

ТВЕРДЫЕ ТОПЛИВА, ИХ ОСОБЕННОСТИ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

В. Ф. Комаров, В. А. Шандаков

Федеральный научно-производственный центр «Алтай», 659322 Бийск

Сделан прогноз дальнейших исследований в области смесевых твердых топлив для ракетных двигателей. Ожидается, что перспективные топлива будут состоять из «активного» связующего и высокоэнтальпийного окислителя и не будут содержать металлического горючего. Энергетические показатели таких топлив обеспечивают увеличение эффективного удельного импульса на ≈ 50 (кг·с)/кг по сравнению с эксплуатируемыми сегодня. Рассмотрены пути снижения температуры газообразных продуктов сгорания твердых топлив вплоть до $300 \div 330$ К, что позволит использовать такие топлива в системах с традиционными материалами (металл, пластик, резина и др.). Изучены перспективы использования твердых топлив с повышенными температурами сгорания, а также возможность использования принципов компоновки твердых топлив в процессах синтеза различных веществ.

Химические ракетные топлива несколько десятилетий назад разделились на две группы: жидкие и твердые. Последние нашли широкое применение в самых разнообразных областях современной техники. В этой связи в дальнейшем мы опускаем слово «ракетные», хотя научная основа создания таких твердых топлив (ТТ) развивалась для ракетных двигателей на твердом топливе (РДТТ) и должна была обеспечивать их специфические требования [1].

Работу топлива в ракетном двигателе принято характеризовать импульсом реактивной силы, отнесенной к единице веса заряда (удельный импульс):

$$J = \frac{w}{g} \text{ [(кг·с)/кг]}. \quad (1)$$

Здесь g — ускорение силы тяжести; w — скорость истечения газа из сопла:

$$w \approx \sqrt{\frac{2n}{n-1} \frac{RT_k}{\mu}}, \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная, n — показатель адиабаты газа в сопле, T_k — температура газов в камере сгорания, μ — молекулярная масса продуктов сгорания.

Итак, чем выше температура T_k и меньше молекулярная масса μ , тем выше удельный импульс тяги. Температура в камере сгорания связана с калорийностью топлива Q соотношением

$$T_k \approx Q/c_p, \quad (3)$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении, что позволяет записать

$$J \sim \sqrt{2Q}, \quad (4)$$

т. е. чем выше калорийность топлива, тем выше его эффективность в РДТТ. Расчленив топливо на его составляющие, запишем

$$Q = \sum_{i=1}^n q_i, \quad (5)$$

где q_i — теплота сгорания основных компонентов топлива. Таким образом, важнейшее требование при создании ТТ состоит в том, что топливо должно содержать окислитель и горючее с высокой энтальпией образования ΔH_f , а при необходимости — металл или гидрид металла для повышения температуры в камере сгорания.

Особенности конструкций РДТТ [1] выдвигают требования к механическим свойствам ТТ (прочность, деформация, модуль упругости), которые, в свою очередь, задаются нагрузками на топливо в процессе подготовки, запуска и полета ракеты. Для удовлетворения этих требований в качестве горючего подбираются органические вещества из класса эластомеров, способные под воздействием химических реагентов образовывать высокоэластичные трехмерные структуры. Такая структура должна быть прочно скреплена с частицами окислителя. Для минимизации количества полимера в топливе, а это, как правило, повышение калорийности ТТ, необходимо добиться

максимально плотной упаковки частиц окислителя за счет подбора их размеров. Кроме того, необходимо осреднить (перемешать) набор разнородных компонентов и слить приготовленную смесь в корпус ракетного двигателя, для чего должна быть обеспечена определенная совокупность реологических характеристик этой смеси (вязкость, растекаемость и их изменение во времени при приложении переменных нагрузок) [2].

Эти требования выполняются за счет использования в топливе определенного количества (объема) жидковязкого органического вещества из класса эластомеров. Количество его должно несколько превышать объем пор твердой фазы (окислителя и металлического горючего), который может быть записан как

$$V_{\text{пор}} = V_{\text{н.т}} - V_{\text{т}}. \quad (6)$$

При $V_{\text{н.т}} = m_{\text{т}}/\rho_{\text{н.т}}$, $V_{\text{т}} = m_{\text{т}}/\rho_{\text{т}}$, $V_{\text{пор}} = m_{\text{ж}}/\rho_{\text{ж}}$ получим

$$m_{\text{ж}} = \frac{m_{\text{т}}\rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{н.т}}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{н.т}}}{\rho_{\text{т}}}\right). \quad (7)$$

Здесь V — объем; m — масса; ρ — плотность; индексы «ж», «т», «н.т» означают жидкую, твердую и насыпную твердую фазы соответственно. В практике создания ТТ вполне достижимыми являются значения $V_{\text{пор}} \approx 8\%$, а обеспечение всего комплекса перечисленных свойств топлива требует примерно двукратного количества жидковязкого компонента.

С учетом изложенного реальные ТТ могут существенно отличаться от оптимального топлива с позиции термодинамики состава. Поэтому приведенный на рис. 1 прогнозируемый прирост эффективного (ожидаемого к реализации) удельного импульса тяги условного ракетного двигателя ($\Delta J_{\text{эф}}$) от энтальпии образования окислителя ΔH_f рассчитан с использованием этих ограничений и экспериментально определенных физико-химических свойств компонента. За нуль принят эффективный удельный импульс топлива, которое в основной своей массе состоит из углеводородного горючего, соответствующего формуле $(C_xH_y)_n$ с $\Delta H_f = -354$ ккал/кг, а в качестве окислителя содержит нитрат аммония. В расчетах помимо углеводородного использовано «активное» горючее формулы $(C_xH_yN_zO_\xi)_n$ с $\Delta H_f = 42$ ккал/кг. Для анализа использованы все окислители, как уже применяемые в ТТ, так и синтезированные в последние годы. В качестве металлического горючего взят алюминий и гидрид алюминия.

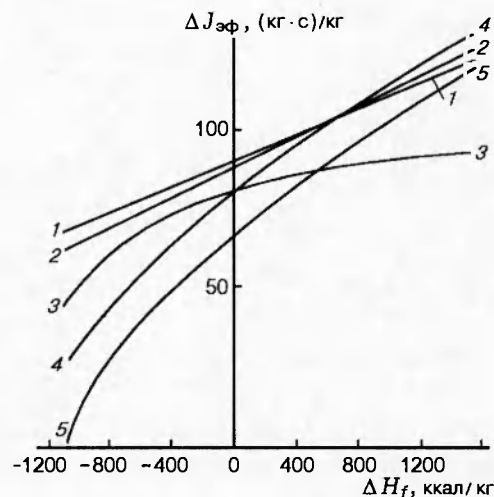


Рис. 1. Зависимости эффективного удельного импульса тяги ракетного двигателя от энтальпии образования окислителя для различных связующих:

1, 2, 4 — «активное» связующее с гидридом алюминия, алюминием и без металла соответственно; 3, 5 — углеводородное связующее с алюминием и без металла

Из рис. 1 следует, что при переходе в область положительных значений ΔH_f роль металла в повышении $\Delta J_{\text{эф}}$ падает и даже приводит к его уменьшению (кривые 3 и 5 — для углеводородного, 2 и 4 — для «активного» горючих). Замена алюминия его гидридом приводит к качественно той же зависимости (кривая 1). Данные рис. 1, перестроенные в координатах $\Delta J_{\text{эф}}$, T_k , укладываются на одну прямую (рис. 2) независимо от характера горючего, наличия металла или его гидрида. Это свидетельствует о том, что металл в составе ТТ лишь повышает температуру в камере сгорания.

Проведенный анализ позволяет прогнозировать дальнейшее будущее твердых топлив для РДТТ в компоновке их без металла, с «активным» горючим и высокоэнтальпийным окислителем. Подобные ТТ обещают быть более экологически чистыми (в продуктах сгорания отсутствуют хлорсодержащие вещества и высокодисперсные частицы окислов металлов). Ресурс их энергетических возможностей достаточно велик, и прирост эффективного удельного импульса тяги может достигать 50 (кг·с)/кг по сравнению с лучшими эксплуатируемыми топливами. Отсутствие металла положительно скажется и на эрозионной стойкости сопла.

ТТ как источник газа помимо РДТТ мо-

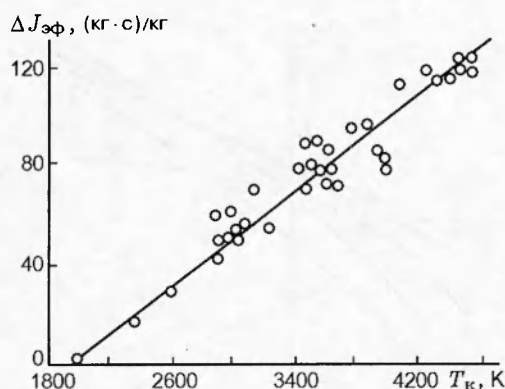


Рис. 2. Зависимость эффективного удельного импульса тяги ракетного двигателя от температуры в камере сгорания

жет применяться и в других областях техники: для вращения турбины, приведения в действие пневмосистем, заполнения эластичных оболочек и т. д. Но их широкому использованию препятствует высокая температура. Наиболее низкокалорийные ТТ дают газ с температурой $1400 \div 1500$ К, тогда как традиционные для техники материалы (металл, пластик, резина) выдерживают температуру $300 \div 400$ К. Следовательно, надо решить задачу, обратную рассмотренной выше.

Для этого воспользуемся общими представлениями теории горения конденсированных систем [3], согласно которым устойчивое горение осуществляется в самоподдерживающемся режиме до тех пор, пока соблюдается необходимый баланс тепла, поступающего из зоны интенсивных химических реакций газообразных продуктов распада топлива через область диффузионного смешения в конденсированную фазу, где расходуется на процесс газификации топлива. При установившемся балансе тепла вблизи границы устойчивого горения его изменение может быть достигнуто путем замены части топлива на вещество, требующее меньших затрат тепла на газификацию и образующего продукты распада в максимально окисленной форме, например, $H_2C_2O_4 \rightarrow H_2O + CO_2 + CO$. При этом общий баланс тепла, идущего на газификацию конденсированной фазы, перераспределяется в пользу топлива, т. е. граница устойчивого горения может быть сдвинута в область меньшего содержания окислителя в топливе и, следовательно, меньшей температуры газообразных продуктов сгорания. Продукты распада вещества

добавки существенного вклада в тепловой баланс системы не вносят. Этот подход позволит создать ТТ с температурой продуктов сгорания ≈ 700 К.

Можно и дальше снизить эту температуру, если вещество-добавку поместить в отдельную камеру, через которую пропускать (фильтровать) продукты сгорания ТТ. В этом случае вещество в камере-фильтре выполняет роль охладителя, отнимая тепло у газа на свое разложение, и позволяет снизить температуру газа до ≈ 400 К. Ограничением является противоречие между требованием к температуре начала разложения ($T_{н.р}$) вещества-охладителя (с точки зрения эффективности охлаждения газа) и его термостойкостью в условиях эксплуатации. Очевидно, что охладить газ можно лишь до температуры $T = T_{н.р} + \Delta T$. При этом значение ΔT определяется кинетикой распада вещества-охладителя при температуре не ниже верхней температуры эксплуатации изделия. Такой прием уже пригоден для широкого использования в технике, но необходимо учитывать свойства образующихся после охлаждения газообразных продуктов сгорания ТТ. Они, как правило, содержат воду, водорастворимые газы, например аммиак, и по мере охлаждения или под давлением способны конденсироваться. Кроме того, они токсичны и пожароопасны в смеси с воздухом.

Есть еще одна возможность снижения температуры газообразных продуктов сгорания ТТ, непосредственно вытекающая из критерия устойчивости горения конденсированных систем [3]. Например, если изготовить ТТ таким, чтобы оно не было способно к самоподдерживающемуся горению без предварительного подогрева до определенной температуры T_0 , а подогрев осуществить газообразными и жидкими продуктами сгорания самого топлива, то горение становится устойчивым [4]. Для этого заряд ТТ создается в виде материала со сквозной пористостью, а работа устройства проводится по схеме, противоположной привычной (рис. 3). Зона горения находится со стороны глухого торца камеры сгорания. Развивающееся в ней давление через поры в заряде выталкивает газ и продвигает жидкие продукты сгорания через тело пористой топливной шашки, подогревая ее до температуры газификации. Получается та же картина, что и при линейном пиролизе, только нагретым телом служат продукты сгорания ТТ. При идеальном (полном) теплообмене газ перед фронтом тепловой волны будет

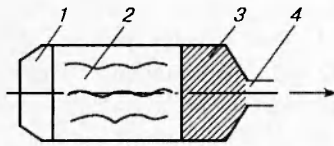


Рис. 3. Схема сжигания пористого заряда ТТ в камере сгорания:

1 — глухой торец камеры сгорания, 2 — заряд ТТ, 3 — фильтр, 4 — сопло

иметь температуру, равную начальной температуре заряда. На практике она оказалась на $20 \div 40$ К выше и составила $300 \div 330$ К.

Скорость горения такой системы зависит от пористости заряда M и перепада давлений Δp между передним и задним днищами камеры сгорания (рис. 4). Достоинства таких ТТ еще и в том, что в качестве газообразных продуктов сгорания можно получать индивидуальные газы, например N_2 , O_2 , H_2 с чистотой $98,0 \div 99,9\%$. Устройства с использованием таких топлив устойчивы во времени, пожаробезопасны, не токсичны, область их применения чрезвычайно широка: средства спасения человека на земле и воде, аварийные пневмосистемы, средства пламяподавления и пожаротушения, грузоподъемные устройства и устройства вытеснения и даже медицинская помощь.

Можно успешно использовать в технике и высокую температуру продуктов сгорания ТТ, а в определенных случаях даже специально ее повышать. Рассмотрим несколько примеров использования ТТ в нефтегазодобывающей промышленности.

Нефтяная скважина со временем угасает из-за закупорки пор нефтеносного пласта выносимыми нефтью твердыми частицами, углеводами парафинового ряда и смолистыми веществами. Существовал метод воздействия на нефтеносный пласт давлением воды, нагнетаемой компрессором через специальную скважину. Но это дорого и чревато неприятными последствиями. Если же в заполненной жидкостью скважине в зоне нефтеносного пласта создать при сжигании ТТ кратковременно давление выше давления горных пород, то удастся не только прочистить закупоренные поры давлением и температурой задавливаемых в пласт газов, но и создать новые поры. Надо лишь очень быстро сжечь ТТ, воспользовавшись инерционностью столба жидкости над ним. Такие системы уже более двух десятков

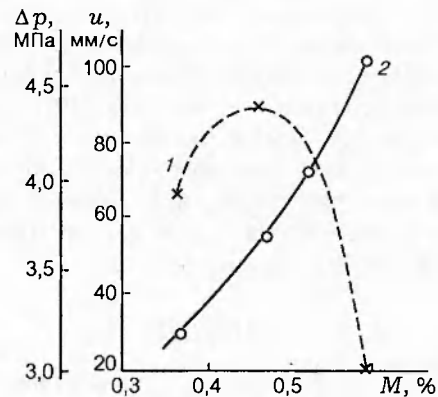


Рис. 4. Зависимости перепада давления (кривая 1) и скорости горения (кривая 2) от объемной пористости заряда ТТ

лет служат на нефтепромыслах [5].

В северных районах нефтегазодобычи в скважинах иногда образуются «ледяные» пробки. Вместо разбуривания можно применять спускаемый генератор горячего газа на ТТ. За один спуск удается проходить два-три метра такой пробки. Компонуя топливо так, чтобы его конденсированные продукты сгорания имели высокую твердость, можно создать поток горячего «абразивного» газа, способного «выгрызть» металл и бетон. Это мягкое по сравнению с кумулятивным зарядом средство перфорации обсадных труб и затрубного камня и обрезки трубы в случае ее прихвата. Подбором состава ТТ удастся удалить до 200 г металла или бетона на килограмм сгоревшего топлива, т. е. это твердотопливная горелка в местах, не доступных обычной.

ТТ можно использовать в качестве химического реактора для синтеза различных веществ. Например, если в ковшовый транспортер туннельной печи поместить топливо, горящее по схеме



а газообразные продукты удалить вентилярованием, то конденсированные продукты за счет диспергирования при горении дадут мелкодисперсный порошок. Взяв в качестве окислителя смесь нитрата алюминия $Al(NO_3)_3$ с нитратами кобальта, хрома, железа получим смешанный оксид $Al_xMe_yO_z$ синего, зеленого и красного цвета — светостойкий пигмент для красок. Если взять смешанные нитраты циркония и иттрия, получим основу жаростойкой керамики — стабилизированный диоксид циркония.

Используя смешанные нитраты бария, меди и иттрия, получим сверхпроводящую керамику $YBa_2Cu_3O_7$. Достоинство такого процесса перед традиционным — высокая дисперсность порошка ($\approx 0,1$ мкм) и равномерность распределения составляющих компонентов [6]. Конечно, такие системы назвать ТТ можно лишь по традиции, использованы в них лишь принципы и достижения из области ТТ.

ВЫВОДЫ

Существуют широкие возможности использования твердых топлив в самых различных областях техники. Проведенный прогноз дает основание считать, что далеко еще не использованы возможности химических топлив для ракетной техники. Вариации параметров продуктов сгорания твердых топлив по температуре и свойствам конденсированных веществ позволяют многократно расширить область их применения. Приведенные в статье примеры далеко не исчерпывают всех возможностей, а лишь отражают некоторые уже выполненные работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бойд А. Б., Беркс В. М., Медфорд Дж. Е. Проблемы проектирования крупногабаритных ракетных двигателей на твердом топливе // Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 11–30.
2. Сакович Г. В. Методология построения и практического применения композиционных материалов с дисперсным наполнителем // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 10. С. 2354–2375.
3. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 498.
4. Shandakov V. A., Komarov V. F., Puza-nov V. N., Borochkin V. P. A method to produce cold gases in gases generators with unconventional propellants // Intern. Workshop «Chemical Gasdynamic and Combustion of Energetic Materials». Tomsk, 1995. P. 12–13.
5. А. с. 407033. СССР. Устройство для разрыва пласта в скважинах давлением пороховых газов / Беляев Б. М., Крылов В. Н., Слиозберг Р. А., Орлов Г. И., Комаров В. Ф., Поляничко В. Д. Приоритет от 31.12.71.
6. Петров Е. А., Комаров В. Ф., Сакович Г. В. Технологический процесс промышленного получения порошков оксидных материалов горением // Тр. Междунар. научно-техн. конф. «Проблемы промышленных СВС-технологий». Барнаул, 1994. С. 126–130.

Поступила в редакцию 27/III 1998 г.