

В.А. Архипов, Е.А. Козлов, Л.А. Савельева, Е.С. Синогина¹, Н.С. Третьяков²

О возможности снижения содержания аэрозольных частиц в продуктах сгорания твердых ракетных топлив

НИИ прикладной математики и механики при Томском государственном университете

¹ Томский государственный университет

² Томский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 17.01.2005 г.

Рассмотрена возможность снижения содержания конденсированных частиц в продуктах сгорания безметаллических твердотопливных систем за счет частичной замены перхлората аммония на нитрат аммония.

Введение

В современных композициях металлизированных и безметаллических твердых ракетных топлив (ТРТ) в качестве окислителя используется перхлорат аммония (ПХА). При этом в продуктах сгорания ТРТ содержатся токсичные компоненты (в частности, соляная кислота) и аэрозольные частицы [1, 2].

В связи с возросшими требованиями к экологии актуальной задачей является поиск нетрадиционных альтернативных подходов, ведущих к повышению экологичности объектов ракетно-космической техники.

Одним из перспективных направлений в решении этой проблемы является использование нитрата аммония (НА), частично или полностью заменяющего ПХА. Целью настоящей работы является экспериментальное определение содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания ТРТ, содержащих ПХА и НА в разных соотношениях.

Методика эксперимента

Опыты проводили в приборе постоянного давления объемом 2,4 л, снабженном специальным кварцевым отборником объемом 0,5 л, массой 25 г и вентилем для регулируемого сброса давления, который позволяет проводить медленный сброс давления и обеспечивает полноту отбора конденсированной фазы продуктов сгорания. Схема установки приведена на рис. 1. Технология проведения эксперимента состоит в следующем.

1. Измеряют массу образца m_1 .
2. Помещают образец на текстолитовую подложку и подключают запальное устройство.
3. Измеряют массу высушенного отборника m_2 и закрывают им исследуемый образец.
4. Собирают прибор постоянного давления и заполняют его азотом до заданного давления.

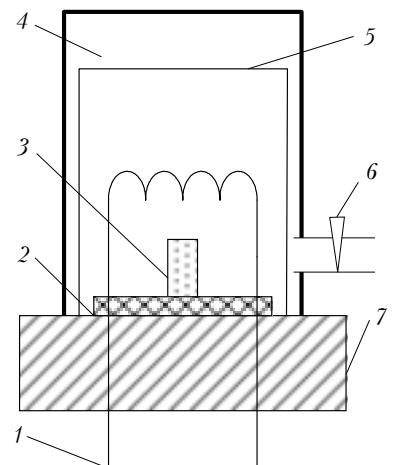


Рис. 1. Устройство для отбора конденсированных продуктов сгорания: 1 – запал из никромовой проволоки; 2 – текстолитовая подложка; 3 – образец топлива; 4 – прибор постоянного давления; 5 – кварцевый отборник; 6 – вентиль; 7 – крышка прибора постоянного давления

5. Включают запал и сжигают исследуемый образец. В ходе опыта давление в приборе не возрастает, так как к нему подключен ресивер (на рис. 1 не показан).

6. По окончании горения медленно выпускают газообразные продукты сгорания, разбирают прибор, вынимают отборник, собирают конденсированные продукты сгорания с текстолитовой подложки и помещают их в отборник.

7. Отборник высушивают при температуре $70 \div 75^{\circ}\text{C}$ и измеряют его массу m_3 .

8. Определяют содержание конденсированных веществ в продуктах сгорания по формуле

$$Z = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \cdot 100, \text{ мас. \%}.$$

Погрешность измерения массы составляет 0,002 г. Относительная погрешность определения Z

при значении доверительной вероятности 0,95 не превышает 10%.

В опытах использовали цилиндрические образцы ТРТ диаметром 10 мм, высотой 35 ± 40 мм и массой 10 г, изготовленные методом проходного прессования. Исследовали системы, содержащие ПХА и смешанный окислитель (ПХА + НА). Дисперсность ПХА — менее 50 мкм, дисперсность НА — менее 100 мкм. Коэффициент избытка окислителя рассматриваемых систем варьировался в диапазоне $\alpha = 0,40 \div 0,52$, типичном для штатных составов ТРТ. В качестве горючего-связующего использовали термостойкий бутилкаучук.

Результаты исследования

Результаты экспериментальных исследований, проведенных при значениях давления 2 и 6 МПа, характерных для реальных условий горения ТРТ в двигателе, представлены в табл. 1–3 и на рис. 2 и 3.

Влияние включения НА в состав окислителя показано в табл. 1 и на рис. 2.

Таблица 1

Содержание конденсированных веществ в продуктах сгорания ($\alpha = 0,43$)

Состав окислителя, мас. %		Z, мас. %	
ПХА	НА	$p = 2$ МПа	$p = 6$ МПа
100	0	9,4	7,3
99	1	7,9	6,5
98	2	6,6	6,0
96	4	5,6	1,5
94	6	5,5	1,5
92	8	5,6	1,5
90	10	5,2	1,0
85	15	6,1	1,6
80	20	7,2	1,4
75	25	7,0	6,0
70	30	7,5	6,1
60	40	—	6,1
50	50	—	—

Таблица 2

Содержание конденсированных веществ в продуктах сгорания (90% ПХА + 10% НА)

Содержание окислителя, мас. %	α	Z, мас. %	
		$p = 2$ МПа	$p = 6$ МПа
70,0	0,40	12,8	8,2
75,0	0,43	5,2	1,0
79,0	0,46	4,7	1,0
82,0	0,52	3,2	0,8

Таблица 3

Состав конденсированных продуктов сгорания ($\alpha = 0,43$)

Состав окислителя, мас. %	Z, мас. %		Состав конденсированных продуктов сгорания, мас. %			
	$p = 2$ МПа	$p = 6$ МПа	$p = 2$ МПа	$p = 6$ МПа	сажа	NH_4Cl
ПХА	$p = 2$ МПа	$p = 6$ МПа				
100	0	9,4	7,3	57,0	43,0	46,0
96	4	5,6	1,5	40,0	60,0	30,0
						70,0

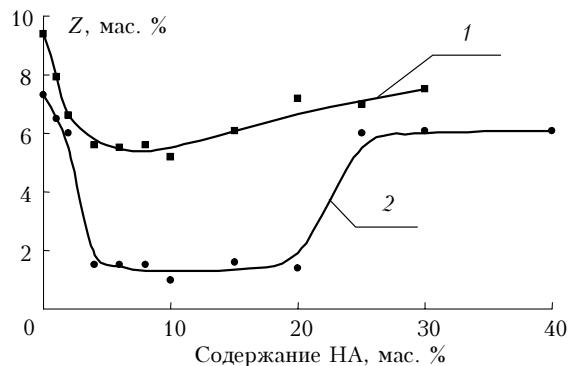


Рис. 2. Зависимость содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания при $\alpha = 0,43$ от содержания НА: 1 — $p = 2$ МПа; 2 — $p = 6$ МПа

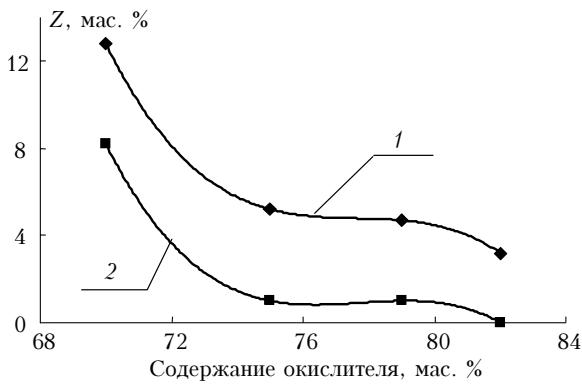


Рис. 3. Зависимость содержания конденсированных продуктов сгорания от содержания окислителя в топливе (90% ПХА + 10% НА): 1 — $p = 2$ МПа; 2 — $p = 6$ МПа

Введение в состав окислителя 4–10 мас. % НА приводит к снижению содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания при 2 МПа на 70%, а при 6 МПа — в 4,9 раза. При добавлении в окислитель 4 мас. % НА резко уменьшается содержание конденсированных продуктов сгорания. Их количество остается приблизительно постоянным, если вводить 4–10 мас. % НА.

При введении в окислитель свыше 10 мас. % НА количество конденсированных продуктов сгорания вновь увеличивается. Полученные результаты можно объяснить тем, что при разложении НА образуются оксиды азота, которые в небольшом количестве являются катализаторами разложения и горения ТРТ. Если содержание НА в окислителе растет, а следовательно, растет количество образующихся оксидов азота, то в соответствии с полученными результатами можно предположить понижение их каталитической способности. Следует отметить, что повышение содержания НА в окислителе свыше 10% при фиксированном α приводит к недогоранию топлива и, как следствие, к увеличению содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания. При давлении 6 МПа описанный эффект проявляется сильнее, что можно объяснить более полным, чем при 2 МПа, протеканием реакции, так как наряду с давлением увеличиваются температура и скорость реакции горения. Системы, содержащие только НА, при данном α не горят.

Данные по содержанию конденсированных веществ в продуктах сгорания ТРТ в зависимости от содержания окислителя в топливе или от величины коэффициента избытка окислителя α приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Увеличение коэффициента избытка окислителя топлива приводит к снижению содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания при прочих равных условиях. При увеличении содержания окислителя ($75,0 \div 82,0$ мас. %) количество конденсированных продуктов сгорания понижается незначительно. Полученные результаты можно объяснить каталитической активностью окислов азота.

Результаты анализа конденсированных продуктов сгорания ТРТ приведены в табл. 3.

Анализ химического состава конденсированных продуктов сгорания проводили по стандартной методике. Результаты анализа показали, что основными компонентами конденсированных продуктов сгорания являются сажа и хлорид аммония NH_4Cl . При давлении 6 МПа в результате реакции горения образуется меньшее количество конденсированных продуктов сгорания, чем при давлении 2 МПа.

При увеличении давления увеличивается температура горения, следовательно, растет скорость реакции и увеличивается количество газообразных продуктов сгорания ТРТ. Напротив, количество NH_4Cl для 6 МПа увеличивается по сравнению с реакцией, протекающей при давлении 2 МПа, так как повышение давления способствует образованию NH_4Cl .

Данные о составе хлорсодержащих газообразных веществ в продуктах сгорания ТРТ в зависимости от состава окислителя приведены в табл. 4, где показано процентное содержание газообразных веществ в общем количестве продуктов сгорания.

Таблица 4

Состав хлорсодержащих газообразных продуктов сгорания ($p = 2$ МПа)

Вещество	Содержание хлорсодержащих веществ, мас. %	
	ПХА	90% ПХА + 10% НА
HCl	29,860	26,360
Cl ₂	0,920	0,180
ClO	0,005	0,002
HCIO	0,030	0,020
<i>Итого</i>	30,815	26,562

Частичная замена ПХА на НА наряду со снижением содержания конденсированных продуктов сгорания приводит к снижению содержания хлорсодержащих веществ в продуктах сгорания, что подтверждается данными термодинамического расчета равновесного состава продуктов сгорания по методике [3]. В продуктах сгорания ТРТ находится значительное количество таких хлорсодержащих веществ, как соляная кислота HCl, молекулярный

V.A. Arkhipov, E.A. Kozlov, L.A. Savel'eva, E.S. Sinogina, N.S. Tret'yakov. **On a possibility of reducing the content of aerosol particles in products of combustion of solid propellants.**

The possibility of reducing the content of aerosol particles in products of combustion of free-of-metal propellant systems due to partial replacement of AP with NA is considered.

хлор Cl₂, оксид хлора (II) ClO и хлорноватистая кислота HClO.

Выводы

По результатам выполненных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы.

- В продуктах сгорания безметалльных составов твердых ракетных топлив на основе ПХА и бутилкаучука содержится значительное количество (до ~ 10 мас. %) конденсированных веществ, состоящих из аэрозольных частиц сажи и хлорида аммония, а также хлорсодержащих газообразных компонентов.

- Введение в состав окислителя 4 ÷ 10 мас. % НА, частично заменяющего ПХА, приводит к снижению содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания ТРТ на 70% (при давлении 2 МПа) и в 4,9 раза (при давлении 6 МПа).

- Увеличение коэффициента избытка окислителя топливной композиции в диапазоне $\alpha = 0,40 \div 0,52$ при прочих равных условиях также приводит к снижению содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания ТРТ в 4 раза (при давлении 2 МПа) и в 10,3 раза (при давлении 6 МПа).

- Эффект снижения содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания проявляется сильнее при увеличении давления в камере сгорания в диапазоне 2 ÷ 6 МПа. Это связано с увеличением полноты сгорания, температуры горения и скорости химических реакций с ростом давления.

- Введение в состав окислителя 10 мас. % нитрата аммония, частично замещающего перхлорат аммония, приводит к снижению на 13,8% (при давлении 2 МПа) хлорсодержащих газообразных продуктов сгорания.

- Таким образом, при введении в топлива, содержащие в качестве окислителя ПХА, небольшого количества (до 10 мас. %) НА, частично замещающего ПХА, приводит к значительному снижению содержания конденсированных и хлорсодержащих газообразных компонентов в продуктах сгорания, что дает возможность смягчения влияния ракетно-космической деятельности на окружающую природную среду.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проект 05-03-32729-а) и Минобразования РФ (проект Е02-12.3-108).

1. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую среду: Справочное пособие / Под ред. В.В. Алдушина, С.И. Козлова, А.В. Петрова. М.: АНКИЛ, 2000. 600 с.
2. Власов М.Н., Кричевский С.В. Экологическая опасность космической деятельности. М.: Наука, 1999. 240 с.
3. Соркин Р.Е. Газотермодинамика ракетных двигателей на твердом топливе. М.: Наука, 1967. 368 с.