлекаемой в первичное диффузионное пламя

Рис. 1. Зависимость толщины прослойки связующего от содержания ПХА со средним размером частиц



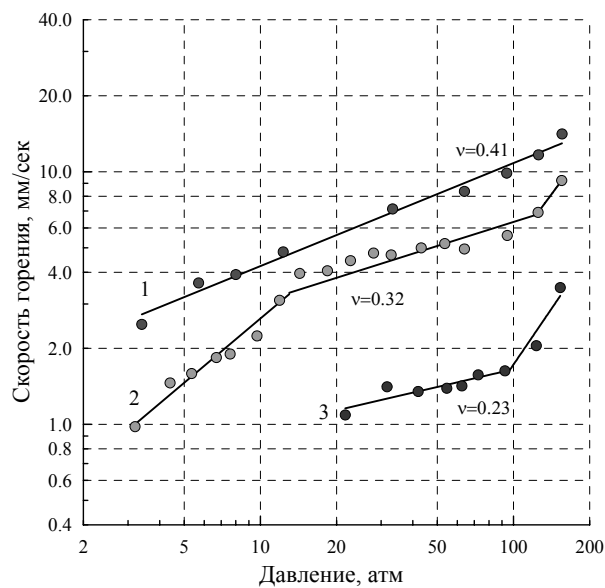
1 – 74 % ПХА1; 2 – 70 % ПХА1;
3 – 60 % ПХА1

Рис. 2. Влияние содержания ПХА1 на закономерности горения топлив



1 – 89 % ПХА2; 2 – 74 % ПХА2;
3 – 70 % ПХА2; 4 – 60 % ПХА2

Рис. 3. Влияние содержания ПХА2 на закономерности горения топлив



1 – 74 % ПХА3; 2 – 70 % ПХА3;
3 – 60 % ПХА3

Рис. 4. Влияние содержания перхлората ПХА3 на закономерности горения топлив

При создании моделей горения смесей на основе ПХА исследователи исходят из того, что контролирующие скорость горения реакции находятся в газовой фазе [1 - 4]. Снижение содержания ПХА приводит к снижению температуры горения (T_f), что, по всей видимости, и является основной причиной падения скорости горения. При переходе к смесям, содержащим 60 % ПХА, на зависимости $U(T_f)$ наблюдается излом, что указывает на смену механизма горения. Отметим, что данные смеси имеют температуру ниже, чем температура горения чистого ПХА. Зависимость скорости горения от размера частиц окислителя, представленная на рис. 6, показывает, что смеси, содержащие 60 % ПХА, сравнительно слабо чувствуют изменение размера частиц окислителя. Все эти факты свидетельствуют, что не только с увеличением размера частиц окислителя, но и с уменьшением его содержания вклад реакции в конденсированной фазе (к-фазе) возрастает. К сожалению, нельзя точно рассчитать глубину распада ПХА в смесях, поскольку неизвестна скорость пиролиза прослойки горючего между частицами ПХА.

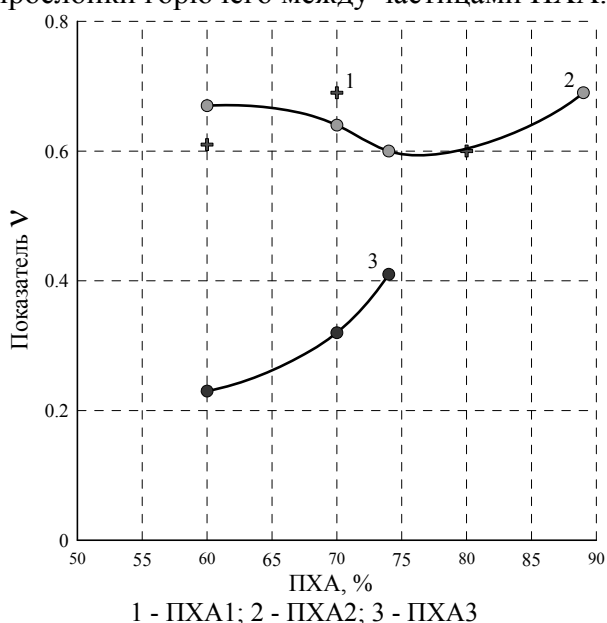


Рис. 5. Влияние количества окислителя на показатель в законе горения смесей в интервале 20 - 100 атм

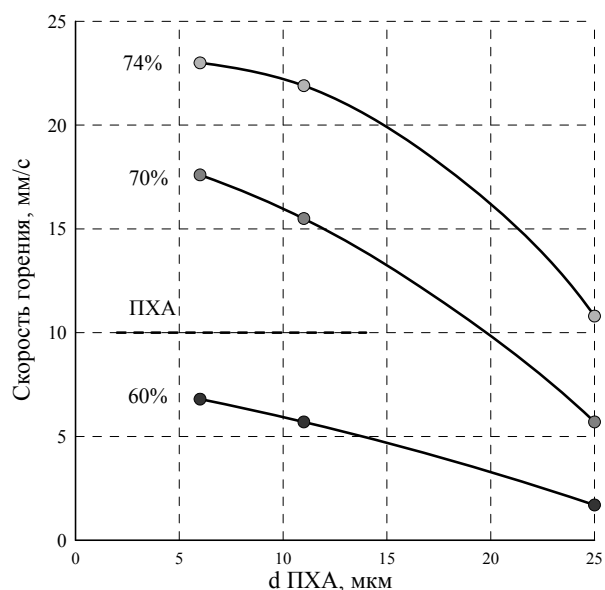


Рис. 6. Влияние размера частиц окислителя на скорость горения при 100 атм смесей, содержащих различное количество ПХА

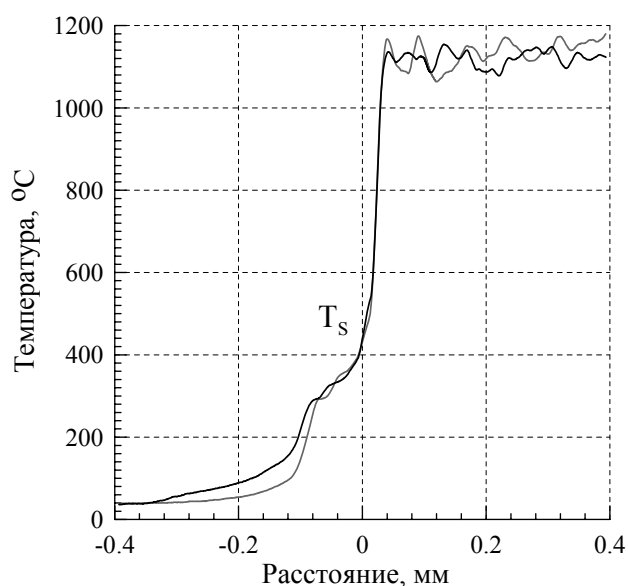


Рис. 7. Распределение температуры в волне горения смеси, содержащей 60 % ПХА, при давлении 32 атм

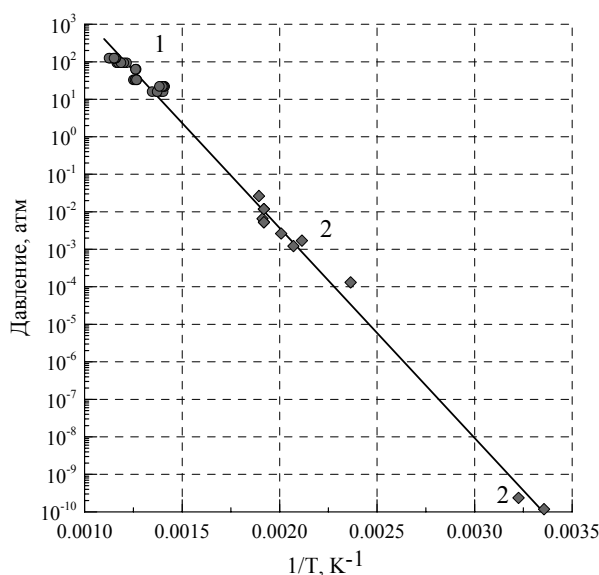


Рис. 8. Сравнение температуры поверхности (1) и температур кипения ДОС (2) при разных давлениях

Для установления механизма горения важную информацию можно получить из изучения распределения температуры в волне горения. Термопарные исследования систем с низким кислородным коэффициентом осложнены большим количеством конденсированных продуктов горения. В данной работе термопарные исследования проводились на составе, содержащем 40 % связующего и 60 % ПХА2. Как видно из рис. 7 волна горения смеси имеет однопламенную структуру, на полученных профилях можно идентифицировать температуру поверхности и максимальную температуру горения. Максимальная температура горения с увеличением давления от 16 до 120 атм растет от 1080 до 1280 °С. Расчет температуры горения по программе REAL [9] дает 940 и 1100 °С, соответственно.

Градиенты температуры в газовой области над поверхностью горения очень высокие. Так, при давлении 16 атм экспериментально определенные градиенты в параллельных опытах лежат в области от $4 \cdot 10^5$ до 10^6 К/см. Полученные значения градиентов температуры не могут использоваться для составления теплового баланса, поскольку они близки к предельному значению для данного вида термопар [10]. Тем не менее, полученные данные свидетельствуют о высокой скорости тепловыделения над поверхностью смеси.

На рис. 8 представлена зависимость обратной температуры поверхности от давления для исследованного состава. Как видно, температуры поверхности хорошо согласуются с зависимостью температуры кипения пластификатора ДЭС [11]. Ранее отмечалось [12], что как для самого ПХА, так и для систем с высоким содержанием ПХА температуры поверхности определяются с температурами диссоциации ПХА.

Сопоставление максимальной температуры горения исследованной смеси с расчетной адиабатической температурой показывает существенное завышение экспериментальной температуры горения по сравнению с расчетной. Объяснением этого явления является образование неравновесного количества сажи, получающегося в результате пиролиза углеводородного связующего. Подобное явление ранее наблюдалось для топливных композиций на основе нитрата и перхлората аммония [13, 14].

Проведенные исследования позволяют предположить следующий механизм горения топливных композиций с низким кислородным коэффициентом. Скорости горения смесей даже с мелкими частицами ПХА падают ниже скорости горения чистого ПХА, горение которого определяется реакциями в к-фазе [15]. Относительно слабая зависимость скорости горения смесей от размера частиц ПХА, низкая температура пламени свидетельствует в пользу большого вклада к-фазных реакций. Низкие скорости горения предопределяют большие прогретые слои, превышающие и размер частиц окислителя и размер элементарной ячейки смеси. Казалось бы, этот факт означает, что смеси горят как единое целое. Тем не менее, отличия в скоростях горения смесей с различным размером окислителя показывают, что все-таки скорости превращения окислителя, связующего, прилегающего к окислителю, и прослойки связующего не одинаковы.

Обнаруженный на профилях излом, связанный испарением пластификатора ДЭС, показывает, что температура поверхности смесей лежит ниже температуры поверхности горения самого ПХА. Это означает, что окислитель разлагается/газифицируется в аэрозольной зоне над поверхностью, сам находясь по-прежнему в конденсированном состоянии. Нельзя исключать и взаимодействие окислителя с горючим на поверхности частиц ПХА в кипящем слое пластификатора.

Снижение температуры пламени при переходе от сбалансированных смесей к смесям забалластированных горючим может привести к тому, что ведущей стадией горения станет не реакция окисления-восстановления второго порядка, а процесс разложения. Это предполагает снижение показателя в законе горения с величины близкой к единице к величине порядка 0,5. Горение же с ведущей реакцией в конденсированной фазе обычно характеризуется высокими значениями показателя ν в законе горения [15]. Так, для ПХА теоритическое значение показателя ν составляет около 0,75. Очень низкий показатель для смеси на основе ПХА3 указывает на очень своеобразный режим горения. Скорее всего, низкие значения показателя обусловлены большим вкладом в скорость горения пиролиза

углеводородной прослойки, температура которого слабо меняется с давлением. При высоких давлениях рост скорости горения для этих смесей связан с переходом на другой режим – к горению по эстафетному механизму. При этих давлениях размер частиц ПХА становится больше их собственного прогретого слоя и они становятся способными сгорать самостоятельно. Тем более это касается горения топлива под действием наиболее быстрогорящего пламени – первичного.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beckstead M.W., Derr R.L. and Price C.F. A Model of composite solid-propellant combustion based on multiple flames // AIAA J. 1970. V. 8, № 12. P. 2200-2207.
2. Gross M.L., Felt S.A., Beckstead M.W. Two-dimensional modeling of ap composite propellants with detailed kinetics: particle size effects // AIAA Paper. 2006-4925.
3. Gross M.L., Beckstead M.W. Diffusion flame calculations for composite propellants using a vorticity-velocity formulation // J. Propulsion and Power. 2009. V. 25, № 1. P. 74-82.
4. Gross M.L., Beckstead M.W. Steady-state combustion mechanism of ammonium perchlorate composite propellants // J. Propulsion and Power. 2011. V. 27, № 5. P. 1064-1077.
5. Summerfield M., Sutherland G.S., Webb M.J. et al. Burning mechanism of ammonium perchlorate propellants // New York, Academic Press. 1960. V. 1, ch. 6. P. 141-182.
6. Kohga M., Hagihara Y. Self-quenched combustion of fuel-rich AP/HTPB composite propellant // Sci. and Tech. Energetic Materials. 2003. V. 64, № 2. P. 68-74.
7. Price E.W., Chakravarthy S.R., Sigman R. K. et al. Pressure dependence of burning rate of ammonium perchlorate-hydrocarbon binder solid propellants // AIAA Paper. 1997-3106.
8. Марголин А.Д., Чуйко С.В. Нестабильность горения пористого заряда с самопроизвольным проникновением продуктов горения в поры // Физика горения и взрыва. 1966. Т. 2, № 3. С. 119-124.
9. Belov G.B. Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1998. V. 23. P. 86-89.
10. Синдицкий В.П., Егоршев В.Ю., Березин М.В. и др. Методы исследования горения энергетических материалов // Лабораторный практикум. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. 104 с.
11. Dioctyl Sebacate, Material safety data sheets.
URL: <http://www.proguardcoatings.com/MSDS%20w%20dot%20in%20pdf/MSDS%20W%20DOT%20INFO/MSDS%209911%20EPDM%20RUBBER%20SEALANT%20GRAY%20pdf.pdf> (дата обращения: 15.03.2012).
12. Kubota N. Combustion wave structures of ammonium perchlorate composite propellants // J. Propulsion and Power. 1984. V. 2, № 4. P. 296-300.
13. Vorozhtsov A., Archipov V., Bondarchuk S. et al. Ballistic characteristics of solid propellants containing dual oxidizer // Proc. 1st European Conf. for Aerospace Sciences. Moscow, Russia, 14-18 September 2005. P. 1-8.
URL: <http://www.onera.fr/eucass/2005/Proceedings/5.03.01.pdf> (дата обращения: 15.03.2012).
14. Sinditskii V.P., Egorshv V.Yu., Tomasi D. et al. Combustion mechanism of AN-based propellants // J. Propulsion and Power. 2008. V. 24, № 5. P. 1068-1077.
15. Синдицкий В.П., Егоршев В.Ю., Серушкин В.В., Филатов С.А. Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе // Физика горения взрыва. 2012. Т. 48, № 1. С. 89-109.

COMBUSTION STUDY OF AMMONIUM PERCHLORATE-BASED PROPELLANTS WITH LOW OXIDIZER-TO-FUEL RATIO

Sinditskii V.P., Chernyi A.N., Marchenkov D.A.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

SUMMARY. The combustion behavior of mixtures of ammonium perchlorate (AP) with hydrocarbon-based binder has been investigated. It is shown that an increase in the content of binder results in a decrease in the burning rate of composition, which leads to an increase in the AP decomposition degree in the condensed phase. The temperature profiles in the combustion wave have been obtained. It is shown that the surface temperature of the investigated propellants is determined by the evaporation of plasticizer. The measured maximum combustion temperatures are slightly higher than calculated adiabatic ones, due to the formation of nonequilibrium amounts of carbon in the combustion products.

KEYWORDS: combustion, ammonium perchlorate, binder, temperature profile.

Синдицкий Валерий Петрович, доктор химических наук, профессор, декан инженерного химико-технологического факультета, заведующий кафедрой ХТОСА, РХТУ им. Д.И. Менделеева, тел.8(495)496-60-27, e-mail: vps@rctu.ru

Чёрный Антон Николаевич, аспирант, каф. ХТОСА, ИХТ факультет, РХТУ им. Д.И. Менделеева

Марченков Дмитрий Алексеевич, студент, каф. ХТОСА, ИХТ факультет, РХТУ им. Д.И. Менделеева