

В. Г. Иванов, Г. Л. Савинов

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ГИДРАЗИНАТОВ ПЕРХЛОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ. ГОРЕНИЕ

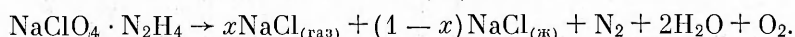
Исследовано горение дигидразината перхлората лития и моногидразината перхлората натрия в интервале давлений $0,1 \div 7$ МПа. Установлено, что горение протекает с неполным окислением горючей части комплексов. Выявлена однозначная связь скорости горения с температурой поверхности заряда. Показано, что скорость горения гидразинатов определяется реакциями окисления гидразина в поверхностном слое (расплаве) κ -фазы. Определены энергии активации ведущих стадий горения.

Характер термического разложения гидразинатов перхлоратов лития и натрия, в процессе которого кроме простого отщепления координационно связанного гидразина происходит частичное окисление его перхлоратом в расплаве [4], показывает, что при горении гидразинатов существенную роль могут играть реакции в конденсированной фазе — в расплаве на поверхности заряда.

Горение гидразинатов изучали в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона в интервале давлений $p = 0,1 \div 7$ МПа. Скорость горения u определяли методом фоторегистрации, температурный профиль горения дигидразината перхлората лития (ДГПЛ) измеряли прокатанными до 20 мкм вольфрамрепиевыми термомпарами с регистрацией на шлейфовом осциллографе Н-115. В случае моногидразината перхлората натрия (МГПН) ввиду положительного (+50 %) кислородного баланса [4] тонкие (20—50 мкм) термомпары сгорали, поэтому использовали предварительно окисленную с поверхности термомпару толщиной 100 мкм и фиксировали только максимальную температуру горения. Продукты сгорания анализировали на хроматографе ЛХМ-80.

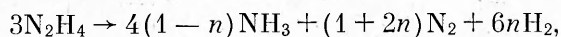
Заряды ДГПЛ готовили путем порционной подпрессовки в кварцевые трубки диаметром 8,5 мм с последующим оплавлением накаливаемой проволокой по методике [2]. Менее чувствительный к механическим воздействиям, однако разлагающийся при плавлении [4, 3] МГПН, порционно запрессовывали в трубки из оргстекла внутренним диаметром 7 мм. Предварительные эксперименты показали практическое отсутствие влияния материала оболочки на горение МГПН. Осмотр и взвешивание трубок после сгорания заряда показывают, что при этом происходит лишь незначительная абляция трубки. Анализ газообразных продуктов показал отсутствие в них окислов углерода. Плотность зарядов находилась в пределах $1,95\text{—}2,0$ г/см³. Ввиду высокой гигроскопичности гидразинатов [3] все операции по приготовлению зарядов велись в боксе в атмосфере сухого аргона.

Общие закономерности горения. Горение гидразинатов при полном окислении гидразина протекает по следующим уравнениям:



Расчетные теплота сгорания и адиабатическая температура горения ДГПЛ (без учета диссоциации продуктов) составляют соответственно 5040 Дж/г и 2970 К. В случае МГПН расчетная низшая теплота сгорания зависит от соотношения жидкого и газообразного NaCl в продуктах сгорания, а максимальная температура горения лимитируется температурой кипения NaCl при соответствующем давлении.

При неполном окислении гидразина, что наблюдается в области умеренных давлений, часть его экзотермически разлагается в газовой фазе по суммарному уравнению [4—5]



где n — степень диссоциации аммиака. Теплота разложения зависит от

степени диссоциации аммиака:

$$Q_{N_2H_4} = 3500 - 1920n, \text{ Дж/г.}$$

Степень окисления гидразина и характер его разложения в этом случае могут быть оценены по наличию в составе продуктов сгорания кислорода, водорода и аммиака. При этом n легко определяется исходя из уравнения разложения и мольного соотношения водорода и аммиака в продуктах сгорания.

Заряды ДГПЛ диаметром более 10 мм способны гореть, хотя и с большой неполнотой сгорания, при атмосферном давлении, в то время как нижний предел зарядов МГПН диаметром 7 мм составляет 0,7 МПа. При горении гидразинатов на поверхности зарядов наблюдается образование слоя расплава, вспененного продуктами газификации и реакции в конденсированной фазе, которая особенно ярко выражена у ДГПЛ при атмосферном давлении.

Зависимости скорости горения от давления (рис. 1) для обоих гидразинатов имеют излом, связанный с изменением показателя ν в законе скорости горения $u = Br^\nu$ от $\nu < 1$ до $\nu > 1$. Давление, соответствующее смене режима горения, составляет 1,8 и 2,6 МПа для ДГПЛ и МГПН.

В исследованном интервале давлений наблюдается неполное окисление гидразина, фиксируемое по наличию в продуктах сгорания водорода и связанное со значительным различием в температурах газификации компонентов — отщеплением гидразина уже при 310—570 К, в то время как быстрое разложение перхлоратов начинается при 670—770 К [1, 3]. При этом неокисленная часть гидразина экзотермически разлагается в газовой фазе на водород и азот ($n \approx 1$). Параметры законов скорости горения гидразинатов приведены в табл. 1.

Механизм горения гидразинатов. Дигидразинат перхлората лития при атмосферном давлении горит в медленном низкотемпературном режиме ($T_{\max} = 1035$ К) с большой неполнотой окисления. В этом режиме основное тепловыделение происходит в слое расплава на поверхности заряда, поскольку разница температур поверхности $T_{\text{п}}$ и T_{\max} находится в пределах от 160 до 340 К (табл. 2). Наличие слоя расплава

Таблица 1

Законы скорости горения гидразинатов перхлоратов щелочных металлов

| Гидразинат | p , МПа | B , см/с | ν | u (см/с) при $p=1,8$ МПа |
|------------|-----------|------------|-------|----------------------------|
| ДГПЛ | 0,3—1,8 | 1,16 | 0,86 | 1,9 |
| | 1,8—3,9 | 0,37 | 1,4 | |
| МГПН | 0,7—2,6 | 0,57 | 0,66 | 0,84 |
| | 2,6—7,0 | 0,25 | 1,5 | |

Таблица 2

Параметры горения ДГПЛ при атмосферном давлении

| Температура, К | | | u , см/с | ze | $\gamma_a \frac{dT_{\text{п}}}{dT_0}$ |
|----------------|----------------|------------|------------|-------|---------------------------------------|
| T_0 | $T_{\text{п}}$ | T_{\max} | | | |
| 293 | 875 | 1035 | 0,100 | 1,305 | — |
| 333 | 895 | 1095 | 0,110 | 1,260 | 0,500 |
| 373 | 905 | 1125 | 0,120 | 1,190 | 0,375 |
| 443 | 925 | 1185 | 0,140 | 1,080 | 0,333 |
| 453 | 930 | 1215 | 0,145 | 1,970 | 0,333 |
| 473 | 935 | 1245 | 0,155 | 1,900 | 0,333 |
| 503 | 945 | 1285 | 0,175 | 1,820 | 0,333 |

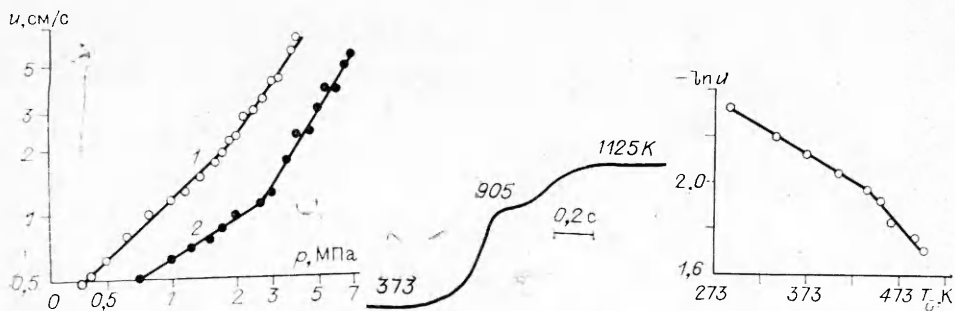


Рис. 1. Зависимости скорости горения ДГПЛ (1) и МГПН (2) от давления.

Рис. 2. Температурный профиль горения ДГПЛ при атмосферном давлении ($T_0 = 373$ К).

Рис. 3. Зависимость скорости горения ДГПЛ при $p = 0,1$ МПа от начальной температуры.

Рис. 4. Зависимость T_{\max} и T_n горения ДГПЛ от давления (линии — температура кипения LiCl, точки — температурные измерения).

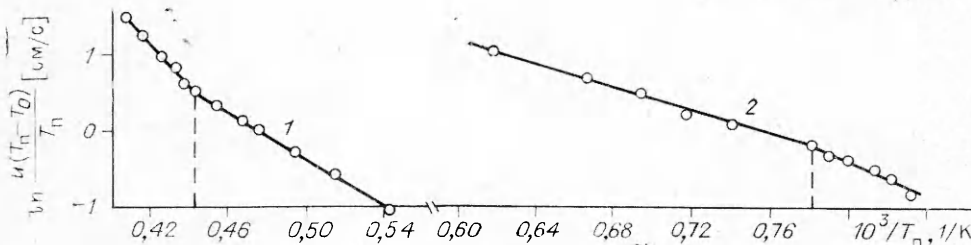
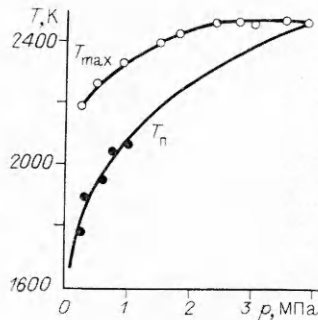


Рис. 5. Зависимость скорости горения ДГПЛ (1) и МГПН (2) от температуры поверхности.

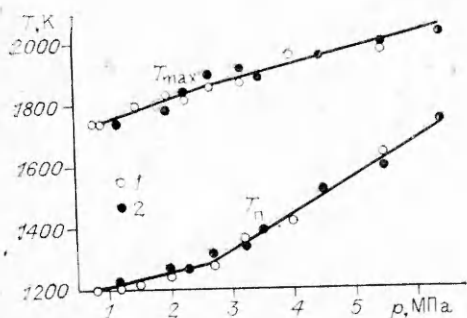


Рис. 6. Зависимость T_{\max} и T_n при горении МГПН (1 — термомпара, 2 — по составу продуктов сгорания).

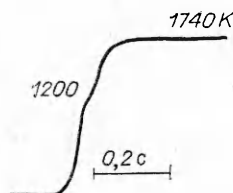


Рис. 7. Осциллограмма температуры при горении МГПН ($p = 0,8$ МПа).

и температуры поверхности отчетливо фиксируется на температурном профиле (рис. 2).

С ростом начальной температуры заряда T_0 увеличиваются T_n и T_{\max} (см. табл. 2). Зависимость логарифма скорости горения от начальной температуры имеет излом при $T_0 = 443$ К (рис. 3), соответствующий полному расплавлению и гомогенизации расплава ДГПЛ [1, 3]. Значения температурного коэффициента $\beta = d \ln u / d T_0$ в интервалах 293—443 и 443—503 К равны соответственно $2,25 \cdot 10^{-3}$ и $4,14 \cdot 10^{-3}$ К $^{-1}$. С ис-

пользованием этих данных нетрудно определить, что значения критерия Зельдовича $Ze = \beta(T_n - T_0) > 1$ во всех случаях (см. табл. 2), и ведущую роль при горении играет реакционная зона к-фазы.

Несмотря на низкие температуры горения этот режим устойчивый, так как экспериментальная величина критерия Новожилова $r_0 = -dT_n/dT_0 < 1$ (см. табл. 2) и начиная с $T_0 = 443$ К близка к расчетному значению $r_p = (Ze - 1)^2 / (Ze + 1) = 0,3$. В случае ведущей реакции в конденсированной фазе должно наблюдаться однозначное соответствие между u и T_n [6]. При $T_0 = 443$ К ДГПЛ можно рассматривать как полностью гомогенное ВВ с ведущей реакцией в к-фазе и в соответствии с теорией Зельдовича [6, 7]:

$$u = \frac{1}{\rho c (T_n - T_0)} \sqrt{2\lambda Q k_0 \exp(-E/RT_n) \frac{RT_n^2}{E}}$$

Экспериментальные данные хорошо спрямляются в координатах $\ln[u(T_n - T_0)/T_n]$; $1/T_n$ и дают значение энергии активации $E \approx 92$ кДж/моль, совпадающее с величиной E для первой стадии разложения ДГПЛ (окисления гидразина в расплаве), полученной в [1].

При $p > 0,2 \div 0,25$ МПа горение ДГПЛ переходит в быстрый высокотемпературный режим с $T_{\max} = 2200 \div 2470$ К (рис. 4), который существует до давлений 3,8 — 3,9 МПа. Выше 3,9 МПа поджигание заряда ДГПЛ во всех случаях приводит к взрыву.

В случае ведущей реакции в конденсированной фазе, протекающей с достаточно большим тепловыделением, температура поверхности может достигать температуры кипения продукта реакции — хлорида лития и определяться зависимостью $T_{\text{кип}}(p)$. При $T_n < T_{\text{кип}}$ на поверхности заряда в отсутствие диспергирования должно происходить накопление хлорида лития, однако появление конденсированного остатка хлорида лития в трубках после сгорания заряда наблюдается лишь при $p > 3$ МПа. Поскольку при повышенных давлениях (в отличие от атмосферного, см. рис. 2) на температурных профилях отсутствует четко выраженная «ступенька», оценку величины T проводили по излому прямой $T(x)$ в координатах $\ln(T - T_0)$, x [8].

Полученные в области низких (до 1 МПа) давлений результаты хорошо коррелируют с расчетной зависимостью $p = 5290 \times \exp(-150700/RT_{\text{кип}})$ для хлорида лития (см. рис. 4, 2). При $p > 1$ МПа точно зафиксировать T_n по имеющимся данным не представлялось возможным.

Из данных рис. 4 видно, что разность $T_{\max} - T_n$ невелика и быстро уменьшается с ростом давления ($(T_{\max} - T_n) \ll (T_n - T_0)$) и основное тепловыделение происходит также в конденсированной фазе. Подтверждением ведущей роли к-фазы служит величина критерия Ze , рассчитанная с использованием экспериментально определенного при 1 МПа значения $\beta = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Обработка результатов в координатах $\ln[u(T_n - T_0)/T_n]$, $1/T_n$ дает однозначную связь u и T_n (рис. 5) и два значения энергии активации 260 и 410 кДж/моль, соответствующие двум режимам с $\nu < 1$ и $\nu > 1$ (излом зависимости при 1,8 МПа, см. рис. 5, табл. 1).

Величина $E_1 = 260$ кДж/моль ($\nu < 1$) при этом совпадает с энергией активации разложения перхлората лития [1, 9, 10], а $E_2 = 410$ кДж/моль ($\nu > 1$), возможно, представляет собой сумму E_1 и теплоты испарения хлорида лития ($260 + 150,7 = 410,7$ кДж/моль). Рассчитанные в соответствии с [6, 7] значения показателя степени в законе скорости горения для ведущей реакции в к-фазе $\nu = E/2L_{\text{исп}}$ (за $L_{\text{исп}}$ принята величина для хлорида лития 150,7 кДж/моль), равные 0,86 и 1,36, также практически совпадают с экспериментальными (см. табл. 1).

Что касается взрывов зарядов ДГПЛ при $p > 3,9$ МПа, то они, очевидно, связаны с полным переходом при этом давлении горения в к-фазу ($T_n = T_{\max}$, см. рис. 4), возникновением широкой зоны вспененного расплава, что должно приводить к детонации [7]. Полнота окисле-

ния гидразина, оцененная по составу продуктов сгорания при 3,8 МПа, составляет ~80 %.

Моногидразинат перхлората натрия во всем исследованном интервале давлений сгорает с большой неполнотой, несмотря на двойной избыток кислорода в молекуле. Максимальная температура горения (рис. 6) не достигает температуры кипения хлорида натрия (2150 и 2690 К при 1 и 7 МПа). В продуктах сгорания обнаружен кислород и большое количество неокисленного водорода. Полнота сгорания (окисления гидразина) η , рассчитанная на основе состава продуктов сгорания, изменяется от 0,3 до 0,56 при 1 и 6,5 МПа.

Проверка корректности определения максимальной температуры термпарой (диаметр 100 мкм) осуществлялась путем расчета T_{\max} на основе результатов анализов состава продуктов сгорания. В качестве реперной величины принималось соотношение водорода и азота. Теплота сгорания с учетом неполноты определялась как сумма теплоты сгорания МГПН Q_1 и разложения неокисленного гидразина Q_2 (1580 Дж/г при $n = 1$): $Q = \eta Q_1 + (1 - \eta) Q_2$, а $T_{\max} = T_0 + Q/\bar{c}$, где \bar{c} — средняя теплоемкость с учетом состава продуктов сгорания. Полученные результаты достаточно хорошо коррелируют между собой (см. рис. 6).

В случае МГПН температура поверхности должна быть значительно ниже, чем у ДГПЛ, и не связана с испарением хлорида натрия. В отличие от ДГПЛ в данном случае на термограммах горения наблюдаются достаточно четко выраженные ступеньки в области 1200—1700 К (рис. 7), связанные с более широким слоем расплава (в отсутствие испарения хлорида) или, возможно, с «вытягиванием» расплава более толстой термпарой при выходе ее на поверхность. С учетом относительно длительного пребывания термпары в широком слое расплава, температура ступеньки может быть идентифицирована как температура поверхности заряда. Проверка соответствия температуры ступеньки T_{π} проводилась расчетным путем, исходя из предположения, что разложение неокисленной части гидразина происходит только в газовой фазе. Тогда $T_{\pi} = T_{\max} - \Delta T$, $\Delta T = (1 - \eta) Q_2 / \bar{c}_1$, где \bar{c}_1 — средняя теплоемкость продуктов сгорания в интервале $T_{\max} - T_{\pi}$. В данном случае также наблюдается хорошее совпадение результатов (см. рис. 6).

Температурные зависимости (см. рис. 6) претерпевают излом при $p = 2,6$ МПа, что совпадает со сменой закона горения МГПН (см. табл. 1). При этом также наблюдается однозначная связь скорости горения с T_{π} (рис. 5, 2), однако в данном случае с ростом давления выше 2,6 МПа зависимость $u(T_{\pi})$ ослабевает. Для участков $p < 2,6$ МПа ($\nu < 1$) и $p > 2,6$ МПа ($\nu > 1$) $E = 260$ и 117 кДж/моль и совпадают со значениями E для высокотемпературного разложения перхлората натрия и экзотермического разложения МГПН в расплаве [1]. Очевидно, с ростом давления роль низкотемпературной стадии разложения МГПН возрастает и она становится ведущей.

Таким образом, при горении гидразинатов перхлоратов щелочных металлов ведущую роль играют реакции в расплаве на поверхности конденсированной фазы, кинетические параметры которых совпадают с параметрами термического разложения гидразинатов.

Характерная особенность гидразинатов — наличие участков устойчивого горения с $\nu > 1$, которое, возможно, связано с образованием на поверхности заряда вспененного продуктами газификации слоя расплава достаточной толщины и возникновением режима «отрыва» тепловой волны в конденсированной фазе [6, 7].

Вторая особенность — неполное окисление гидразина и водорода, несмотря на стехиометрическое (ДГПЛ) или даже избыточное (МГПН) содержание кислорода и высокие температуры. Возможными причинами этого явления могут быть большая разница в температурах газификации компонентов [1] и сильное различие в скоростях истечения из трубки легких продуктов распада гидразина (молекулярная масса 10,7) и кислорода. Решение этих вопросов требует дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. Г., Савинов Г. Л. Экзотермические реакции гидразинатов перхлоратов щелочных металлов. Термическое разложение // ФГВ.— 1991.— 27, № 3.
2. Анников В. Э., Кондриков Б. Н. Критический диаметр горения тетрила // Там же.— 1979.— 15, № 1.— С. 57.
3. Росоловский В. Я., Воронина З. Г. // ЖНХ.— 1968.— 13, № 12.— С. 3202.
4. Греков А. П., Веселов В. Я. Физическая химия гидразина.— Киев: Наук. думка, 1979.
5. Большаков Г. Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива.— Л.: Химия, 1983.
6. Гусаченко Л. К., Зарко В. Е. и др. Моделирование процессов горения твердых топлив.— Новосибирск: Наука, 1985.
7. Зельдович Я. Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика.— М.: Наука, 1984.
8. Бахман И. И. и др. Горение и взрыв.— М.: Наука, 1977.— 194 с.
9. Markowitz M. M., Boryto D. A. // J. Phys. Chem.— 1960.— 64, N 11.— P. 1711—1714.
10. Solymosi F., Braun G. Acta chimica. Acad. Scintiarum Hungaricae.— 1967.— 52, N 1.— P. 1—6.

г. Томск

Поступила в редакцию 17/IV 1990,
после доработки — 1/XI 1990

УДК 534.222

Н. Н. Смирнов, А. Г. Бердюгин

О СУЩЕСТВОВАНИИ СТАЦИОНАРНЫХ САМОПОДДЕРЖИВАЮЩИХСЯ РЕЖИМОВ СГОРАНИЯ ПОРИСТЫХ И КАНАЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Теоретически показано, что существует стационарный самоподдерживающийся режим распространения конвективного фронта пламени в канальных и пористых топливах. Наличие специфической структуры зоны горения приводит к появлению качественно нового режима распространения — дозвукового относительно конденсированной фазы и сверхзвукового относительно газовой фазы перед фронтом. При этом конечные состояния продуктов реакции расположены на ветви детонационной адиабаты, отвечающей слабой детонации. Показано, что скорость волны при постоянных средней плотности и теплопроводности топлива переменна и может регулироваться выбором размеров индивидуальных каналов.

Исследования различных режимов конвективного горения канальных и пористых топлив показали [1—9], что скорости распространения конвективного фронта пламени существенно выше скоростей горения, лимитируемых кондуктивной теплопередачей, и составляют сотни метров в секунду. При относительно небольших скоростях затекания газов в канал поверхность топлива воспламеняется в результате теплового контакта с горячими продуктами реакции. При некоторых внешних условиях через определенное время после зажигания в канале формируется волна сжатия достаточной интенсивности, и поверхность канала воспламеняется потоком ударно-сжатого газа [10].

Математическое моделирование процесса, проведенное с использованием нестационарных квазиодномерных моделей [6—11], подтвердило существование самоподдерживающихся режимов, при которых скорость распространения фронта не зависит от условий на открытом торце заряда, сообщающемся с внешней средой (в зоне продуктов реакции). В численных экспериментах получено [6, 10], что даже при резком сбросе давления затухания канального заряда не происходит, как это имело бы место при горении монолитного заряда. Более детальные исследования показали, что во многих случаях самоподдерживающиеся режимы распространения с постоянной в среднем скоростью конвективного фронта