

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ИХ ПЛАМЕНАХ

Г.В. Сакович, В.Ф. Комаров

Представлены экспериментальные результаты по влиянию добавок органических веществ различного химического строения на скорость горения разных композиций на основе перхлората аммония. Показано, что наблюдаемые эффекты не находят объяснения без привлечения информации о химических реакциях в пламенах горящих конденсированных систем.

Тепловая теория стационарного горения конденсированных систем Беляева-Зельдовича построена на постулате баланса тепла, требуемого на испарение или газификацию конденсированной фазы системы с поступающим к ней теплом, выделяющимся в газофазных реакциях продуктов, оттекающих от конденсированной фазы [1].

Применимость этого подхода была подтверждена экспериментально на примере горения жидких и легкоплавких бризантных взрывчатых веществ [2, 3].

Однако специфика газофазных реакций окисления-восстановления в оттекающем от конденсированной фазы газовом потоке (последовательность, параллельность, разветвленность) в более сложных гетерогенных композициях, отсутствие знаний их кинетических параметров привели к их подмене приближенными значениями. Пространственная тепловая картина процесса усложнилась. Помимо понятий начальной температуры T_0 , температуры газа T_r и максимальной скорости тепловыделения в газовой фазе ϕ_r^{\max} (рис.1), появились понятия эффективной температуры газа $T_{эф}$, температуры поверхности конденсированной фазы T_s , определяемой как за счет теплоприхода из газовой фазы, так и выделения тепла в самой конденсированной фазе. Все это привело к появлению множества моделей процесса горения [4] при ограниченности методов их экспериментальной проверки и утрате возможности расчета скорости горения сложных систем.

На сегодня появился новый и пока наиболее информативный метод изучения химии и кинетики реакций, протекающих в пламенах горящих конденсированных систем [5, 6]. Несмотря на то, что из-за больших трудностей измерений при повышенных давлениях большинство экспериментов проведено авторами при давлениях ниже атмосферного и, в

отдельных случаях, до 1 МПа, новый метод дал ценную для теории информацию.

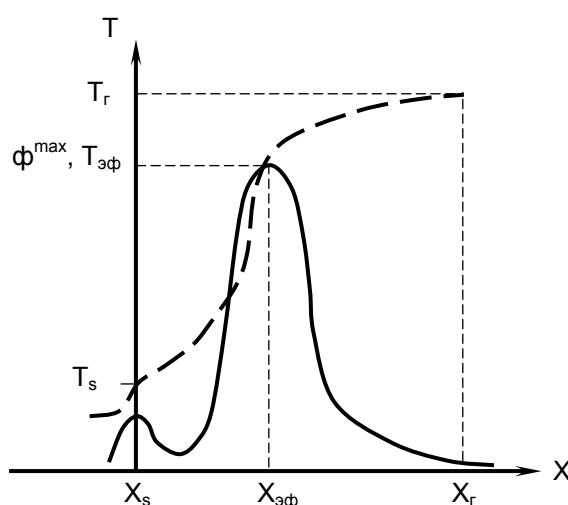


Рис. 1. Пространственно-тепловая схема горения конденсированных систем

С его помощью установлено, что при горении перхлората аммония (ПХА) в газовую фазу поступают HClO_4 и NH_3 , расходующиеся по длине пламени в эквимолекулярных соотношениях [5], а при горении смесевых систем ПХА с полиметилметакрилатом расход аммиака сильно отстает от расхода HClO_4 [7] за счет появления углеводородных фрагментов. Для композиции с АДНА в газовой фазе обнаружены ее пары [8,9], а для состава на основе октогена в газовую фазу поступает до 70% паров последнего [6,10]. Даже эти сведения уже позволяют поставить вопрос о необходимости изучения кинетики газофазных реакций и, в первую очередь, реакций окисления углеводородных фрагментов газифицирующегося органического горючего конденсированных систем.

Не отрицая вклада экзотермических реакций в конденсированной фазе горячей системы на формирование скорости горения, ниже мы рассмотрим ряд экспериментальных

фактов, которые, на наш взгляд, не могут быть восприняты без учета химических реакций, протекающих в пламенах.

Признаки, оказавшиеся удачными при расчетах скорости горения жидких и легкоплавких бризантных взрывчатых веществ, были нами [11] проверены в композициях, содержащих 80% ПХА с различными по химическому строению органическими веществами с температурами плавления $T_{пл} = 320\div 560$ К и кипения $T_{кип} = 510\div 670$ К, т.е. с температурами, реализующимися на поверхности горящих конденсированных систем. Теплоты сгорания Q органических веществ различались от 2400 до 11000 ккал/кг. Реализованные скорости горения композиций в области давлений $P = 2\div 4$ МПа различались предельно на порядок, но какой-либо функциональной связи с упомянутыми параметрами веществ обнаружено не было. Таким образом, роль органического горючего в формировании скорости горения оказалась определяю-

щей в системах с одним окислителем, но причинность наблюдаемых различий не вскрыта.

Для выявления роли органического горючего в формировании скорости горения были проведены эксперименты на составах, содержащих 75% ПХА с 25% органических горючих, таких как полистирол (ПС), эпоксидная смола (ЭС) и бутилкаучук (БК) с условными формулами $[CH]$, $[C_{20}H_{22}O_3]$ и $[CH_2]$ соответственно. Во всех составах 5% масс. горючего заменялось на термостойкие полимеры из класса полиазополиаренов, формулы которых представлены в таблице №1. Там же приведены сведения по разложению ПХА и состава на основе бутилкаучука при 510 К (значок «+» и «-» обозначают эффект ускорения или торможения распада). Эффект изменения скорости горения z при $P = 4$ МПа в виде соотношения скорости горения составов с добавками к скорости горения состава с 25% исходного горючего приведен там же.

Таблица 1
Влияние добавок полиазополиаренов на скорость горения конденсированных систем, разложение ПХА и состава на основе бутилкаучука

№ п/п	Добавка	$z = u/u_0$ для составов на			Эффект разложения	
		ПС	ЭС	БК	ПХА	состава БК
1		1,15	1,13	1,70	+	+
2			1,27		-	
3			1,37		+	
4			1,59	1,36	-	+
5		1,49	1,50	1,26	-	-
6				1,52		+
7				1,81	+	+

Все проверенные добавки полиазополиаренов привели к увеличению скорости горения всех трех вариантов составов при различающихся эффектах их влияния на распад окислителя и композиционного состава. Эффект увеличения скорости горения при этом

не может быть соотнесен с калорийностью базовых горючих и изменением ее за счет добавок полиазополиаренов.

Рассмотренное выше относится к замене большей доли базового горючего на термостойкий полимер.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ИХ ПЛАМЕНАХ

Мы поставили эксперимент на составе, содержащем 80% ПХА и 20% бутилкаучука с заменой 1% каучука на органические вещества различного химического строения, вклю-

чив и один из полиазополиаренов. Химические формулы добавок и эффект влияния на скорость горения при $P = 4$ МПа приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние добавок 1% масс. органических веществ на скорость горения при $P = 4$ МПа состава на основе бутилкаучука

№ п/п	Добавка	$z = u/u_0$
1	Полиазополиарен $\left[\text{=N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N} \right]_n$	1,31
2	Азобензол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,89
3	Дифенил $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$	1,33
4	Дифениламин $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	1,38
5	Диаминобензол $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	0,71
6	Хризоидин $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$	0,39
7	Карбамид $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	0,85
8	Антрацен $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	0,58
9	Фенантрен $\text{C}_{19}\text{H}_{12}$	0,78

Ускоряющее влияние полиазополиарена сохранилось и при малом его содержании в композиции. Близкие к полиазополиарену аналоги – азобензол и дифенил – привели к ингибированию и ускорению процесса соответственно. Высокоэффективным ингибитором горения оказался хризоидин, содержащий в своем составе две свободные аминогруппы. Подробное обследование его воздействия на горение системы на основе ПХА и бутилкаучука показало следующее. С увеличением давления эффект ингибирования возрастает (рис. 2, кривая 1), снижение содержания органического горючего также усиливает эффект ингибирования и лишь при переходе к горению ПХА с 1% хризоидина эффект снижается (рис. 2, кривая 2). С увеличением содержания добавки эффект усиливается, стремясь к насыщению (рис. 2, кривая 3). В то же время хризоидин увеличивает скорость распада ПХА при 510 К.

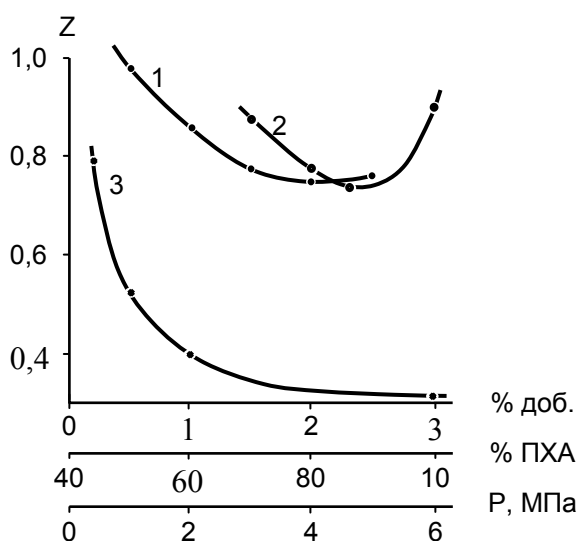


Рис. 2. Влияние добавки хризоидина на изменение скорости горения при различных давлениях (1)б содержания ПХА в составе (2) и содержания добавки (3) при $P = 4$ МПа

Если теперь принять во внимание уже отмечавшееся различие в расходовании аммиака в пламени ПХА и в системе с органическим горючим [6, 7], то реакциями, обеспечивающими величину и расстояние от горячей поверхности ϕ_{Γ}^{\max} , будут реакции окисления углеводородных фрагментов продуктов газификации, что согласуется с их большой реакционной способностью как по константам скорости реакций окисления-восстановления, так и по энергиям разрыва связей. Для углеводородных же пламен добавки amino-, фосфор- и галогенсодержащих соединений являются ингибиторами, как и для конденсированных систем на основе ПХА [12]. Однако ингибирующее влияние малых количеств добавок полиядерных углеводородов остаются непонятными.

Таким образом, изложенное свидетельствует о важности роли в формировании скорости горения конденсированных систем процессов, протекающих в их пламенах, изучение которых может дать возможность совершенствования тепловой теории горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я.Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // ЖЭТФ – 1942. – Т.12 – Вып.11/12 – С. 498–524.
2. Беляев А.Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. – М.: Наука, 1968 – 255 с.
3. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. – М.: Наука, 1966 – 346 с.
4. Гусаченко Л.К., Зарко Е.В., Зырянов В.Я., Бобрышев В.П. Моделирование процесса горения твердых топлив. – Новосибирск: Наука. – 1985. – 181с.
5. Коробейничев О.П. Динамическая зондовая масс-спектрокопия пламен и процессов разложения конденсированных систем // ФГВ. – 1987. – Т. 23 – №5. – С.64–76.
6. Korobeynichev O.P., Paletsky A.A., Volkov E.N., Terechenko A.G., Polyakov P.D. Investigation of Flame structures of HMX/GAP Propellant at 0,5 MPa // Novel Energetic Materials and Applications. 9IWCP – The Ninth Internat. Workshop on Combustion and Propulsion, Italy, 14–18 September 2003. – Paper 43. – Pp.1-12.
7. Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Шварцберг В.М., Чернов А.А., Заболотный А.Е., Емельянов И.Д. Исследование структуры пламен слоевых систем на основе ПХА // ФГВ – 1990. – Т.26 – №2. – С.53–58.
8. Korobeynichev O.P., Bolshova T.A., Paletsky A.A. Modeling the Chemical Reactions of Ammonium Dinitramide (AND) in a Flame. // Combustion and Flame – 2001. – V.126 – Pp.1516–1523.
9. Kuibida L.V., Korobeynichev O.P., Shmakov A.G., Volkov E.N., Paletsky A.A., Mass Spektrometric Study of Combustion of GAP – and AND-based Propellants.// Combustion and Flame – 2001. – V.126 – Pp.1655–1661.
10. Paletsky A.A., Korobeynichev O.P., Tereshchenko A.G., Volkov E.N., Polyakov P.D. Flame Structure of HMX/GAP Propellant at Nigh Pressure // Abstracts of 30th Intern. Symposium on Combustion. Chicago, USA, July 25–30. – 2004. – Pp. 47.
11. Иванов Г.В., Шибяев Г.И., Комаров В.Ф., Болдырев В.В. Горение перхлората аммония в смеси с различными органическими веществами // ФГВ. – 1967. – Т.3 – №2. – С.315–317.
12. Комаров В.Ф. Катализ и ингибирование горения твердых топлив на основе перхлората аммония // ФГВ. – 1999. – Т.35 – №6 – С.76–90.