

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 547.362+621.452

# ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ АДИАБАТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ С УГЛЕВОДОРОДОМ ОТ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОСЛЕДНЕГО

© 2020 г. Е. М. Дорофеенко<sup>1</sup>, Д. Б. Лемперт<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: lempert@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 11.07.2019;

после доработки 18.11.2019;

принята в печать 20.11.2019

В последние годы получил большое развитие поиск новых систем для повышения эффективности авиационных топлив путем введения вместе с обычными углеводородами и высокоэнтальпийных углеводородов, например ароматических ацетиленов, а также небольшого количества твердого окислителя для предварительного диспергирования топлива, прежде, чем оно поступит в камеру дожигания. Было обнаружено новое явление – температура адиабатического превращения пары “перхлорат аммония + диэтилбензол (ДЭБ)” ведет себя совсем не так, как в случае пары “углеводородный каучук (или предельный углеводород) + перхлорат аммония”; в большом диапазоне содержания ДЭБ (от 30% до практически 100%) адиабатическая температура превращения смеси практически не изменяется. Показано, что это есть следствие высокой энтальпии образования углеводородного горючего, когда в результате адиабатического превращения индивидуального горючего (в отсутствие иных компонентов, в том числе воздуха) температура достигает 1950–2000 К.

*Ключевые слова:* высокоэнтальпийные углеводороды, окислитель, температура адиабатического превращения.

DOI: 10.31857/S0207401X20090046

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведутся разработки составов топливных систем, способных гореть в газогенераторе без доступа воздуха с образованием большого количества горючих газов (например, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) и высокодисперсных соединений, способных в дальнейшем (при их поступлении в камеру дожигания) к практически полному сгоранию в потоке горячего воздуха. Горючая смесь, которая должна образоваться из исходного топлива в газогенераторе, есть продукт адиабатического экзотермического превращения (практически горения) исходного топлива. В результате должны быть достигнуты температуры продуктов предварительного распада выше 1500 К, после чего эти продукты поступают в камеру дожигания, где они уже сгорают полностью до CO<sub>2</sub> и воды в потоке горячего воздуха [1]. Таким образом, суммарное тепловыделение  $Q_{sum}$  при сгорании исходного топлива идет на создание ракетной тяги. Такой двухстадийный путь окисления топлива по ряду причин оказывается существенно более эффективным, чем непосредственное сжигание исходного твердого горючего в воздухе. Для того чтобы подвергнуть исходную топливную смесь

быстропротекающему экзотермическому превращению в отсутствие воздуха, в ней должен содержаться окислитель, например перхлорат аммония (ПХА), который вступает в экзотермическое взаимодействие с углеводородом [1, 2]. Поскольку энергетический потенциал топлива в наибольшей мере зависит от суммарной теплоты сгорания  $Q_{sum}$  его компонентов, то использование ПХА (его теплота сгорания равна около 2.0 МДж/кг против 43–45 МДж/кг у углеводородов) в качестве диспергатора однозначно снижает  $Q_{sum}$ . Для повышения  $Q_{sum}$  было предложено использовать вместо ПХА высокоэнтальпийные полиазотистые соединения, у которых теплота сгорания существенно выше (14–18 МДж/кг), чем у ПХА [3]. Это приводит к росту дальности полета летательных аппаратов до 18%. Затем было предложено использовать в качестве диспергаторов вещества с одновременно высокой теплотой сгорания (что повысит  $Q_{sum}$ , а для этого придется снизить высокое содержание азота и кислорода в диспергаторе) и высокой величиной стандартной энтальпии образования ( $\Delta H_f^\circ$ ), иначе исходная смесь не будет способна к самостоятельному мощному экзотермическому

процессу. В качестве такого диспергатора было предложено использовать 1,4-диэтилбензол (ДЭБ,  $C_{10}H_6$ ), имеющий теплоту сгорания 4196 МДж/кг и величину  $\Delta H_f^\circ = 3970$  кДж/кг [4]. Было экспериментально показано, что ДЭБ горит при давлениях инертного газа 20–60 атм даже в индивидуальном состоянии без какого-либо окислителя [5].

При изучении поведения расчетной температуры адиабатического превращения ( $T_{ad}$ ) систем, содержащих ДЭБ, при давлении 5.0 МПа в отсутствие иных исходных продуктов, в том числе воздуха, был обнаружен определенный парадокс – на кривой зависимости  $T_{ad}$  от содержания компонентов ДЭБ и ПХА обнаружен очень большой участок, соответствующий содержанию ДЭБ от 30 до 100%, когда  $T_{ad}$  практически не изменяется.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей поведения зависимости  $T_{ad}$  смесей ПХА с некоторыми углеводородами, в основном с высокоэнтальпийным ДЭБ, от массового соотношения ПХА/углеводород.

### Методы исследования

Анализ расчетных данных проводили в отношении температуры адиабатического превращения  $T_{ad}$  при 5.0 МПа (это примерное рабочее давление в применяемых газогенераторах) и состава продуктов такого превращения в зависимости от природы исходного горючего состава и его доли в смеси с ПХА с помощью программы расчета термодинамических равновесий ТЕРРА [6]. В качестве горючих компонентов были рассмотрены ДЭБ ( $C_{10}H_6$ , ( $\Delta H_f^\circ = 3971$  кДж/кг [4]), полиэтилен ( $C_nH_{2n}$ ,  $\Delta H_f^\circ = -1793$  кДж/кг [7]), стандартное углеводородное связующее (УС) смесевых твердых ракетных топлив ( $H_{119.21}C_{72.15}O_{0.68}$ ,  $\Delta H_f^\circ = -393$  кДж/кг [8]) и углерод;  $\Delta H_f^\circ$  ПХА принята равной  $-2500$  кДж/кг [9].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 1 видно, как принципиально отличается кривая зависимости  $T_{ad}$  от доли горючего для композиции с ДЭБ. Если в случае других горючих после достижения содержания горючего в 29–32%  $T_{ad}$  продолжает падать, хоть и с заметно меньшей скоростью, то в случае с ДЭБ  $T_{ad}$  устанавливается постоянной вплоть до 100%-ного содержания ДЭБ. Для понимания такого феномена прежде всего был изучен состав продуктов сгорания (или адиабатического превращения) системы ПХА + ДЭБ (рис. 2). Видно, что именно в этой точке, где содержание ДЭБ равно 30%, наблюдается резкий перелом на кривой зависимости  $T_{ad}$  от доли горючего (рис. 1). Справа от этой точки сразу начинается линейный

рост содержания сажи, который продолжается вплоть до 100%-ного содержания ДЭБ в исходной композиции. В этой же точке резко меняется ход кривой содержания СО – после линейного подъема концентрация СО начинает резко падать. И при том же содержании ДЭБ (30%) в продуктах адиабатического превращения полностью исчезает вода. Замечательно еще и то, что именно в этой точке г-атомные содержания углерода и кислорода уравниваются и практически единственным С- и/или О-содержащим продуктом превращения является СО.

Для того чтобы разобраться с полученным феноменом (см. выше), был проведен ряд исследований для выяснения, как влияют величина  $\Delta H_f^\circ$  горючего компонента и его элементный состав на состав продуктов адиабатического превращения и на значения  $T_{ad}$ . Что же является побудительной причиной такого парадокса в системе ПХА + ДЭБ: различие элементных составов или столь высокая разница в величинах  $\Delta H_f^\circ$  ДЭБ и других горючих компонентов? Для ответа на этот вопрос изменяли величину  $\Delta H_f^\circ$  соединения  $C_{10}H_6$  от  $-1800$  до  $+8000$  кДж/кг (при этом не будем теперь называть его ДЭБ, рис. 3). Видно, что если у вещества  $C_{10}H_6$   $\Delta H_f^\circ = 3970$  кДж/кг (это случай ДЭБ), то при содержании  $C_{10}H_6$  выше 30% правая ветка температурной кривой практически параллельна оси абсцисс (это было уже отмечено выше при обсуждении данных на рис. 1); при увеличении  $\Delta H_f^\circ$  выше 3970 кДж/кг наблюдается рост  $T_{ad}$ , а при снижении – падение. Точно так же, если мы будем задавать для вещества  $C_nH_{2n}$  более высокие (вплоть до 6000 кДж/кг) величины  $\Delta H_f^\circ$  (рис. 4), чем это имеет место в случае полиэтилена, то окажется, что общий вид кривой зависимости  $T_{ad}$  от содержания  $C_nH_{2n}$  в его смеси с ПХА при  $\Delta H_f^\circ = 6000$  кДж/кг становится мало отличимым от аналогичной зависимости для смеси ДЭБ с ПХА (рис. 1). При этом следует отметить, что значения  $T_{ad}$  на горизонтальных участках этих двух кривых для смесей ПХА +  $C_nH_{2n}$  с  $\Delta H_f^\circ = 6000$  кДж/кг и ПХА + ДЭБ практически равны. Тот факт, что значения  $T_{ad}$  становятся равными при существенно различных величинах  $\Delta H_f^\circ$ , легко объяснить тем, что в составах с одинаковым содержанием углеводорода (ДЭБ или полиэтилен) больше водорода в системе с полиэтиленом, а это существенно снижает температуру горения [10].

При изучении продуктов адиабатического превращения системы ПХА +  $C_nH_{2n}$  при значении его  $\Delta H_f^\circ = +6000$  кДж/кг видно (рис. 5), что качественно повторяется все наблюдаемое для системы ДЭБ + ПХА лишь с тем отличием, что

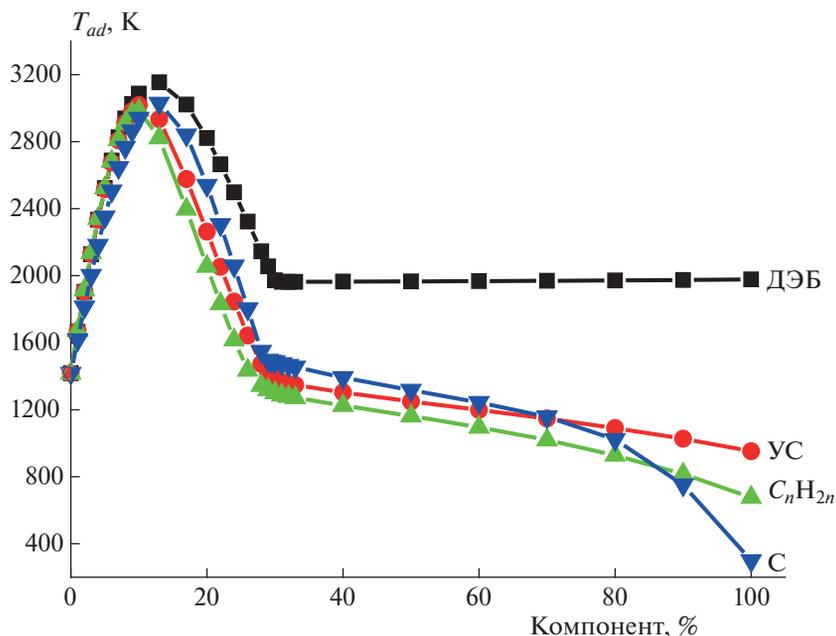


Рис. 1. Зависимость  $T_{ad}$  системы ПХА + горючее от состава смеси и природы горючего.

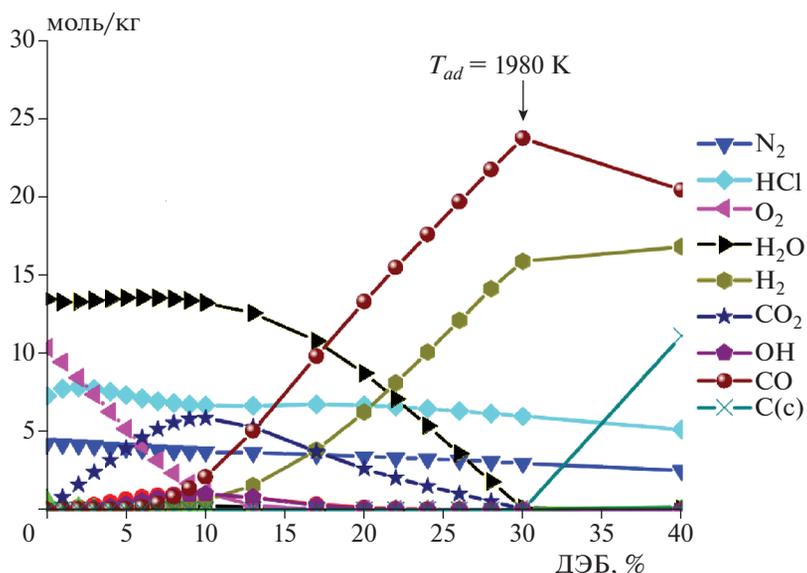


Рис. 2. Продукты адиабатического превращения смеси ПХА + ДЭБ в зависимости от соотношения компонентов.

образование сажи начинается при содержании горючего не 30%, а 32%. Это объясняется другим соотношением С/Н в горючем компоненте — именно при этих содержаниях горючего в каждой из систем наблюдается равенство г-атомных содержаний С и О, а также уже нет воды и начинается резкое падение содержания СО.

Если же снизить величину  $\Delta H_f^\circ$   $C_{10}H_6$  до +1000 кДж/кг, когда  $T_{ad}$  в точке излома (при со-

держании  $C_{10}H_6$  30%) ~1535 К (рис. 3), то картина по содержанию продуктов термопревращения в этой точке количественно достаточно близка к той, что наблюдалась для этой же смеси, когда  $\Delta H_f^\circ$   $C_{10}H_6$  была равна 3971 кДж/кг (ДЭБ), см. рис. 2. Но если  $\Delta H_f^\circ$  снизить до -1800 кДж/кг, когда температура в точке, соответствующей минимуму содержания воды в продуктах ~1330 К, то картина несколько меняется — образование сажи

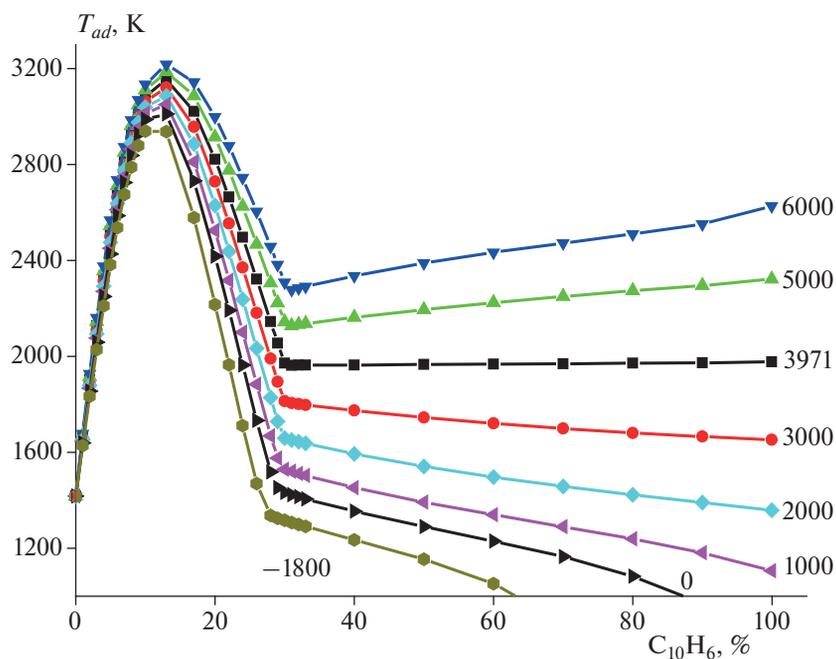


Рис. 3. Зависимость  $T_{ad}$  для смеси ПХА +  $C_{10}H_6$  от энтальпии образования горючего (цифры у кривых) и его содержания.

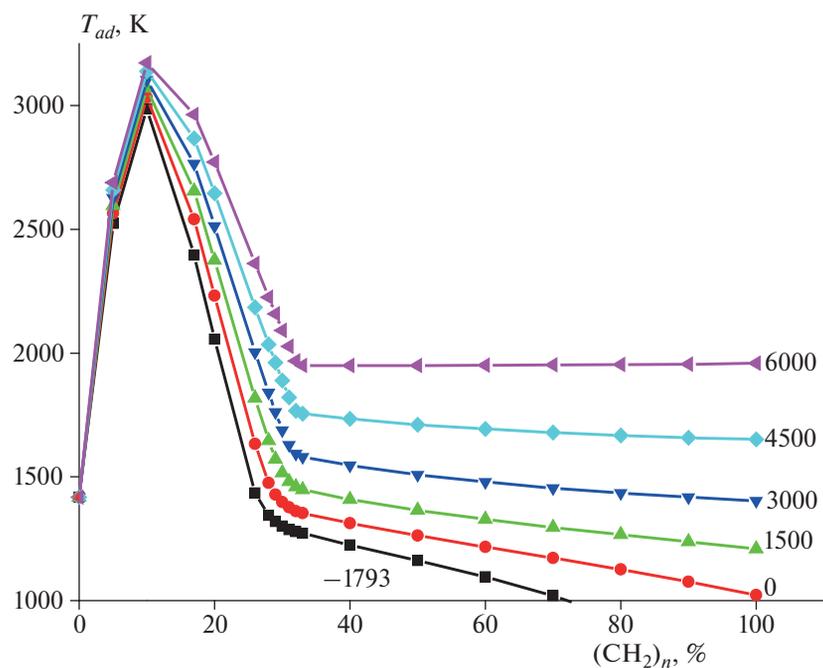


Рис. 4. Зависимость  $T_{ad}$  системы ПХА +  $C_nH_{2n}$  от энтальпии образования  $C_nH_{2n}$  (цифры у кривых) и его содержания.

и максимальное содержание  $CO$  отмечаются при содержании горючего несколько ниже (28% против 30%), чем в случае высокоэнтальпийного ДЭБ. В этой же точке содержание воды минимально для диапазона содержания  $C_{10}H_6$  от 10 до 50%, но все же далеко не нулевое (1.2 моль/кг, рис. 6).

Таким образом, на примере горючих  $C_nH_{2n}$  и  $C_{10}H_6$  показано, что так называемый аномальный вид кривой зависимости  $T_{ad}$  от содержания горючего может быть получен для смеси ПХА с любым углеводородом, но при определенной величине  $\Delta H_f^\circ$  последнего. Было специально показано, что

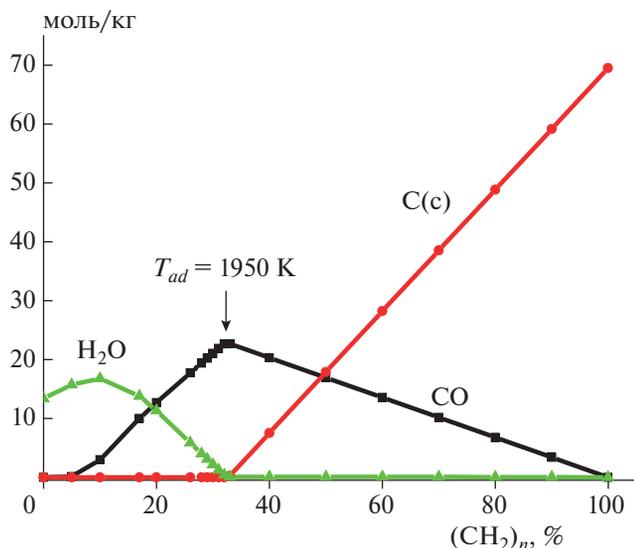


Рис. 5. Количество продуктов адиабатического превращения смеси ПХА +  $C_nH_{2n}$  с  $\Delta H_f^\circ = +6000$  кДж/кг в зависимости от содержания  $C_nH_{2n}$ .

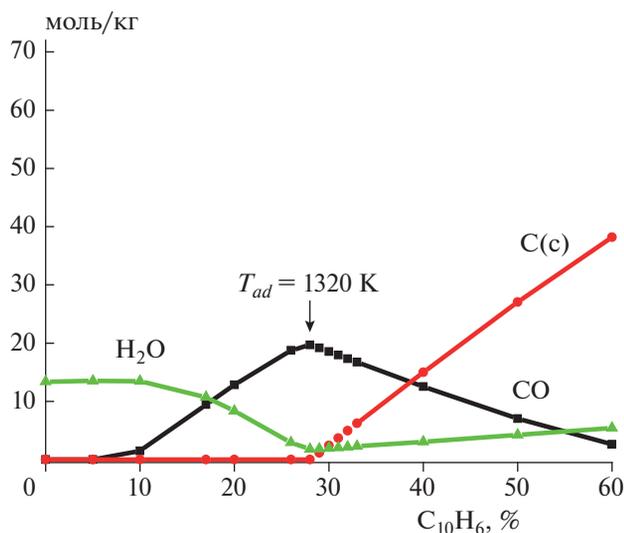


Рис. 6. Количество продуктов адиабатического превращения состава ПХА +  $C_{10}H_6$  с  $\Delta H_f^\circ = -1800$  кДж/кг в зависимости от содержания  $C_{10}H_6$ .

это справедливо не только в случае горючего углеводорода, но и углерода.

На рис. 7 приведены зависимости достигаемых значений  $T_{ad}$  композиций 30%  $C_{10}H_6$  + ПХА, 32.2%  $C_nH_{2n}$  + ПХА и 29.5% С + ПХА от  $\Delta H_f^\circ$  (во всех трех составах атомные содержания С и О равны). Именно, начиная с этих значений содержания горючего, в продуктах сгорания появляется сажа. Оказывается, что на каждой из частей рис. 7 две температурные кривые (для индивидуального

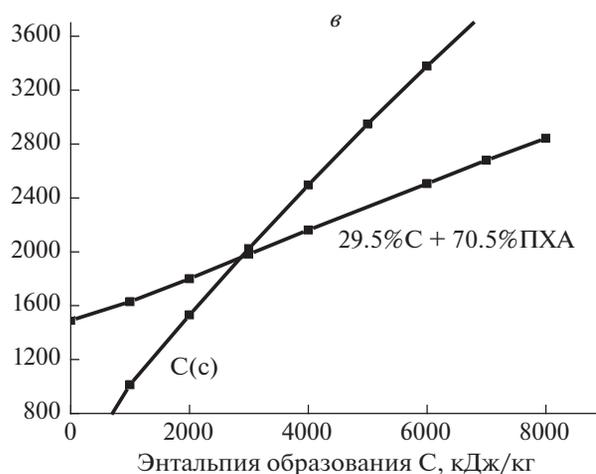
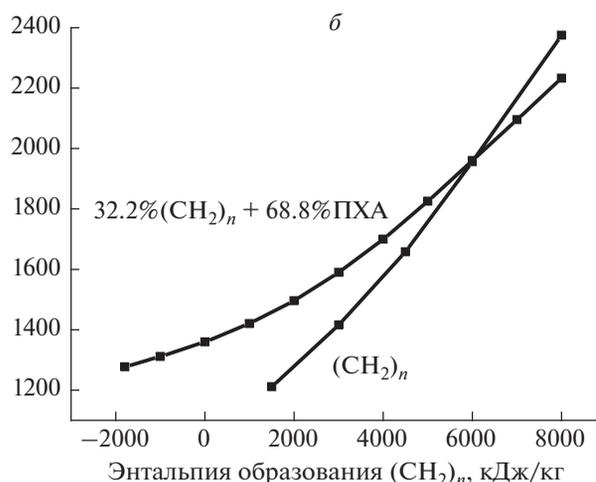
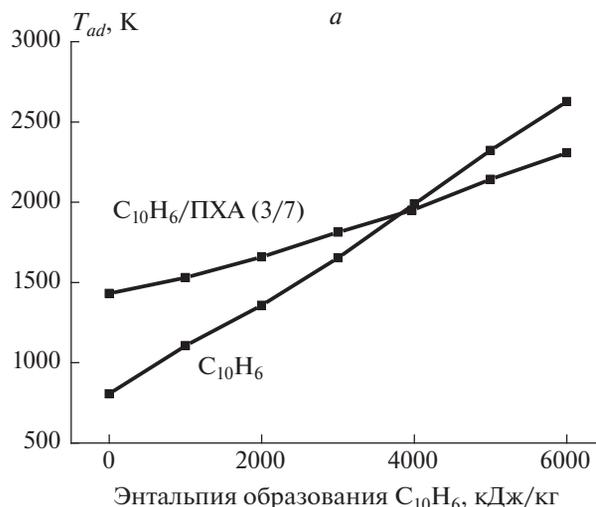
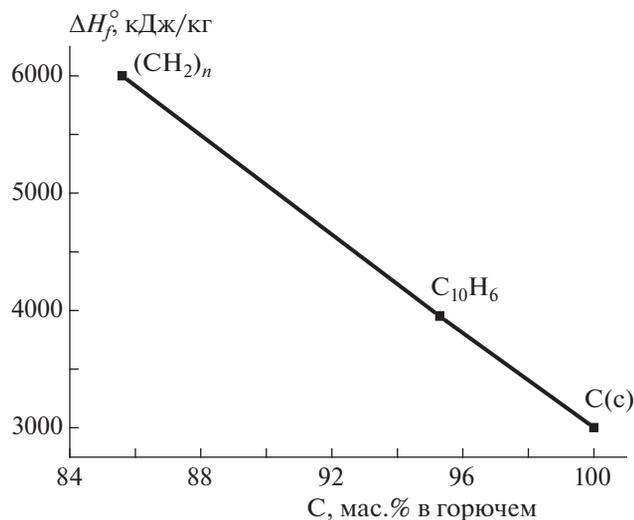


Рис. 7. Зависимости  $T_{ad}$  от  $\Delta H_f^\circ$  горючего компонента ( $C_{10}H_6$ ,  $C_nH_{2n}$  или С) для следующих систем: 30%  $C_{10}H_6$  + ПХА (а), 32.2%  $C_nH_{2n}$  + ПХА (б) и 29.5% С + ПХА (в).

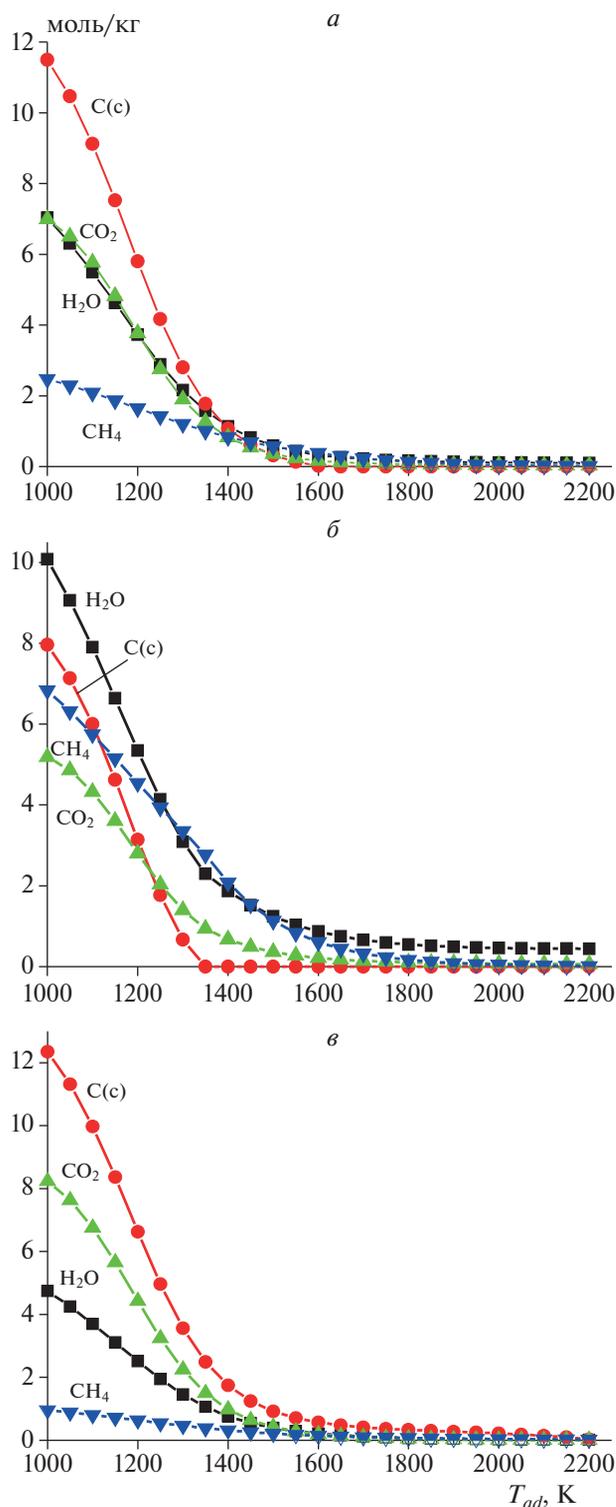
горючего и его смеси с ПХА при равных атомных содержаниях углерода и кислорода) пересекаются именно при  $T_{ad} \sim 1970-1980$  К. При этом величина



**Рис. 8.** Зависимость величины  $\Delta H_f^0$ , требуемой для равенства значений  $T_{ad}$  индивидуального горючего и его смеси с ПХА, от содержания углерода при равенстве атомных содержаний углерода и кислорода в композиции.

на  $\Delta H_f^0$ , обеспечивающая это равенство, тем выше, чем меньше водорода в горючем, и эта зависимость линейная (рис. 8). Следует отметить, что “навязывание” углероду высокой величины  $\Delta H_f^0$  (например, 3000 кДж/кг) имеет не только методический аспект, но это вполне реально, такого порядка  $\Delta H_f^0$  отмечены в фуллеренах [11, 12].

Осталось выяснить, почему для трех совершенно разных по элементному составу горючих (углерод, насыщенный углеводород, производное ацетилена) наблюдаемый феномен проявляется именно в диапазоне значений  $T_{ad}$ , близких к 1950–2000 К? Ответ на этот вопрос может дать рис. 9, где представлены температурные зависимости количества продуктов превращения в изотермических условиях (температуры зависят от заложенных величин  $\Delta H_f^0$  горючих компонентов) композиций 30%  $C_{10}H_6$  + 70% ПХА (рис. 9а), 32.2%  $C_nH_{2n}$  + 68.8% ПХА (рис. 9б) и 29.3% С + 70.7% ПХА (рис. 9в). Видно, что только ниже температур 1900–2000 К в продуктах термопревращения практически отсутствуют соединения углерода и водорода, кроме СО и  $H_2$  (данные для них не представлены на рис. 9, так как их содержания существенно выше 10 моль/кг; также не представлены данные для  $N_2$  и  $HCl$ , содержание которых почти не зависит от температуры). Термохимический расчет по программе ТЕРРА показывает, что при изотермических условиях для СО равновесные содержания  $CO_2$  и С чрезвычайно низки, по крайней мере при давлениях до 5–10 МПа. Именно этим и определяется значение  $T_{ad}$ , по до-



**Рис. 9.** Количество продуктов превращения композиций 30% ДЭБ + 70% ПХА (а), 32.2%  $C_nH_{2n}$  + 68.8% ПХА (б), 29.3% С + 70.7% ПХА (в) в изотермических условиях в зависимости от температуры.

стижении которого дальнейший рост доли горючего в смеси с ПХА практически не сказывается на ее величине.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено новое явление — температура адиабатического превращения пары “перхлорат аммония + диэтинилбензол” ведет себя совсем не так, как в случае пары “углеводородный каучук (или предельный углеводород) + перхлорат аммония”, а именно, в широком диапазоне содержаний ДЭБ (от 30% до практически 100%) адиабатическая температура превращения смеси практически не изменяется, тогда как в случае других горючих при росте их содержания в этом же диапазоне содержаний ДЭБ адиабатическая температура постоянно снижается. Показано, что прекращение падения адиабатической температуры смеси перхлорат аммония + ДЭБ начинается по достижении 30%-ного содержания ДЭБ, и именно по достижении этого содержания сажа в продуктах адиабатического превращения смеси. Тот факт, что температура адиабатического превращения пары “окислитель + горючее” может быть практически неизменной в очень высоком диапазоне содержаний компонентов, не связан с соотношением С/Н в горючем, а есть следствие высокой величины  $\Delta H_f^\circ$  индивидуального углеводородного горючего, когда в результате адиабатического превращения последнего (в отсутствие иных компонентов, в том числе воздуха) температура  $T_{ad}$  достигает 1950–2000 К.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по темам 008920140019 “Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем” и 008920150221 “Исследования рабочих процессов при горении твердых топлив в камере сгорания высокоскоростного прямооточного воздушно-реактивного двига-

теля” при финансовой поддержке программой Президиума РАН “Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности” (тема “Разработка твердых топлив и горючих для газогенераторов прямооточных....”).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В.Н., Быцкевич В.М., Верховолов В.К. и др. Интегральные прямооточные воздушно-реактивные двигатели на твердых топливах (Основы теории расчета). М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006.
2. Kalpakli B., Acar E.B., Ulas A. // Combust. and Flame. 2017. V. 179. P. 267.
3. Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С. // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 3. С. 322.
4. Лемперт Д.Б., Зюзин И.Н., Набатова А.В., Казаков А.И., Яновский Л.С. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 6. С. 14.
5. Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 10. С. 1848.
6. Трусов Б.Г. Тез. докл. III Междунар. симпоз. “Горение и плазмохимия”. Алматы: Изд-во Казак университета, 2005. С. 52.
7. Frankel M.B., Christensen L.D., Wilson E.R. // AIAA J. 1965. V. 3. № 3. P. 540.
8. Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G. // Central Eur. J. Energ. Mater. 2006. V. 3. № 4. P. 73.
9. Pearson G.S. Perchlorate Oxidizers: Oxidation and Combustion Reviews. V. 4. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1964.
10. Лемперт Д.Б., Дорофеев Е.М., Согласнова С.И., Матвеев А.А. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 7. С. 44.
11. An Xu-wu, He Jun, Bi Zheng // J. Chem. Thermodyn. 1996. V. 28. P. 1115.
12. Armitage A.A.F., Bird C.W. // Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. № 36. P. 5811.