

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Я. М. ПАУШКИН

ЖИДКИЕ
И ТВЕРДЫЕ
ХИМИЧЕСКИЕ
РАКЕТНЫЕ
ТОПЛИВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» · МОСКВА 1978

Жидкие и твердые химические ракетные топлива. Я. М. Паушкин. М., «Наука», 1978, стр. 192.

В монографии рассматриваются современное состояние и перспективы использования химических топлив в ракетных двигателях. Обсуждаются вопросы воспламенения и самовоспламенения топлив в ракетных двигателях.

В книге описываются отдельные виды ракетных топлив, применяющихся в настоящее время, и тех, использование которых возможно в будущем: смесевые твердые топлива, гибридные ракетные топлива, топлива раздельного горения. Обсуждаются перспективы использования неорганических и элементорганических горючих веществ.

Монография предназначена для научных работников, инженеров, работающих в области разработки и эксплуатации топлив, а также студентов старших курсов и аспирантов соответствующих специальностей.

Таблиц 99. Иллюстраций 49. Библ. 205 назв.

Ответственный редактор

академик

А. В. ФОКИН

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА.....	5
Часть первая. ТОПЛИВО РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ.....	9
Глава I. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА	9
Литература.....	15
Глава II. ЖИДКИЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА	16
1. Общая характеристика	16
2. Энергетические свойства	19
3. Предельные характеристики.....	22
4. Практически применяемые и экспериментальные топлива	25
5. Однокомпонентные топлива.....	27
6. Представления о физико-химических явлениях при горении топлив.....	29
Литература.....	41
Глава III. ТВЕРДЫЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА	42
1. Общая характеристика	42
2. Окислители.....	45
3. Связующие	50
4. Применение металлов и высокоэнергетических добавок.....	59
5. Регулирование скорости горения	64
6. Составы твердых топлив.....	75
7. Представления о физико-химических явлениях при горении.....	79
Литература.....	84
Глава IV. ТОПЛИВА ДЛЯ ГИБРИДНЫХ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ.....	86
Литература.....	91
Глава V. ГЕЛЕОБРАЗНЫЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА.....	92
1. Общая характеристика	92
2. Методы получения топливных суспензий с добавками веществ высокой теплотворной способности	93
3. Состав гелеобразных топлив	99
Литература.....	104
Часть вторая. ОКИСЛИТЕЛИ ЖИДКИХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ	105
1. Азотная кислота, окислы азота, тетранитрометан.....	105
2. Перекись водорода.....	109
3. Жидкий кислород.....	112
4. Жидкий фтор, его смеси с кислородом и соединения фтора с кислородом, азотом и хлором	114
Литература.....	121
Часть третья. ГОРЮЧЕЕ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ	122
Глава I. ЖИДКИЙ ВОДОРОД И СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА С АЗОТОМ	123
Литература.....	131
Глава II. ГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ И БОРА	132
1. Гидриды металлов	132
2. Гидриды бора и их производные.....	133
3. Карборан и его производные	139
Литература.....	142
Глава III. НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК РАКЕТНОЕ ГОРЮЧЕЕ	143
Литература.....	152
Глава IV. УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГОРЮЧИЕ.....	153
1. Нефтяные горючие	153
2. Индивидуальные углеводороды.....	159
3. Свойства углеводородных горючих.....	163
Стабильность при хранении	163
Термическая стабильность.....	165
Микробиологическая защита.....	169
Строение и физико-химические свойства	173
Состав и теплотворная способность	177
Воспламенение топлив.....	180

Горение топлив	186
Люминометрическое число углеводородов	188
Литература.....	192

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Развитие ракетной техники в значительной степени обязано научно-технической революции нашего времени. В последние годы произошли большие изменения в науке, технике и промышленности. Качественно новой стала химическая промышленность, которая базируется на переработке нефти, газа, твердых горючих ископаемых (уголь, сланцы) и других материалов, а также на усовершенствованных технологических процессах.

Возросли энергетические ресурсы (возросла добыча природного газа, нефти) и производство жидкого водорода. Появились совершенно новые отрасли науки и промышленности: ракетная техника, радиоэлектроника на полупроводниках, квантовая оптика (лазеры), кибернетика, радиоастрономия; широкое развитие получила автоматика, появились, помимо обычных видов пластмасс и эластомеров, новые виды материалов — углеродные пластики и новые неорганические материалы.

Начало развития ракетостроения в России можно отнести к концу XVII в. В 1680 г. в Москве было открыто «Ракетное заведение», изготовлявшее пороховые ракеты в большом количестве, которые несколько позднее стали применяться в армии и на флоте. С 1814 г. А. Д. Засядко начал работать над созданием различных типов боевых ракет и уже в 1817 г. демонстрировал ракеты, достигавшие дальности полета 2670 м. К. И. Константинов с 1847 г. работал над усовершенствованием ракет и сконструировал ракеты с дальностью полета 4—5 км.

Первый проект пилотируемого космического корабля принадлежит русскому ученому-революционеру Н. И. Кибальчичу (1881 г.). В 1883 г. основоположник космонавтики — великий русский ученый К. Э. Циолковский дает описание космического корабля с реактивным двигателем. В 1893 г. Г. Гансвиндт (Германия) предлагает проект пассажирской пороховой ракеты для полета на другие планеты.

В 1895 г. К. Э. Циолковский опубликовал работу, в которой высказывалась идея создания искусственного спутника Земли. В 1903 г. в журнале «Научное обозрение» К. Э. Циолковский опубликовал работу «Исследование мировых пространств реактивными приборами», где изложил принципы устройства ракет и ракетных двигателей на жидком топливе. В качестве компонентов топлива окислителем он предлагал жидкий кислород и горючим — жидкие водород, метан, углеводороды и др.

К. Э. Циолковским были разработаны основные принципы баллистики ракет, схема жидкостного ракетного двигателя. Им были предложены вошедшие теперь в практику основы конструирования ракет.

За рубежом подобные научные разработки были развиты во Франции Р. Эно-Пельтри (1913 г.), в США — Р. Годдардом (1919 г.), в Германии — Г. Обертом (1923 г.) и другими учеными.

Проблемами создания твердотопливных ракет на бездымном порохе в СССР начали заниматься с 1921 г. В 1932—1939 гг. прошли испытания ракет, разработанных В. А. Артемьевым, Н. И. Тихомировым и др.

В начале Великой Отечественной войны, в многозарядные ракетные подвижные установки, разработанные под руководством К. К. Костикова и А. В. Абаренкова, на автомашинах с ракетными снарядами на твердом топливе были использованы на фронте. Первая ракетная батарея под командованием И. А. Флерова произвела залп по скоплению вражеских войск на Западном фронте (в Белоруссии). Впоследствии эти мобильные ракетные установки были названы «гвардейскими минометами» и вошли в историю под названием «катюш».

Первые жидкостные ракетные двигатели в Советском Союзе построил и испытал Ф. А. Цандер (1887—1933) в 1930—1933 гг. Большой вклад в разработку двигателей и создание ряда топлив для жидкостных двигателей внес В. П. Глушко, который начал заниматься вопросами космонавтики с 1921 г. Он предложил в качестве топлива для жидкостных ракетных двигателей азотную кислоту и четырехокись азота, тетранитрометан, перекись водорода, самовоспламеняющиеся топлива для ЖРД и др.

В 1933 г. была запущена первая ракета, созданная под руководством С. П. Королева (топливо — отвержденный бензин—жидкий кислород). Все это создало теоретические и практические предпосылки для создания современных ракет, стимулировало развитие ракетной техники и позволило осуществить полеты человека с помощью космических аппаратов в космос.

Впервые в мире в Советском Союзе в октябре 1957 г. ракета-носитель преодолела силу земного притяжения и вывела на орбиту вокруг Земли искусственный спутник. Запуск искусственного спутника Земли через 40 лет после Октябрьской революции явился воплощением великих ленинских идей и небывалого прогресса страны социализма.

Ракетная техника открыла для человечества новую эру изучения межпланетного пространства с помощью спутников и космических кораблей, которые выводятся на околоземную орбиту и к другим планетам Солнечной системы ракетами. Спутники выполняют многие функции — связи, телевидения, оказывают большую помощь метеорологии, картографии, прогнозируют урожайность и т. п. С помощью многоступенчатых ракет-носителей на орбиту выведено множество пилотируемых кораблей.

В апреле 1961 г. космический корабль «Восток-1» был выведен на околоземную орбиту трехступенчатой ракетой-носителем «Восток», до-

стиг первой космической скорости и, преодолев силу земного притяжения, облетел нашу планету за 1 час 48 мин с первым в мире космонавтом Юрием Гагариным, и совершил успешную посадку на Земле. Исторический полет Юрия Гагарина стал решающим этапом в подготовке будущих межпланетных полетов.

С этого времени началась эпоха полетов человека в космос и дальнейшее развитие ракетно-космической техники. К планетам Солнечной системы — Луне, Венере, Марсу, Юпитеру — были направлены космические аппараты, а также автоматические космические приборы, исследующие грунт на этих планетах и автоматически передающие полученные результаты на Землю. На Землю был доставлен для исследования лунный грунт, сфотографированы видимая и обратная стороны Луны, составлена карта поверхности этой планеты. Совершены мягкие посадки на планету Марс и Венеру и проведен анализ марсианской атмосферы и грунта. С помощью пилотируемых кораблей на Луну высаживались люди и проводили исследования ее поверхности.

Основные исследования космического пространства и планет Солнечной системы были выполнены в СССР и США. Искусственные спутники Земли были также запущены в Англии, Франции и других странах.

В Советском Союзе и США с помощью мощных ракет-носителей произведен запуск на орбиту вокруг Земли космических лабораторий.

В 1975 г. на основе советско-американского сотрудничества в области космических исследований был осуществлен успешный полет советских и американских космонавтов по программе «Союз-Аполлон».

Космические исследования стали одним из важнейших достижений человеческой цивилизации.

Космические исследования стали возможны в результате научно-технической революции во всех отраслях народного хозяйства, в частности химии и химической технологии, на основе которых разработаны и вошли в практику новые компоненты и топлива для ракетных двигателей: жидкие кислород и водород, углеводородные горючие, гидразин и его производные, перекись водорода, четырехокись азота, твердые смесевые ракетные топлива и др.

В качестве основного источника энергии для ракетных двигателей в космических полетах для запуска, управления, ориентации и мягкой посадки ракет используются ракетные топлива и горючее прямоточных двигателей в пределах атмосферы.

Ракетные двигатели будут приобретать большое значение в народном хозяйстве и гражданской авиации (бурение скважин, экстренное торможение, вертикальный взлет и посадка и т. д.).

Все изложенное указывает на большую актуальность химии и технологии ракетных топлив, которые являются основным источником энергии для космических полетов.

Монография состоит из трех частей. В первой части рассматриваются современные ракетные топлива, область их применения и характеристики. Жидкие ракетные топлива, где окислитель и горючее помещаются в различных баках, их энергетические характеристики рассматриваются более подробно. Описаны однокомпонентные топлива, содержащие все необходимые элементы сгорания. Значительное внимание отводится твердым смесевым топливам, их составу, энергетическим свойствам. Дается характеристика топливам гибридных ракетных двигателей и гелеобразным топливам.

Во второй части подробно рассматриваются жидкие окислители для ракетных двигателей.

Третья часть посвящена главным образом горючим жидкостных проточных и гибридных ракетных двигателей.

Рассматриваются физико-химические свойства всех видов топлив и области их применения, а также влияние различных факторов на эксплуатационные свойства.

Академик А. В. Фокин

ТОПЛИВО РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Глава I

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА

Ракетные топлива представляют собой совокупность горючих и окислителей или соединений, взаимодействующих с выделением тепла и газов (рабочее тело). Они могут подаваться в ракетный двигатель отдельно, где при их смешении и сгорании выделяется тепло, преобразуемое в тягу двигателя в результате истечения газов из сопла двигателя.

Ракетными топливами могут быть индивидуальные жидкие соединения (или их смеси), способные в ракетном двигателе к превращению с выделением тепла (например, гидразин, перекись водорода, окись этилена и др.) [1—3]. Ракетными топливами могут быть также смеси твердых веществ — окислителей и горючих, которым придана определенная форма (например, цилиндров с центральным каналом), помещенных в камеру сгорания ракетного двигателя (заряды черного и баллистических порохов, смеси перхлората аммония с алюминиевым порошком и связанные в форме зарядов каучуком). При сгорании таких зарядов выделяются тепло и газы, создающие тягу двигателя.

Могут найти применение другие способы использования топлив, где один компонент является твердым, а другой — жидким (гибридные топлива).

Ракетные топлива связаны со способами их применения и конструкцией ракетных двигателей [2—9]. Среди получивших наибольшее распространение жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) и топлив [2—4] различают следующие.

1. Двухкомпонентные ЖРД, т. е. двигатели раздельной подачи окислителя и горючего в двигатель из отдельных баков с помощью турбонасосов, сжатых или пороховых газов. Двигатели этого типа бывают средней и большой мощности.

2. Однокомпонентные ЖРД, где жидкое реактивное топливо состоит из одного вещества (например, гидразина, окиси этилена, перекиси водорода и др.), подаваемого из одного бака в камеру двигателя. Это двигатели обычно небольшой мощности и предназначены для вспомогательных целей (например, системы управления и ориентации ракет) [3].

Помимо ЖРД, широкое практическое применение находят ракетные двигатели твердого топлива (РДТТ). Кроме того, в стадии разработок и исследования находятся следующие.

1. Ракетно-прямоточные двигатели (РПД), где ракета разгоняется стартовым ракетным двигателем до скоростей, в несколько раз превышающих скорость звука, после чего включается прямоточный двигатель, в котором процесс горения идет за счет горючего, помещенного в баках

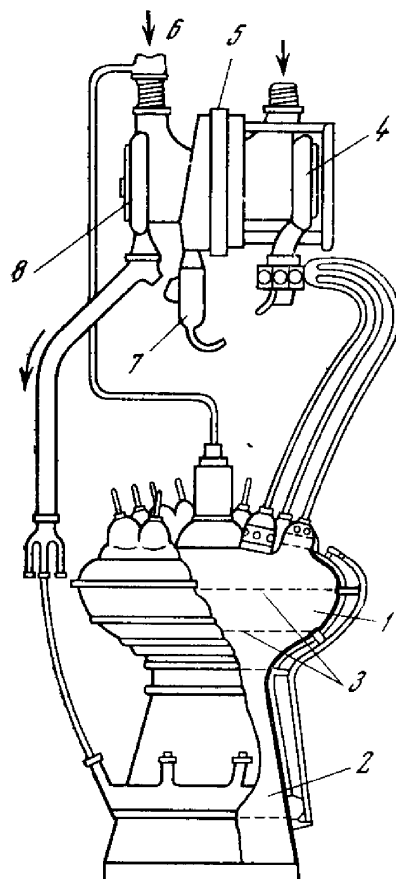


Рис. 1. Принципиальное устройство жидкостного ракетного двигателя с турбонасосной подачей

1 — камера сгорания; 2 — сопло; 3 — рубашка для охлаждения двигателя горячим компонентом; 4 — турбонасосная система подачи окислителя и горючего; 5 — из бака окислителя; 6 — из бака горючего; 7 — газогенератор, приводящий в действие турбонасос; 8 — подача горючего для охлаждения

Рис. 2. Ракетный двигатель твердого топлива

1 — камера сгорания; 2 — бронирующее теплозащитное покрытие; 3 — шашка твердого топлива; 4 — термостойкий вкладыш; 5 — сопло двигателя

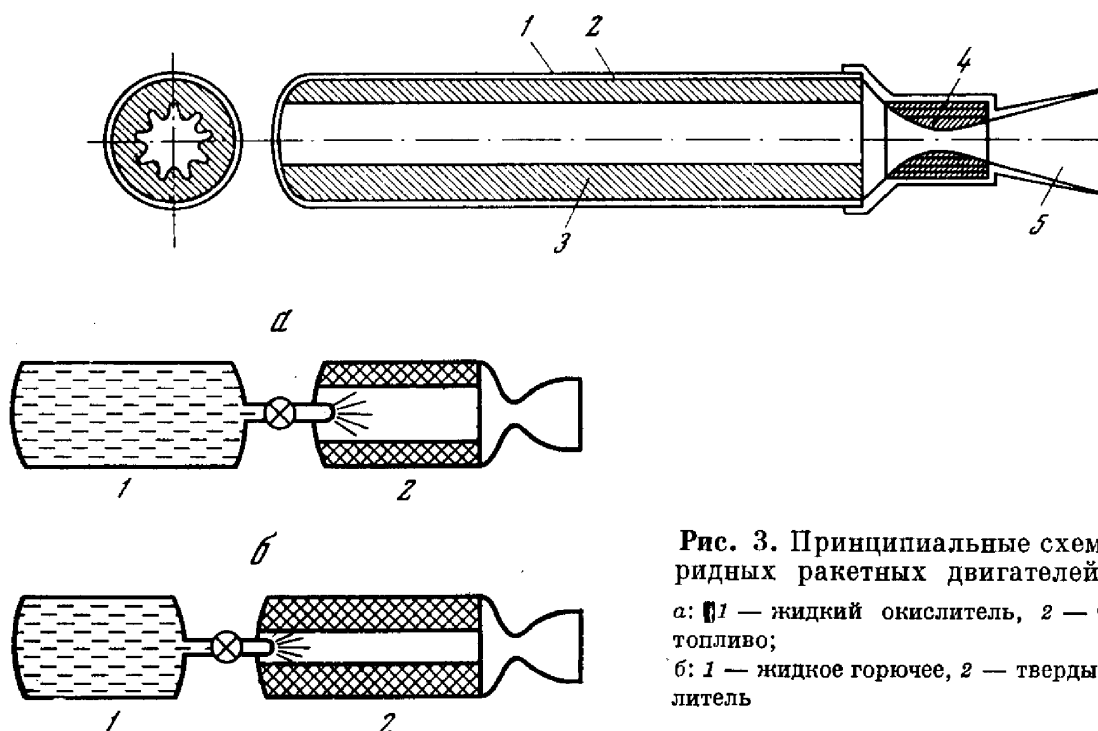


Рис. 3. Принципиальные схемы гибридных ракетных двигателей

а: 1 — жидкий окислитель, 2 — твердое топливо;
б: 1 — жидкое горючее, 2 — твердый окислитель

ракеты, и кислорода воздуха. Прямоточный двигатель может работать до высоты примерно 40 км [9].

2. Ракетно-прямоточные двигатели только на твердом топливе [7].

3. Гибридные ракетные двигатели, в которых первый из компонентов топлива (окислитель или горючее) в твердом виде помещается в камере сгорания. Второй компонент жидкий (горючее или окислитель), подается



Рис. 4. Классификация воздушно-реактивных и ракетных двигателей

в камеру сгорания по мере выгорания и смешивания с первым компонентом [6].

4. Ракетные двигатели раздельного твердого топлива, где окислитель и горючее помещаются отдельно, так как не могут быть совмещены. В процессе работы двигателя происходят газификация, смешение и сгорание компонентов топлива [5, 6].

5. Ракетные двигатели гелеобразного топлива, в которых отвержденное жидкое однокомпонентное топливо помещается в «сотовых» конструкциях или один из компонентов (горючее) топлива для ЖРД является гелеобразным, когда требуется в жидком горючем распределить твердый компонент.

Ядерные ракетные двигатели (ЯРД), электрические ионные двигатели и другие реактивные двигатели в этой монографии не рассматриваются.

Принципиальные устройства ЖРД и РДТТ приводятся на рис. 1, 2, гибридного ракетного двигателя — на рис. 3. На рис. 4 приводится схематическая классификация ракетных двигателей. Области применения ракетных топлив, двигателей и ракет чрезвычайно разнообразны (рис. 5, 6). Они применяются в следующих областях [5, 6].

1. В космических исследованиях: ракеты для запуска спутников связи, геофизические ракеты и др.; ракеты для запуска пилотируемых и автоматических космических станций.

2. В военной технике: тактические ракеты, стратегические ракеты, ракеты для борьбы с самолетами, антиракеты и др.

3. В промышленности: метеорологические ракеты; ракеты для борьбы с градом, ракеты для искусственного дождения; ракетные двигатели для разрушения горных пород; ракеты для спутников связи, телевидения; тормозные ракетные двигатели и др.

В таблице 1 даются некоторые характеристики ракет на жидком и твердом топливах [6—11].

В жидкие и твердые ракетные топлива входят в качестве основных составляющих окислители и горючие, а также в ряде случаев многие

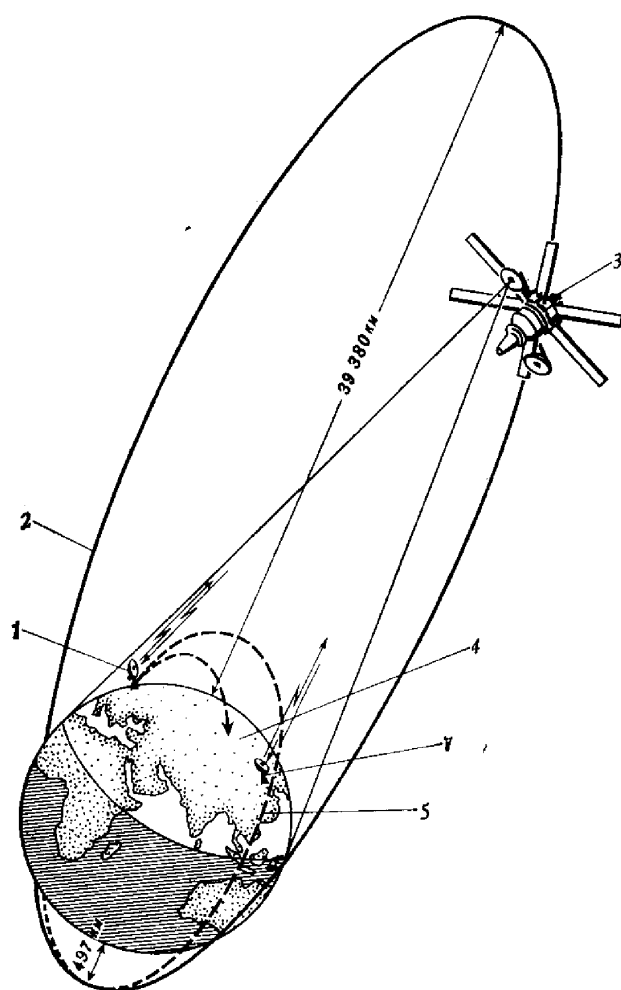


Рис. 5. Схема дальней радиосвязи с использованием спутника «Молния-1»

- 1 — земной пункт космической радиосвязи;
- 2 — эллиптическая орбита;
- 3 — спутник связи;
- 4 — зона радиовидимости;
- 5 — промежуточная орбита

другие компоненты, модифицирующие свойства топлива. В качестве примера можно привести следующие топливные пары [3, 7, 8]: жидкий кислород—жидкий водород, жидкий фтор—жидкий водород, жидкий кислород—углеводородные горючие, окислы азота—гидразин и его производные, азотная кислота с окислами азота—амины, гидразин, его производные или керосин, жидкий фтор или фториды—гидразин, перхлорат аммония—синтетические каучуки и алюминий, нитрат аммония—каучуки, алюминий.

В ракетных двигателях при сгорании компонентов топлива выделяется тепло, которое превращается в работу при истечении струи продуктов сгорания нагретых газов из сопла двигателя. Характеристикой эффективности топлива является скорость истечения продуктов сгорания и удельная тяга, т. е. тяга, которую можно получать при сгорании 1 кг в 1 сек. Чаще эту характеристику называют удельным импульсом и размерность ее выражают в секундах.

Скорость истечения продуктов сгорания определяется исходя из условий превращения тепловой энергии топлива в кинетическую энергию продуктов сгорания [3, 8]:

$$Gu^2/2g = \eta_i HEG; \quad u = \sqrt{2g\eta_i HE} \text{ (м/сек)},$$

где η_i — к.п.д. процесса; E — механический эквивалент тепла; G — вес топлива; H — количество тепла, выделяемого при сгорании 1 кг топлива (теплопроизводительность); g — ускорение силы тяжести; u — скорость истечения продуктов сгорания.

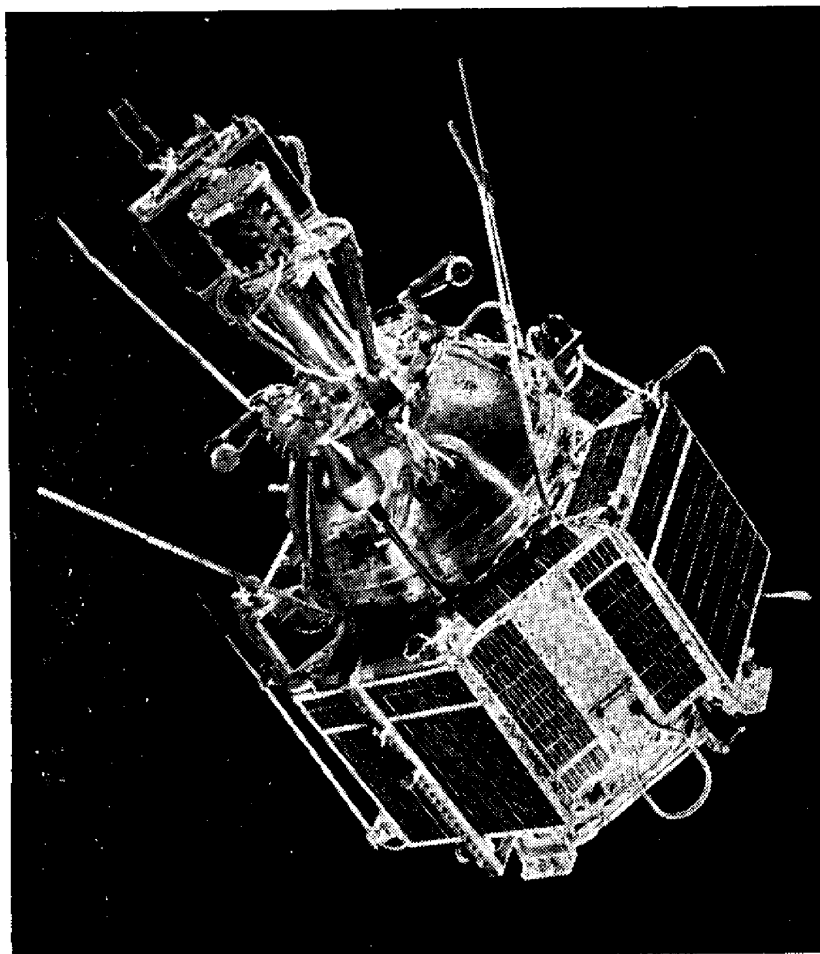


Рис. 6. Искусственный спутник Земли «Интеркосмос-12»

Скорость истечения продуктов сгорания из сопла двигателя может находиться в пределах от 1500—2000 до 4000 м/сек.

Из закона сохранения количества движения при известной скорости истечения u и удельный импульс определяется соотношением [3, 11]

$$P_{уд} = - \frac{dm}{dt} u \frac{G}{g} = \frac{u}{g} (\text{кг} \cdot \text{сек}/\text{кг}).$$

С учетом первого и второго уравнений удельный импульс $P_{уд}$ может быть представлен как

$$P_{уд} = \frac{1}{g} \sqrt{2g \cdot 427 \eta_t H} = 9,33 \sqrt{\eta_t H}.$$

Величина η_t носит название термического к.п.д. и определяется выражением

$$\eta_t = 1 - (p_0/p)^{(k-1)/k},$$

т. е. η_t зависит от параметров работы двигателя (давление в камере p и на срезе сопла p_0) и от молекулярного веса продуктов сгорания, так как для одноатомных газов (H, N) $k = 1,667$, для двухатомных (H_2 , CO, N_2) $k = 1,286$, для трехатомных (CO_2 , H_2O) $k = 1,167$, для четырех- и пятиатомных — соответственно 1,111 и 1,053. В соответствии с этим η_t при переходе от двухатомных газов к пятиатомным при $p/p_0 = 50$ может изменяться от 0,5824 до 0,2589. С повышением давления (в камере

Таблица 1
Характеристика некоторых современных ракет [6—11]

Ракеты	Топливо	Число ступеней	Стартовый вес, т	Дальность, км	Максимальная скорость, км/сек	Длина ракеты, м
Земля — воздух						
Ред-Ай	ТРТ	1	8 кг	3,6	0,6	~1,0
Блоупайп	»	1	12,7 кг	4,5	0,7—1,0	~1,5
Найк-Геркулес	»	2	4,8	120	1,1	~12
Бомарк	ТРТ+ТВРД	2	7,3	320	0,95	14
Спринг	ТРТ	2	3,5	140	4,0	8,2
Спартан	»	3	15,0	650	—	16,6
Тактические						
Ланс	ЖРТ	1	1,5	5—50	—	6
Першинг	ТРТ	1—2	4,5	700	—	—
Стратегические и космические						
Поларис А-2	ТРТ	2	13,6	2 200	3	9,3
Поларис А-3	ТРТ	2	16,8	4 600	3,5	9,3
Посейдон-1	»	2	27	4 600	3,5	10,4
Посейдон-2	»	3	—	10 200	—	—
Минитмен-2	»	3	31,8	11 000	5,5	18
Минитмен-3	»	3—4	40	12 000	5—6	25
Титан-2	ЖРТ	2	150	11 600	—	31
Титан-3	ЖРТ или ТРТ	3	540	12 000	11,5	—
Аполлон	ЖРТ	3	3000	—	11,5	110

Примечание. ТРТ — твердое ракетное топливо; ТВРД — топливо воздушно-реактивных двигателей; ЖРТ — жидкое ракетное топливо.

сгорания от 50 до 70 атм) η_t увеличивается, например, для трехатомных газов с 0,4285 до 0,4553 при работе двигателя у поверхности Земли.

Удельный импульс определяется также соотношением

$$P_{уд} = \frac{0,863}{g} - \sqrt{\eta_t \frac{k}{k-1} \frac{HV}{C_p}},$$

из которого следует, что энергетические свойства топлива определяются, помимо η_t , k и H , еще и V — удельным объемом продуктов сгорания (выраженным в л/кг топлива и отнесенным к нормальным условиям), — и C_p — средней теплоемкостью продуктов сгорания при постоянном давлении; k — показатель адиабаты. Для точного расчета удельного импульса существуют специальные методы [12—14] с применением современной вычислительной техники. Удельный импульс непосредственно влияет на дальность полета ракеты и ее полезную нагрузку. Влияние удельного импульса на дальность полета ракеты при массовой доле топлива 0,85 приводится в табл. 2.

Приблизительная дальность полета ракеты без учета сопротивления воздуха и кривизны земной поверхности определяется формулой

$$S \simeq P_{уд}^2 \ln [(G_p + V_p)/G_p],$$

где G_p — вес пустой ракеты (без топлива) с полезной нагрузкой; V — объем топлива; ρ — плотность топлива; $V\rho$ — вес топлива [3].

Скорость полета, по Циолковскому, определяется формулой

$$w = u \ln [(G_p + V\rho)/G_p].$$

Таблица 2

Зависимость дальности полета одноступенчатой баллистической ракеты от удельного импульса топлива [5]

P , сек	Дальность полета*, км	P , сек	Дальность полета*, км
200	1325	300	3722
225	1762	325	4807
250	2293	350	5913
275	2939	400	9714

* Вычислена в предположении работы двигателя в течение 30 сек.

Тяга ракетных двигательных установок зависит от удельного импульса и количества топлива, сгорающего в одну секунду. Она может составлять тысячные доли килограммов или несколько килограммов (двигатели ориентации спутников и космических кораблей), сотни или многие тысячи килограммов (двигатели коррекции полета, мягкой посадки спутников) до сотен или нескольких тысяч тонн (двигатели космических ракет).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегалли, А. И. Тишин. Теория ракетных двигателей. М., «Машиностроение», 1969.
2. В. П. Глушко. Жидкое топливо для реактивных двигателей. М., изд. Военно-воздушной академии им. Н. Е. Жуковского, 1936.
3. Я. М. Паушкин. Химия реактивных топлив. М., Изд-во АН СССР, 1962.
4. К. В. Морозов. Ракетоносители космических аппаратов. М., «Машиностроение», 1975.
5. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.
6. Л. Г. Головкин. Гибридные ракетные двигатели. М., Военное изд-во, 1976.
7. Космонавтика (Малая энциклопедия). Под ред. В. П. Глушко. М., «Советская энциклопедия», 1970.
8. Е. С. Фриденсон. Основы ракетной техники. М., Военное изд-во, 1973.
9. Б. В. Орлов, Г. Ю. Мазинг, А. Л. Рейдель, М. Н. Степанов, Ю. И. Топчиев. Основы проектирования ракетно-прямоточных двигателей. М., «Машиностроение», 1967.
10. В. П. Глушко. Развитие ракетостроения и космонавтики в СССР. М., Изд-во АПН, 1973.
11. А. Н. Латухин. Боевые управляемые ракеты. М., Военное изд-во, 1968.
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
13. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник в 5 томах. Под ред. В. П. Глушко. М., изд. ВИНТИ АН СССР, 1971.
14. А. П. Васильев, В. М. Кудрявцев, Б. Я. Полунин. Основы теории и расчета жидкостных ракетных двигателей. М., «Высшая школа», 1975.

Глава II

ЖИДКИЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Физические и эксплуатационные свойства, химический состав и число компонентов жидких ракетных топлив весьма разнообразны. По физическим свойствам и способам подачи в двигатель они распределяются на высококипящие многокомпонентные топлива (например, $\text{HNO}_3\text{—N}_2\text{O}_4\text{—NH}_2\text{—N(CH}_3)_2$), низкокипящие ($\text{O}_2\text{—H}_2$; $\text{O}_2\text{—C}_n\text{H}_m$), однокомпонентные топлива (например, N_2H_4 или $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$ и др.).

Высокипящие топлива можно хранить при обычных температурах в баках двигателя. В низкокипящие топлива входят жидкий кислород как окислитель и в качестве горючего — жидкий водород. В низкокипящие топлива в качестве одного из компонентов могут входить и высококипящие горючие, например специальные виды керосинов, диметилгидразин и др. Однако в целом топливо является низкокипящим и требует особых условий хранения и эксплуатации для жидкого кислорода, т. е. криогенной техники. Однокомпонентные топлива отличаются от многокомпонентных по способам подачи в двигатель.

Классификация по химическому составу основана главным образом на окислителях, применяемых в топливах, например топлива на основе азотной кислоты и окислов азота, жидкого кислорода, жидкого фтора, его соединений и др.

Топлива на основе жидких кислорода, водорода, азотной кислоты, керосина были предложены несколько десятков лет назад теоретиками и создателями ракетной техники — К. Э. Циолковским, Ф. А. Цандером, Р. Годдардом, Э. Зенгером, В. П. Глушко и др. Ниже приводятся составы возможных топлив для ЖРД [1—5]:

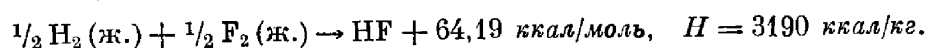
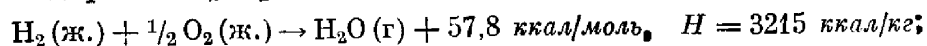
- | | |
|---|--|
| 1) $\text{O}_2\text{—C}_n\text{H}_m$; | 10) H_2O_2 ; |
| 2) $\text{O}_2\text{—H}_2$; | 11) $\text{O}_2\text{—CH}_4$; |
| 3) $\text{O}_2\text{—N}_2\text{H}_4$; | 12) $\text{H}_2\text{—F}_2$; |
| 4) $\text{O}_2\text{—H}_2\text{N—N(CH}_3)_2$; | 13) $\text{O}_2\text{—F}_2\text{—CH}_4$; |
| 5) $\text{O}_2\text{—H}_2\text{N—NHCH}_3$; | 14) $\text{F}_2\text{—N}_2\text{H}_4$; |
| 6) $\text{HNO}_3\text{—N}_2\text{O}_4\text{—C}_n\text{H}_m$; | 15) $\text{F}_2\text{—NH}_3$; |
| 7) $\text{HNO}_3\text{—N}_2\text{O}_4\text{—H}_2\text{N—N(CH}_3)_2$; | 16) $\text{F}_2\text{—B}_2\text{H}_6$; |
| 8) $\text{N}_2\text{O}_4\text{—N}_2\text{H}_4\text{—H}_2\text{NHN(CH}_3)_2$; | 17) Ряд других топлив, например |
| $\text{H}_2\text{N—N(CH}_3)_2$; | $\text{H}_2\text{—Be—O}_2\text{—F}_2$; $\text{Si—H}_2\text{—F}_2$. |
| 9) N_2H_4 ; | |

Первые десять топлив находят практическое применение, и среди них — гидразин как жидкое однокомпонентное топливо для двигателей небольшой тяги (управления, ориентации ракет и космических кораблей).

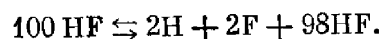
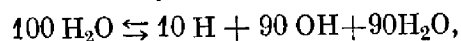
В перспективных топливах предполагается использовать шугообразный водород, т. е. взвесь твердого водорода в жидком, фтор и различные фториды с рядом горючих, расплавленный литий в паре со фтором, суспензии бериллия в жидком водороде в паре с кислородом и другие топливные пары.

Перспективные топливные композиции, как, например [1—6], $\text{H}_2\text{—Be—O}_2$, Li(ж.)—F_2 , $\text{Li(ж.)—F}_2\text{—H}_2$, $\text{N}_2\text{H}_4\text{—Li—F}_2$, $\text{B}_2\text{H}_6\text{—O}_2\text{—F}_2$, изучались в лабораториях ряда зарубежных стран (США, ФРГ, Франция, Япония) на небольших опытных стендах, а в отдельных случаях — в промышленных условиях на стендах, рассчитанных на 1000—1500 кг топлива. Эти работы проводились в период 1960—1975 гг. Внедрение новых топлив в практику задерживалось недостаточно подготовленной промышленной базой, а в случае фтора, фторидов и бериллия — высокой токсичностью продуктов сгорания. Для отработки таких топлив требуются особые условия и техника безопасности с улавливанием продуктов сгорания. Предполагается, что эти вопросы будут решены в течение ближайших лет (1978—1985 гг.) для двигателей ракет второй и третьей ступеней, работающих вне пределов атмосферы [1, 4, 5].

Для того чтобы предварительно оценить эффективность топлив, необходимо рассчитать теплоту сгорания рассматриваемой композиции на 1 моль образовавшихся продуктов и отнести это количество тепла к 1 кг продуктов реакции. Например, для простейших топлив на основе кислорода, водорода и фтора:

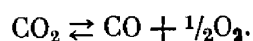


Помимо состава продуктов сгорания, необходимо знать также их степень диссоциации в камере сгорания, так как от этого зависит выделение тепла и термический коэффициент полезного действия. При температуре горения топлива 3000—4000° С в камере ЖРД степень диссоциации продуктов сгорания для двух рассмотренных топлив примерно следующая [4]:



Степень диссоциации зависит от температуры и давления в камере сгорания. При истечении продуктов сгорания из сопла двигателя происходят снижение температуры газов и частичная ассоциация атомов в молекулы.

Например, с двуокисью углерода происходит следующее равновесное превращение:



На рисунке 7 приводится степень диссоциации (α) основных продуктов сгорания в камере двигателя при 68 атм и на выходе из сопла — при 1 атм.

Теплопроизводительность и расчетный удельный импульс для ряда применяемых топлив (например, $\text{H}_2\text{—O}_2$) и ряда элементов с окислителями приводятся в табл. 3, 4.

Помимо обычных топлив, довольно значительные удельные теплопроизводительности могут быть получены при соединении ряда элементов, главным образом металлов, с азотом [1] (табл. 5). В связи с возможностью

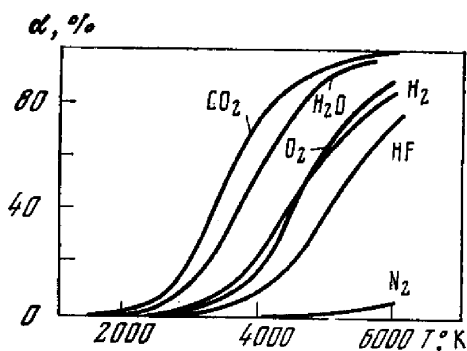
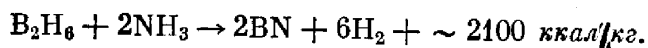


Рис. 7. Степень диссоциации продуктов сгорания (α) в ЖРД в зависимости от температуры и давления

3000—5000° К — интервал температур, обычно осуществляемых в ракетных двигателях

использования азота как окислителя одно время предлагались комбинации гидридов бора и азота в качестве топливных композиций, например



Практического значения такие топливные композиции пока не получили.

Для того чтобы вычислить теплопроизводительность топлива и оценить теоретически удельный импульс в первом приближении, необходимо знать не только теплоты образования конечных продуктов сгорания, но и исходных горючих и окислителей. Для криогенных и жидких окислителей и горючих, состоящих из элементов, надо учитывать теплоты их испарения, как, например, для жидких водорода, кислорода, фтора и др.

Таблица 3

Энергетические показатели топлив на основе кислорода и ряда простых горючих* [1—4]

Элемент (горючее)	Окисел	H^* , ккал/кг		P , сек ($p/p_0 = 100$)
		высшая	низшая	
H_2	H_2O	—	3215	370
C	CO_2	2140	2140	300
Li	Li_2O	4760	1460	247
Be	BeO	5400	—	—
B	B_2O_3	4340	3060	282
Al	Al_2O_3	3840	2220	240
Mg	MgO	3630	—	—
Si	SiO_2	3420	2060	295
P	P_2O_5	2540	2100	200
Ca	CaO	2710	420	—

* Теплопроизводительность высшая — без учета испарения окисла, низшая — при испарении окисла; удельный импульс рассчитан по низшей теплопроизводительности. Углеводородные топлива с кислородом имеют низшую теплопроизводительность 2270 ккал/кг, удельный импульс ~ 310 сек.

Т а б л и ц а 4
Энергетические показатели топлив на основе фтора
и ряда простых горючих* [1, 2, 5]

Элемент (горючее)	Фторид	H, ккал/кг		P, сек ($p/p_0 = 100$)
		высшая	низшая	
H ₂	HF	3950	3950	420
C	CF ₄	1800	1800	255
Li	LiF	5650	3200	424
Be	BeF ₂	4550	3230	—
B	BF ₃	3900	3900	348
Al	AlF ₃	4200	3380	—
Mg	MgF ₂	4230	3360	335
Si	SiF ₄	3630	3630	302

* Углеводородные топлива со фтором дают теплопроизводительность порядка 2400 ккал/кг, расчетный удельный импульс 330 сек.

Т а б л и ц а 5
Энергетические показатели при горении ряда элементов в азоте [1]

Элемент	Нитрид	H, ккал/кг	Элемент	Нитрид	H, ккал/кг
Be	Be ₂ N ₃	2500	Li	Li ₃ N	1360
B	BN	2400	Mg	Mg ₃ N ₂	1090
Al	AlN	1850			

П р и м е ч а н и е. Нитриды — в твердом состоянии; H — высшая теплопроизводительность.

2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В таблице 6 приводится расчетный удельный импульс топлив при работе двигателя в пустоте при соотношении давлений $p : p_0 = 100 : 0,02$. Практически такое большое расширение продуктов сгорания не реализуется, так как в обычных ракетных двигателях в пустоте удельный импульс не увеличивается более чем на 15—25%. Например, если у поверхности Земли при перепаде давления $p/p_0 = 100$ удельный импульс составляет 300 сек, то в пустоте — около 340—350 сек. В табл. 7 приводятся расчетные характеристики топлив при давлении в камере сгорания 68 атм и степени расширения $p : p_0 = 68 : 1$, т. е. при работе двигателя у поверхности Земли. В этом случае удельный импульс основных топлив, применяемых практически во всех существующих ЖРД, имеет значение для давления в камере 68 атм:

O₂—керосин ~ 300 сек, HNO₃ — (CH₃N)₂—NH₂ ~ 272 сек.
HNO₃—керосин ~ 263 сек,

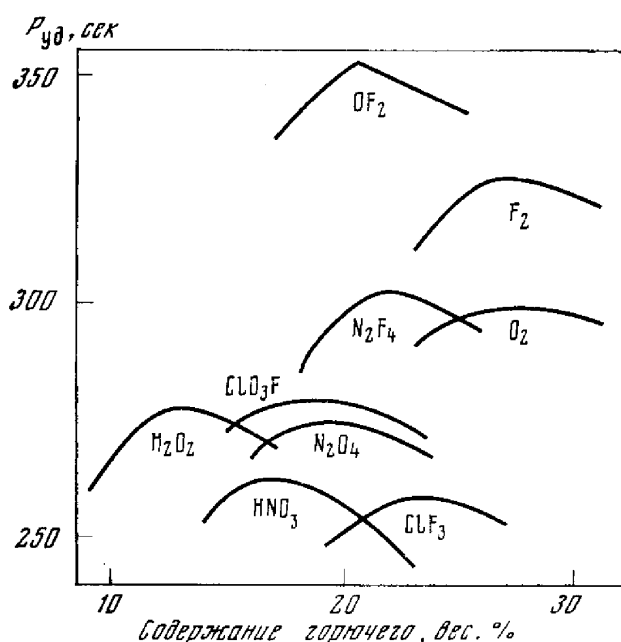


Рис. 8. Расчетные теоретические характеристики топлив на основе углеводородного горючего с рядом окислителей ($p/p_0 = 68$)

В таблице 8 приводятся расчетные характеристики топлив на основе гидразина с различными окислителями, а в табл. 9—11 — аналогичные данные, но с несимметричным диметилгидразином и углеводородным горючим. Характеристики удельного импульса в пустоте, как видно из приведенных таблиц, не превышают 16—20 % от удельного импульса у поверхности Земли. На рис. 8 приводятся характеристики жидких ракетных топлив с рядом окислителей и жидким водородом.

Таблица 6

Характеристика топлив при работе двигателя в пустоте при $p:p_0 = 100:0,02$ [1, 6]

Окислитель	Горючее					Характеристика топлива
	H_2	$(CH_2)_n$	BeH_2	$H_2N-N(CH_3)_2$	N_2H_4	
F_2	489	—	501	—	430	$P, \text{ сек}$
	0,68	—	—	—	—	ρ
	4809	—	5195	—	3800	$T_K, ^\circ K$
O_2	470	—	492	—	—	$P, \text{ сек}$
	0,227	—	—	—	—	ρ
	3974	—	4004	—	—	$T_K, ^\circ K$
N_2O_4	408	344	462	354	354	$P, \text{ сек}$
	0,46	1,34	—	1,18	1,21	ρ
	3254	2979	3446	3433	3262	$T_K, ^\circ K$
H_2O_2	385	344	498	349	348	$P, \text{ сек}$
	0,589	1,35	—	1,25	1,27	ρ
	2912	2979	3884	2992	2916	$T_K, ^\circ K$

Примечание. Здесь и в последующих таблицах T_K — температура горения в камере.

Таблица 7

Значение удельного импульса двухкомпонентных топлив при $p/p_0 = 68$ [1,5]

Окис- литель	$P_{уд}$ (сек) для горючих					
	H_2	N_2H_4	$(CH_3)N-NH_2$	$(CH_2)_n$	Be	BeH ₂
F_2	412	365	348	328	323	355
N_2H_4	364	335	321	304	311	336
ClF_3	321	295	281	260	277	299
$FClO_3$	344	295	290	281	343	310
OF_2	412	346	352	351	309	343
O_2	391	313	310	300	—	341
H_2O_2	322	287	284	278	277	353
N_2O_4	341	291	285	276	—	316
HNO_3	320	279	272	263	256	321

Таблица 8

Расчетные характеристики топлив на основе гидразина с различными окислителями при $p/p_0 = 68$ [1, 2, 5]

Показа- тель	F_2	N_2F_4	$FClO_3$	OF_2	O_2	H_2O_2	N_2O_4	HNO_3
A , вес. %	31	23,55	40	40	52	33	43	40
α	1,000	1,000	0,935	0,893	0,926	0,980	0,926	0,962
T_K , °K	4727	4481	3467	4047	3406	2927	3247	3021
ρ	1,314	1,105	1,327	1,263	1,065	1,261	1,217	1,254
P_1 , сек	364,4	334,7	295,3	345,9	312,9	286,9	291,1	279,1
P_1^∞ , сек	429,3	390,3	347,4	408,9	369,7	337,6	342,0	327,4

Примечание. Здесь и в табл. 9—11: A — содержание горючего в топливе; α — коэффициент избытка окислителя; ρ — плотность топлива; P_1 — удельный импульс у поверхности земли; P_1^∞ — удельный импульс в пустоте (при давлении в камере сгорания 40 атм).

Таблица 9

Расчетные характеристики топлив с несимметричным диметилгидразином и различными окислителями при $p/p_0 = 68$ [1, 5]

Пока- затель	F_2	N_2F_4	$FClO_3$	OF_2	O_2	H_2O_2	N_2O_4	HNO_3
A , вес. %	29	24	27	27,06	37	19	28	25
α	0,484	—	0,490	0,790	0,750	0,798	0,968	0,905
T_K , °K	4464	4224	3657	4493	3608	3608	3415	3147
T_C , °K	2866	2301	2114	2705	2280	1731	1966	1746
ρ	1,190	1,028	1,288	1,214	0,976	1,244	1,170	1,233
P_1 , сек	347,9	321,0	289,6	352,2	309,7	283,7	285,2	272,4
P_1^∞ ($p = 40$), сек	413,0	376,9	341,8	416,6	368,9	335,9	337,0	321,6

Примечание. T_C , °K — температура на срезе сопла.

Таблица 10

Расчетные характеристики топлив, образованных водородом с различными окислителями, при $p/p_0 = 68$ [1]

Показатель	F ₂	N ₂ F ₄	FClO ₃	OF ₂	O ₂	H ₂ O ₂	N ₂ O ₄	HNO ₃
A, вес. %	11	8	14	15	20	12	16	14
α	0,429	0,446	0,483	0,424	0,505	0,606	0,461	0,538
T _с , °K	3988	3814	3003	3547	2977	2419	2640	2474
ρ	0,468	0,517	0,403	0,375	0,284	0,435	0,353	0,393
P ₁ , сек	411,8	363,5	344,0	412,2	391,1	322,4	340,7	319,7
P ₁ [∞] (p = 40), сек	477,6	420,0	398,7	478,3	456,0	374,8	394,9	370,8

Таблица 11

Расчетные характеристики топлив с углеводородным горючим и различными окислителями при $p_0/p = 68$ [1, 5]

Показатель	F ₂	N ₂ F ₄	FClO ₃	OF ₂	O ₂	H ₂ O ₂	N ₂ O ₄	HNO ₃
A, вес. %	27	22	19	20,62	27	13	20	17
α	0,333	0,319	0,775	0,667	0,793	0,962	0,813	0,920
T _к , °C	4430	4132	3720	4716	3686	3006	3438	3147
T _с , °K	2883	2334	2221	2670	2457	1475	2016	1838
ρ	1,282	1,422	1,339	1,067	1,341	1,295	1,353	1,353
P ₁ , сек	327,5	303,5	280,6	351,9	300,1	278,2	275,7	263,4
P ₁ [∞] (p = 40), сек	390,6	358,2	331,9	413,4	358,5	329,8	326,2	312,0

3. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

На приведенных примерах мы ограничим общую характеристику существующих и перспективных топлив и рассмотрим проблему о предельном значении удельной тяги химических топлив. Этот вопрос с применением водорода как рабочего тела впервые в литературе был рассмотрен автором данной монографии (табл. 12) [2]. Было показано, что в системе металл—водород—кислород, например $\text{Be}-3 \div 4 \text{H}_2-1/2 \text{O}_2$, при избытке водорода и перепаде давлений $p/p_0 = 50$ достигается расчетный удельный импульс 415—420 сек (или 435 сек при 70 атм), превышающий все известные в то время химические источники энергии по импульсу топлива — $\text{H}_2-1/2 \text{O}_2$ (355 сек) и H_2-F_2 (395 сек). Паушкиным [2] в 1962 г. впервые был сделан количественный расчет трехкомпонентных систем $\text{Mg}-\text{H}_2-\text{O}_2$, $\text{Al}-\text{H}_2-\text{O}_2$ и $\text{Be}-\text{H}_2-\text{O}_2$. Этот вопрос имел принципиальное значение, так как была превышена граница эффективности обычных топливных систем.

В Советском Союзе Глушко [3, 7] предлагал трехкомпонентное топливо — кислород с водородом и бериллием. Позже в монографии Сарнера [1] был приведен расчет системы $\text{Be}-\text{H}_2-\text{O}_2$. Далее указывается, что

Таблица 12

Расчетные характеристики гипотетических топливных смесей на основе металлов и водорода [2]

Топливо	H , ккал/кг	V^* уд., л/кг	C_p , ккал/г·град	$t_{гор}$, °C	$P_{уд}$, сек ($p/p_0 = 50$)
$Mg-1/2 O_2$	3650	0	0,3	—	0
$Mg-1/2 O_2-2 H_2$	3300	1050	0,74	4500	310
$Mg-1/2 O_2-3 H_2$	3150	1450	0,93	3400	320
$Mg-1/2 O_2-4 H_2$	3020	1870	1,11	2700	340
$Mg-1/2 O_2-5 H_2$	2900	2250	1,25	2300	325
$2Al-1 1/2 O_2-5 H_2$	3600	1000	0,35	4900	315
$2Al-1 1/2 O_2-10 H_2$	3300	1850	0,47	—	338
$2Al-1 1/2 O_2-15 H_2$	3050	2570	0,1	2700	340
$2Al-1 1/2 O_2-20 H_2$	2830	3200	—	1710	330
$Be-1/2 O_2$	5800	0	0,3	—	0
$Be-1/2 O_2-H_2$	5400	830	0,65	8300	373
$Be-1/2 O_2-2 H_2$	5000	1540	0,95	5250	405
$Be-1/2 O_2-3 H_2$	4750	2150	1,2	3900	420
H_2-F_2	3190	1120	—	—	395
$H_2-1/2 O_2$	3215	1230	—	—	355

* Удельный объем.

параметры трехкомпонентных топлив этого состава опубликованы Гордоном и Ли в 1962 г. [8]. В табл. 13 и на рис. 9, по данным Сарнера, приводится измерение удельного импульса при добавлении водорода к системе $Be-O_2$ по сравнению с топливами H_2-O_2 и H_2-F_2 .

В 1969 г. на модельном лабораторном ракетном двигателе было испытано топливо H_2-Be-O_2 [9]. При оптимальном избытке водорода и давлении в камере 70 атм получен удельный импульс 450 сек. Порошкообразный бериллий подавался в камеру в виде взвеси в газообразном водороде. Если и будет возможным практическое применение топлива такого типа на верхних ступенях ракет-носителей и космических кораблей, то,

Таблица 13

Трехкомпонентные ракетные топлива металл—окислитель—водород [1, 2, 7, 8]

Топливо	Продукты сгорания	N	$P_{уд}$, сек	Топливо	Продукты сгорания	N	$P_{уд}$, сек
O_2-Be-H_2	BeO	5	457	F_2-Be-H_2	BeF	—	416
O_2-Al-H_2	Al_2O_3	10—15	392	$O_2-Be-N_2H_4$	BeO	—	340
O_2-Li-H_2	Li_2O , LiH	—	405	$F_2-Li-N_2H_4$	LiF	—	377
F_2-Be-H_2	HF	—	416	$O_2-N_2H_4$	H_2O	—	291
H_2-O_2	H_2O	0,98	391	$N_2O_4-Be-N_2H_4$	BeO	—	325
H_2-F_2	HF	0,66	412	$H_2O_2-Be-N_2H_4$	BeO	—	336
$Li-F_2-H_2$	LiF	6,0	436				

Примечание. N — число молекул водорода на атом металла.

по-видимому, оно осуществится не скоро. Бериллий, вероятно, может подаваться с жидким водородом. Для этого нужно еще разработать надежные методы желатинизации жидкого водорода, куда можно было бы поместить частицы бериллия и исключить их осаждение.

В конце 60-х годов в управлении перспективных космических исследований США разрабатывались двигатели для верхних ступеней ракет на

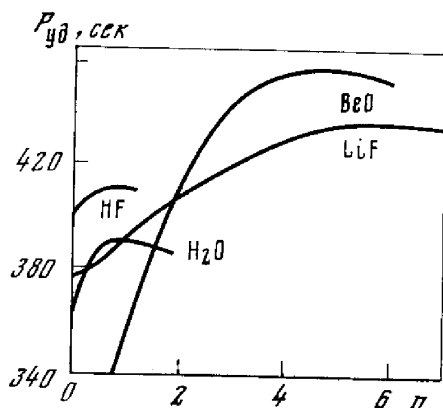


Рис. 9. Энергетические характеристики трехкомпонентных топлив в зависимости от избытка водорода

n — отношение числа молей водорода к числу молей основного продукта сгорания

долгохранимых (в течение не менее 1—4 лет) топливах в условиях космоса [10—13]. Тяга двигателей на таких топливах должна находиться в диапазоне 900—3600 кг. Среди новых указанных топлив стендовые испытания были проведены с топливами следующего состава [9]: $\text{OF}_2\text{—B}_2\text{H}_6$; $\text{O}_2\text{—F}_2\text{—B}_2\text{H}_6$; $\text{OF}_2\text{—CH}_4$; $\text{O}_2\text{—F}_2\text{—CH}_4$.

Наиболее подробно исследовано топливо на смеси фтора с кислородом и метаном, где метан использован для регенеративного охлаждения двигателя. Для двигателя на $\text{F}_2\text{—O}_2\text{—CH}_4$ сконструирован двигатель с тягой 2250 кг с турбонасосной системой подачи. При испытаниях показана возможность достижения удельной тяги 396 сек при давлении в камере 35 атм, степени расширения $p/p_0=60$ и весовом отношении окислителя к горячему 5—5,5. При регенеративном охлаждении метаном температура горячего при выходе из рубашки составляет 450—500° С, а давление

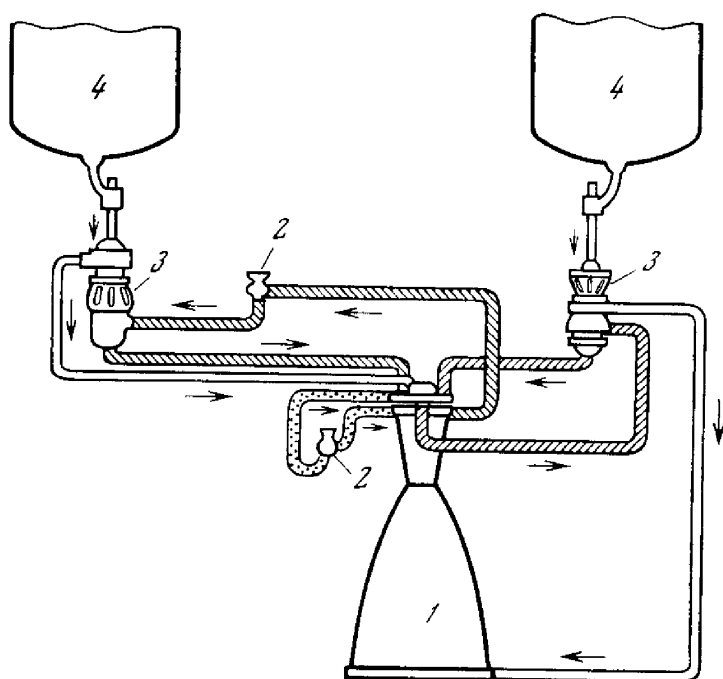


Рис. 10. Схема ракетного двигателя на кислороде, фторе и метане

1 — камера сгорания; 2 — клапаны; 3 — турбонасосы; 4 — емкости топлива

35 атм. В этих случаях метан в камеру сгорания подается в газообразном состоянии, а фтор — в жидком. Топливо фтор—кислород—метан наиболее полно удовлетворяет всем условиям. Схема двигателя на этом топливе приводится на рис. 10.

4. ПРАКТИЧЕСКИ ПРИМЕНЯЕМЫЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ТОПЛИВА

В таблице 14 приводятся нашедшие практическое применение ракетные топлива и их характеристики.

Эти топлива используются в современных ракетах. Например, первая ступень космической ракеты-носителя «Сатурн» на топливе O_2 —RP-1 имеет пять двигателей, которые развивают общую тягу 3500 т. Вторая

Таблица 14

Характеристика ракетных топлив [1]

Топливо *1	$\varphi_{20^\circ C}$	$t_{гор}, ^\circ C$	$P, сек$	Ракеты и ракетные двигатели
O_2 —RP-1	1,02	3399	301	Атлас, Тор, Юпитер, Титан, Сатурн
O_2 — H_2	0,28	2728	391	Кентавр, Сатурн
HNO_3 —JP-4, НДМГ	1,33	2956	268	Аджена, Эйбл, Мираж-III *2
N_2O_4 —НДМГ	1,31	2377	279	Бомарк
N_2O_4 —Аэрозин-50	1,21	3086	288	Титан, Аполлон, Джеминай
N_2O_4 —ММГ	1,21	3115	288	То же
$H_2O_2(90\%)$ —JP-4	1,29	2471	266	Двигатели ракетных самолетов
H_2O_2	1,29	760	151	Меркурий
N_2H_4	1,01	621	191	Маринер

*1 RP-1 — ракетный керосин; JP-4 — авиационный керосин; НДМГ — несимметричный диметилгидразин; ММГ — монометилгидразин; аэрозин-50 — смесь равных количеств гидразина и диметилгидразина; два последних топлива в столбце — однокомпонентные.

*2 Мираж-III — двигатель истребителя-перехватчика. Топлива на основе жидкого кислорода и керосина, жидких кислорода и водорода применяются в космической технике.

ступень ракеты-носителя имеет пять двигателей RP-2, которые работают на жидких криогенных топливах H_2 — O_2 , и развивает тягу 453,6 т. Третья ступень с одним двигателем на топливе H_2 — O_2 имеет один двигатель с тягой 103,7 т. В командном модуле космического корабля «Аполлон» 12 двигателей, каждый из которых имеет тягу 42 кг. Эти двигатели работают на топливе N_2O_4 —ММГ [7]. Во всей конструкции «Аполлона» весом около 3000 т 90%, т. е. 2700 т, приходится на топливо. Для полета пилотируемого корабля на Марс рекомендуется топливо на четырехокиси азота и монометилгидразине (N_2O_4 — H_2N — $NHCH_3$). Для верхних ступеней ракет разрабатываются двигатели на жидком фторе и водороде с тягой 14—16 т. Многоступенчатая ракета средней мощности на топливе H_2 — F_2 может достигнуть скорости 8,23 км/сек при равном отношении стартового веса к полезной нагрузке. Для космического корабля с топливом на кислороде и керосине это соотношение достигает $(100 \div 150) : 1$ [12].

В США в плане космических исследований продолжают испытания ЖРД PL-10, работающего на жидких $\text{H}_2\text{—F}_2$ [13, 14]. Известны опытные двигатели, работающие на смеси $\text{F}_2\text{—O}_2$ с C_3H_8 в качестве горючего.

В США уже много лет работают испытательные стенды на жидком фторе с различными горючими и различной продолжительностью (от 2 до 175 сек) и давлении в камере сгорания от 35 до 75 атм с тягой 5—15 т. В США проведены испытания ракетного двигателя, работающего на жидком фторе, водороде и расплавленном литии с тягой двигателя 900 кг. При работе двигателя в высотной камере удельная тяга приближалась к 500 сек [12].

Топливная система на жидких литии, фторе и водороде дает наибольший импульс из всех химических топлив, приближаясь к ЯРД, работающих на водороде (импульс 500 сек).

Со фтористым кислородом в ракетной технике осваиваются следующие топлива [1, 6, 9]: $\text{F}_2\text{O—CH}_4$; $\text{F}_2\text{O—CH}_2\text{=CH}_2$; $\text{F}_2\text{O—N}_2\text{H}_4$; $\text{F}_2\text{O—B}_2\text{H}_6$. Фторид кислорода в ряде случаев может быть заменен на смесь жидких O_2 и F_2 (с 30 % фтора и 70 % кислорода). В достаточной степени эффективно топливо на смеси жидких фтора с кислородом и ракетным керосином ($\text{F}_2\text{—O}_2\text{—RP-1}$).

В США испытаны двигатели на $\text{H}_2\text{—F}_2$, предназначенные для третьей ступени ракеты «Кентавр». Большое внимание было направлено на освоение топлив для космических кораблей состава $\text{F}_2\text{—O}_2\text{—CH}_4$; $\text{F}_2\text{O—B}_2\text{H}_6$ [9].

Расчетами показано, что, когда общий вес ступени космического корабля превышает 2250 кг при насосной подаче, выгодней топливо состава $\text{F}_2\text{—O}_2\text{—CH}_4$. На меньших аппаратах, где можно применить только вытеснительную систему с надувом бака и другими методами, выгодней применять топливо $\text{B}_2\text{H}_6\text{—F}_2\text{O}$. ЖРД на этом топливе прошел испытание в течение 80 сек [9].

Топлива $\text{F}_2\text{O—B}_2\text{H}_6$ и $\text{F}_2\text{O—CH}_4$, предназначенные для космоса, были испытаны во всем диапазоне давлений работы космических двигателей в 1970 г. Испытания топлива $\text{B}_2\text{H}_6\text{—F}_2\text{O}$ длились до 80 сек при 4440° К [12]. Топливо $\text{F}_2\text{O—B}_2\text{H}_6$ целесообразно использовать для малых ЖРД в ближних космических полетах и для мягкой посадки космического корабля.

В области фторных ракетных топлив для ЖРД, помимо классической пары фтор—водород, которая уже значительное время находится в стадии опытно-конструкторских исследований, еще имеется топливная пара фтор—аммиак. Исследование этого топлива было начато значительно позже. Сравнительно высокая удельная плотность очень привлекательна при конструировании ракет. При применении в высших ступенях ракет топлива фтор—аммиак объем топливных баков будет примерно в 2 раза меньше, чем у топлива фтор—водород, и в 3,5 раза меньше, чем у топлива кислород—водород. Благодаря этому проявляется возможность уменьшить вес конструкции ракеты. Первые испытания топлива для ЖРД из фтора и аммиака в США были начаты в 50-х годах, они проведены на двигателях тягой от 450 до 4500 кг. Выхлопные газы нейтрализуются водной щелочью, а раствор фтористого калия хранится в специальной емкости. Испытания, проведенные при перепаде давления $p/p_0 = 68$, показали, что топливо фтор—аммиак имеет определенные преимущества перед топливом фтор—водород при больших полезных грузах, равных 0,2 и более. Ракетные топлива на основе фтора рассматриваются в работах Фокина и Бочарова [14, 14а, 14б].

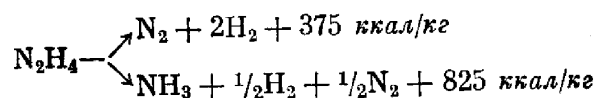
В Англии проводятся испытания двигателей с тягой ~ 4 т на жидком фторе и жидком водороде, запуск продолжается ~ 10 сек и более. Двигатель предназначается для использования на верхних ступенях многоступенчатой ракеты «Европа» [11].

5. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ТОПЛИВА

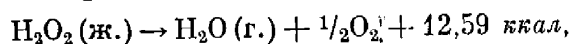
Наряду с высокоэнергетическими двухкомпонентными топливами для ЖРД применяются вспомогательные однокомпонентные топлива. Обычно эти топлива имеют невысокую теплопроизводительность (менее 1000 ккал/кг), а следовательно, низкие взрывчатые свойства, незначительную чувствительность к удару и трению. В качестве таких веществ нашли применение соединения, образующиеся с выделением или поглощением тепла. Они могут представлять однокомпонентные вещества или смеси веществ (безводный гидразин, перекись водорода, окись этилена, органические нитраты, другие комбинации веществ — окислителей и горючих).

Однокомпонентные топлива применяются как вспомогательные для целей управления и ориентации ракетных систем, космических кораблей и приведения в действие турбонасосов, подающих основное топливо в ракетный двигатель. Наибольшее применение для этих целей получили гидразин, перекись водорода, окись этилена, пропилнитрат и другие вещества.

Безводный гидразин может разлагаться по двум направлениям:



Для начальной стадии распада гидразина требуются катализаторы, обычно окислы тяжелых металлов на носителях. Катализатор «Шелл-405» — окись иридия на окиси алюминия — инициирует реакцию уже при обычной температуре. Другие катализаторы требуют для начальной реакции повышенных температур (окислы железа, марганца и др.) на окиси алюминия. Удельный импульс однокомпонентного гидразинового топлива составляет при $p/p_0 = 25$ около 130 сек при температуре процесса 875°C . Перекись водорода также применяется как однокомпонентное топливо. В присутствии катализаторов она с большой скоростью разлагается на воду и кислород по уравнению



что отвечает теплопроизводительности около 370 ккал/кг. В качестве однокомпонентного топлива в некоторых системах применяется 90%-ная перекись водорода в целях управления ракетными системами и для приведения в действие турбонасосов.

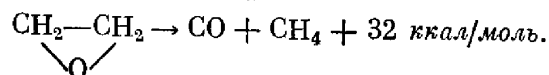
Расчетные характеристики перекиси водорода как однокомпонентного топлива приводятся ниже:

Концентрация, %	H , ккал/кг	$ P_{\text{уд}} $, сек ($p/p_0 = 21$)
~ 100	394	145
90	296	131

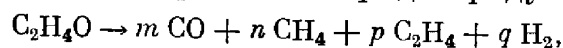
Характеристики продуктов разложения 90%-ной перекиси водорода: температура газов 730°C ; удельный объем 1700 л/кг; содержание O_2 в газах 42,3%. Разложение перекиси водорода проводится с помощью твердых

или жидких катализаторов. В качестве жидких катализаторов применяются растворы NaMnO_4 или $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$, твердые катализаторы представляют собой зерна носителя (цемента, фарфора и других силикатов), пропитанные перманганатами и прочими соединениями металлов с переменной валентностью, которые помещаются на решетке газогенератора [15].

В качестве жидкого однокомпонентного топлива предложено применять окись этилена [1, 2]. Окись этилена представляет собой газообразное вещество, конденсирующееся в жидкость при температуре $13,5^\circ \text{C}$ и затвердевающее при $-111,5^\circ \text{C}$. Плотность $\rho = 0,887$. Теплота образования жидкой окиси этилена равна $18,29 \text{ ккал/моль}$. Окись этилена разлагается по следующему уравнению:



При этом должно выделиться значительное количество тепла (726 ккал/кг). Однако практически разложение окиси этилена протекает в направлении образования ряда продуктов:



таких, как C_2H_4 и H_2 , снижающих выделение тепла. По теплопроизводительности окись этилена приближается к пироксилиновым порохам. В табл. 15 приводится состав продуктов, температура процесса и удельная

Таблица 15

Характеристика однокомпонентного топлива на основе $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ [2]

$p, \text{ атм}$	Состав продуктов в молях				$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ сек}$
	CO	CH_4	H_2	C_2H_4		
20	1,00	0,84	0,16	0,08	1015	159,4
30	1,00	0,86	0,14	0,07	1027	168,0
40	1,00	0,87	0,12	0,06	1033	173,6
60	1,00	0,88	0,12	0,06	1039	180,7

тяга двигателя, работающего на однокомпонентном топливе $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, в зависимости от давления в камере. Окись этилена как однокомпонентное топливо проходила стендовые испытания, причем изучались устойчивость и стабильность работы двигателя на этом топливе.

В качестве однокомпонентных топлив могут применяться *n*-пропилнитрат и *изо*-пропилнитрат. Некоторые свойства этих соединений приведены в табл. 16 и ниже:

	Мол. вес	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	ρ
<i>n</i> -Пропилнитрат $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$	105,09	$-101,1$	110,5	—
<i>изо</i> -Пропилнитрат $(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}_2$	105,09	—	102,0	1,036

Вязкость *n*-пропилнитрата при -20°C равна $1,5 \text{ снз}$, при $+20^\circ \text{C}$ — $0,69 \text{ снз}$, при 50°C — $0,44 \text{ снз}$ [2]. Горение пропилнитрата протекает по уравнению [1, 2]

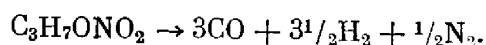


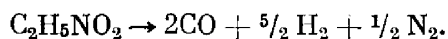
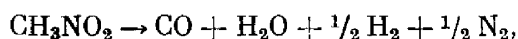
Таблица 16

Зависимость плотности *n*-пропилнитрата от температуры

<i>t</i> , °C	ρ	<i>t</i> , °C	ρ	<i>t</i> , °C	ρ
—50	1,1419	10,0	1,0696	140,0	0,8935
—30	1,1182	30,0	1,0445	190,0	0,8127
—20	1,1062	60	1,0087	240,0	0,7156
—10	1,0941	90,0	0,9654	290,0	0,5664

Низшие нитраты (метил- и этилнитрат) обычно не применяются в ЖРД, так как слишком взрывчаты. В качестве однокомпонентных топлив могут применяться нитропарафины, взятые в определенных отношениях.

В случае применения нитрометана и нитроэтана как однокомпонентных топлив горение проходит по уравнениям



Эти соединения могут найти практическое применение в ракетных топливах и в том числе в топливах для прямоточных воздушно-реактивных двигателей на больших высотах (более 40 км), где имеется недостаток кислорода [16].

Не исключено применение растворов алифатических полинитросоединений в углеводородах.

6. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ ПРИ ГОРЕНИИ ТОПЛИВ

Процессы горения в ракетных двигателях складываются из физико-механических процессов, таких, как распыление и смесеобразование, и физико-химических явлений, связанных с кинетикой реакций окисления, самовоспламенения, которые завершаются сгоранием топлива при высоких температурах.

Самовоспламенение можно рассматривать как процесс воспламенения без участия открытого пламени, т. е. при температурах, значительно более низких, чем те, которые развиваются при горении. В этом случае температура, соответствующая процессу горения, достигается за счет предпламенных реакций. В некоторых типах ЖРД на самовоспламенении топлива основаны запуск и работа двигателя.

Химическое самовоспламенение происходит в результате энергичного химического взаимодействия активного окислителя с реакционноспособным горючим (например, аминов, гидразина с азотной кислотой, фтора с водородом, гидразином). Процесс самовоспламенения начинается при температуре окружающей среды (для ракетных топлив) $\pm 40^\circ \text{C}$.

Самовоспламенение сравнительно малоактивных компонентов требует подвода тепла извне для развития предпламенных реакций и начинается при нагревании веществ до температур порядка 300—500° С. Оно наблюдается у сравнительно малореакционноспособной системы веществ (например, нефтепродуктов и азотной кислоты, газообразного кислорода и углеводородов).

Самовоспламенение принято характеризовать периодом задержки самовоспламенения (или периодом индукции), т. е. временем от момента соприкосновения компонентов реагирующей смеси до момента появления пламени при определенной температуре.

Теорию процессов самовоспламенения разработали Семенов [17, 18], Франк-Каменецкий [19], Зельдович [19а, 20], Тодес [21] и др.

Самовоспламенение системы, способной к экзотермическому превращению (например, в результате реакций окисления), может протекать по различным механизмам: тепловому, цепному, смешанному цепному-тепловому. Рассмотрим сущность этих представлений.

Теория теплового самовоспламенения была разработана для реакций, протекающих в газовой фазе, где она хорошо подтверждается количественно. Для самовоспламенения жидких компонентов, где реакция начинается в конденсированной фазе, эта теория применима лишь для качественного описания процесса.

Н. Н. Семенов [17] впервые дал математическую формулировку условий самовоспламенения: самовоспламенение возможно при равенстве или превышении тепловыделения от предпламенных реакций над теплопотерями реагирующей системы в окружающую среду. Так, если в газовой фазе идет реакция со скоростью, измеряемой числом молекул продукта, появляющихся в 1 сек в единице объема, то количество тепла q , ежесекундно выделяемого во всем объеме V , будет равно

$$q = V \frac{Q}{N} w,$$

где Q — тепло реакции, выделяемое при образовании 1 моля продукта; N — число Авогадро; w — скорость реакции. Скорость реакции в начальной стадии будет равна

$$w = ka^n e^{-E_a/RT},$$

где a — концентрация вещества; n — порядок реакции; E_a — энергия активации; T — температура; R — газовая постоянная; k — константа скорости. Тогда количество тепла, выделяемого реакцией, будет равно

$$q_1 = V \frac{Q}{N} ka^n e^{-E/RT},$$

где $(Q/N)k = A$,

или

$$q_1 = VAa^n e^{-E/RT}.$$

С другой стороны, количество тепла, отводимого из реакционного пространства через поверхность раздела, согласно известному закону теплопередачи, равно

$$q_2 = \alpha (T_1 - T_0) F,$$

где α — коэффициент теплопередачи; T_1 — температура реагирующего вещества; T_0 — температура окружающей среды; F — поверхность теплопередачи. Таким образом, самовоспламенение математически может быть выражено следующим образом:

$$VAa^n e^{-E/RT} \geq \alpha (T_1 - T_0) F.$$

Выделение тепла от предпламенной реакции Потери тепла в окружающую среду

При увеличении массы реагирующего вещества объем возрастает пропорционально кубу радиуса, а поверхность теплопередачи — пропор-

ционально квадрату радиуса, поэтому при увеличении объема вещества будут складываться благоприятные условия для накопления тепла.

Из условий самовоспламенения следует, что самовоспламенение системы пройдет при тем меньшей температуре T , чем выше начальная температура, чем выше концентрация реагирующего вещества a или давление паров p (для реакций в газовой фазе) и чем больше объем реагирующего вещества, так как при этом меньше потери тепла в окружающую среду.

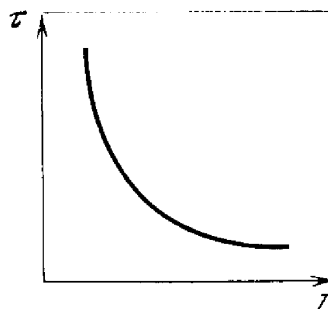


Рис. 11. Изменение периода задержки самовоспламенения горючей смеси от температуры

Температура самовоспламенения связана со временем, которое представлено на саморазгон предпламенных реакций.

Общая зависимость температуры самовоспламенения T от периода задержки самовоспламенения τ может быть иллюстрирована графически (рис. 11).

Таким образом, температура самовоспламенения вещества не является физической константой, а зависит от условий опыта [18]. Чем большее время затрачено на саморазгон предпламенных реакций, тем при более низкой температуре инициируется процесс.

Несмотря на справедливость тепловой теории самовоспламенения, в практике встречается много случаев, которые не укладываются в ее рамки. Большинство реально протекающих реакций сопряжено с последовательно взаимосвязанными превращениями и протекает поэтому по более сложному закону. Элементарные стадии сложной реакции протекают по законам моно- или бимолекулярных реакций, в то время как ход суммарной реакции подчиняется совсем другим зависимостям. Именно при изучении реакции, которые не укладываются в представления о классическом ходе химических реакций, была разработана теория цепных реакций.

Согласно теории цепных реакций, возбужденная молекула, вступая в химическую реакцию, дает возбужденные молекулы, которые, прореагировав, дают, в свою очередь, еще новые активные молекулы и т. д. Если в среде происходит реакция, то при этом выделяется энергия Q , равная теплоте реакции, и поглощается энергия E , необходимая для активирования. Эта энергия первоначально связана с продуктами реакции. Затем, после ряда столкновений молекул, она может перейти ко всему объему реагирующего вещества. Но может быть и такой случай, когда эта энергия перейдет при столкновении к нескольким молекулам, и благодаря этому появляется одна или несколько активных молекул. При этом происходит разветвление цепей, и активных молекул может оказаться больше, чем это можно ожидать по теории распределения активных молекул в данном объеме газа, согласно классическим представлениям. В этом случае процесс образования активных молекул может проходить настолько интенсивно, что скорость превращения вещества быстро достигает значения, соответствующего взрыву или воспламенению.

В тех случаях, когда справедлива тепловая теория, но период индукции самовоспламенения весьма велик, развитие цепей протекает весьма медленно. Это объясняется тем, что образуются сравнительно устойчивые промежуточные продукты реакции, которые, накапливаясь, реагируют независимым путем, давая конечные продукты. Изредка за счет энергии вторичной реакции создаются центры, способные вновь начать цепь первичной реакции. Такого рода цепные процессы с замедленным разветвлением цепей наблюдаются у твердых и жидких взрывчатых веществ при нагревании до сравнительно невысоких температур.

Исследования кинетики этих реакций показало, что они протекают автокаталитически, т. е. продукты, образующиеся в результате реакции, ускоряют основную реакцию.

Если скорость цепной реакции при определенной температуре, еще не достигнув некоторого максимума, соответствующего взрыву, перейдет некоторое критическое значение, при котором теплота реакции превысит теплоотдачу, то тепловое равновесие нарушается и вместо цепного взрыва наблюдается тепловой взрыв. В тех же случаях, когда скорость реакции не достигает критического значения, воспламенения и взрыва не происходит. Таким образом, обычное воспламенение или взрыв вещества происходят при соблюдении, во-первых, определенных тепловых условий и, во-вторых, необходимых условий развития цепей. Очевидно, чем выше экзотермичность предпламенных реакций, тем скорее наступает тепловой взрыв и, следовательно, тем больше его роль в процессе самовоспламенения.

У взрывчатых веществ или однокомпонентных топлив в процессе подготовки к самовоспламенению при нагревании довольно много времени уходит на развитие цепей до момента самовоспламенения. У самовоспламеняющихся топлив, в которых окислитель с горючим реагирует уже в начальный момент с большим тепловыделением, медленное развитие цепей отсутствует или сведено до минимума, т. е. самовоспламенение происходит тепловым путем.

Развитие процесса химического самовоспламенения конденсированных систем начинается в жидкой фазе, т. е. самовоспламенению предшествует испарение вещества за счет экзотермических предпламенных реакций, что связано с химическими превращениями исходных компонентов. То, что самовоспламенение завершается в паровой фазе, следует из того общеизвестного факта, что горение всегда протекает в газовой фазе [19, 20], а самовоспламенение представляет начальную фазу реакции горения.

Воспламенение органических веществ обычно происходит при температурах, по крайней мере, в несколько сот градусов ($400\text{--}600^\circ\text{C}$), а горение в ракетных двигателях — выше 2000 и 3000°C . В то же время испарение и кипение органических горючих и окислителей наступают при температурах $100\text{--}120^\circ\text{C}$, термическая диссоциация — при $300\text{--}400^\circ\text{C}$. Поэтому физический процесс изменения агрегатного состояния таких веществ наступает раньше, чем самовоспламенение.

При самовоспламенении ракетных топлив происходят подготовительные экзотермические предпламенные реакции. В результате этих реакций могут образовываться неустойчивые промежуточные продукты и наступает разогрев реагирующей смеси до $100\text{--}200^\circ\text{C}$. Эти реакции могут лимитировать весь процесс в целом. Последнее следует из того факта, что самовоспламеняющиеся топливные смеси, например азотная кислота—триэтиламин или производные гидразина, самовоспламеняются при контакте жидких компонентов даже при низких температурах, но не самовоспламеня-

ются в парообразном состоянии при температуре 100—200° С. Самовоспламенение паров наступает лишь при температурах выше 250° С.

Это явление легко объясняется с точки зрения теплового самовоспламенения. В парообразном состоянии плотность, а следовательно, и концентрация реагирующих веществ в единице объема в несколько сот раз ниже, чем в жидком. Поэтому скорость инициирующей реакции может быть в тысячи раз меньше, а следовательно, меньше и накопление тепла. Для того чтобы увеличить скорость реакции, требуется поднять температуру.

На образование, по-видимому, неустойчивых промежуточных продуктов указывает также то обстоятельство, что пары азотной кислоты и триэтиламина не самовоспламеняются с заметной скоростью при температуре кипения, но самовоспламенение этих веществ происходит в парах менее чем за 0,02 сек после того, как они были смешаны в жидкой фазе.

Помимо химических факторов, связанных со скоростью и экзотермичностью предпламенных реакций и физическими условиями, которые определяют отвод тепла, процесс самовоспламенения может определяться физико-механическими факторами. К ним относятся все те факторы, от которых зависит скорость смешения реагирующих компонентов. На скорость смешения влияют вязкость и поверхностное натяжение окислителя и горючего, а также метод смешения.

Схема воспламенения самовоспламеняющихся ракетных топлив с учетом роста температуры реагирующей смеси и соответственно ей скорость реакции во времени приводятся на рис. 12 [2, 20].

Отрезок OA соответствует времени контакта и смешения топлив. В этой области реакция еще практически незаметна до точки A , поэтому температура T_A в точке A эквивалентна температуре T_0 . От точки A начинается экзотермическая реакция в жидкой фазе, температура и скорость реакции возрастает. Точка B отвечает температуре самовоспламенения T_i и скорости реакции w . Начавшемуся горению отвечает температура T_c и скорость реакции w_c .

Время задержки самовоспламенения τ_i определяется временем начала реакции (зависит от скорости смешения компонентов); время самовоспламенения τ_v зависит от скорости, экзотермичности реакции и отвода тепла. Общее время, нужное на самовоспламенение, зависит от химических факторов, условий теплоотвода, физических свойств жидких компонентов и метода смешения. Роль всех этих факторов не всегда одинакова. Так, чем больше скорость экзотермических предпламенных реакций, иными словами, чем активнее топливо, тем в меньшей степени играют роль физические факторы [22, 23].

В отличие от самовоспламенения, которое происходит при относительно низких температурах и связано с накоплением тепла от предпламенных реакций или активных центров, воспламенение горючей парообразной

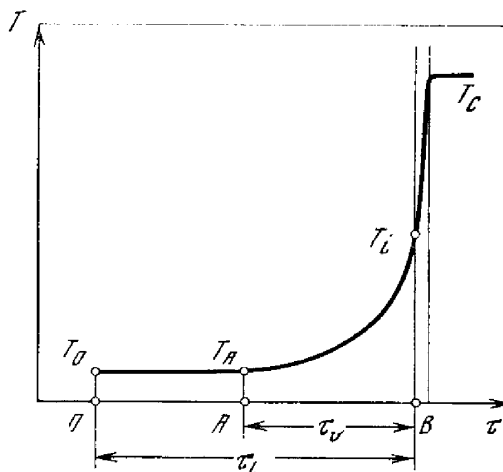


Рис. 12. Увеличение температуры при самовоспламенении ракетных топлив во времени

$T_A - T_i$ изменение температуры; $T_i - T_c$ — распределение фронта температур в пламени

смеси в двигателе при действии открытого пламени с температурой порядка $1500\text{--}3000^\circ\text{C}$ происходит по другому механизму. В этом случае механизм воспламенения близок к тем условиям, которые наблюдаются при установившемся процессе горения. Если при самовоспламенении разогревание вещества в результате предпламенных реакций идет медленно, то при воспламенении открытым пламенем тепловой поток из соседних слоев вызывает быстрый подъем температуры, а из соседних слоев диффундируют активные центры [24, 25].

Поскольку воспламенению веществ предшествует предварительное испарение, то воспламенение их открытым пламенем сводится к нагреванию поверхности до температуры, при которой происходит быстрое испарение или кипение, к смесеобразованию и к воспламенению парообразных продуктов. Однако если вещество настолько летуче, что над его поверхностью содержится готовая паро-воздушная смесь, способная к воспламенению, то условия воспламенения сводятся к воспламенению обычных газовых смесей.

При поступлении в камеру сгорания окислителя и горючего испарение отдельных капель представляет собой наиболее медленную стадию процесса по сравнению с воспламенением паров. В этом случае воспламенение компонентов открытым пламенем будет определяться условиями подвода тепла и нагрева капель, скорость которого зависит от их размеров.

В обычных температурных условиях нефтепродукты не самовоспламеняются с окислителями, в то время как амины и диеновые соединения самовоспламеняются легко. Однако при высоких температурах ($300\text{--}400^\circ\text{C}$) все горючие вещества самовоспламеняются в азотной кислоте в окислах азота. Температура и период задержки самовоспламенения при высоких температурах в парах азотной кислоты названы температурой и периодом задержки «термического самовоспламенения». Они в известных границах являются характеристиками сгорания топлив в ЖРД (табл. 17).

Таблица 17

Температура и период задержки термического самовоспламенения горючих с 98%-ной азотной кислотой [2]

Горючее	Низшая температура самовоспламенения, $^\circ\text{C}$	Период задержки самовоспламенения (сек) при t , $^\circ\text{C}$		
		550	500	400
Триэтиламин	300	0,017	0,040	0,075
α -Пинен	350	0,025	0,045	0,093
Легкое масло пиролиза	430	0,050	0,060	0,093
Крекинг-керосин	425	0,050	0,065	0,120
Керосин прямогонный	506	0,080	0,120	—

Этот метод характеристики топлив для ЖРД был впервые в 1951 г. предложен Паушкиным [2], а затем в 1953 и 1954 гг. появились краткие сообщения американских исследователей [24, 25].

При определении термического периода индукции по методу Паушкина [2] компоненты топлива в распыленном состоянии при помощи сжатого азота подавались в нагретую камеру печи, и при этом фиксировались температура и период задержки самовоспламенения. Устройство установки

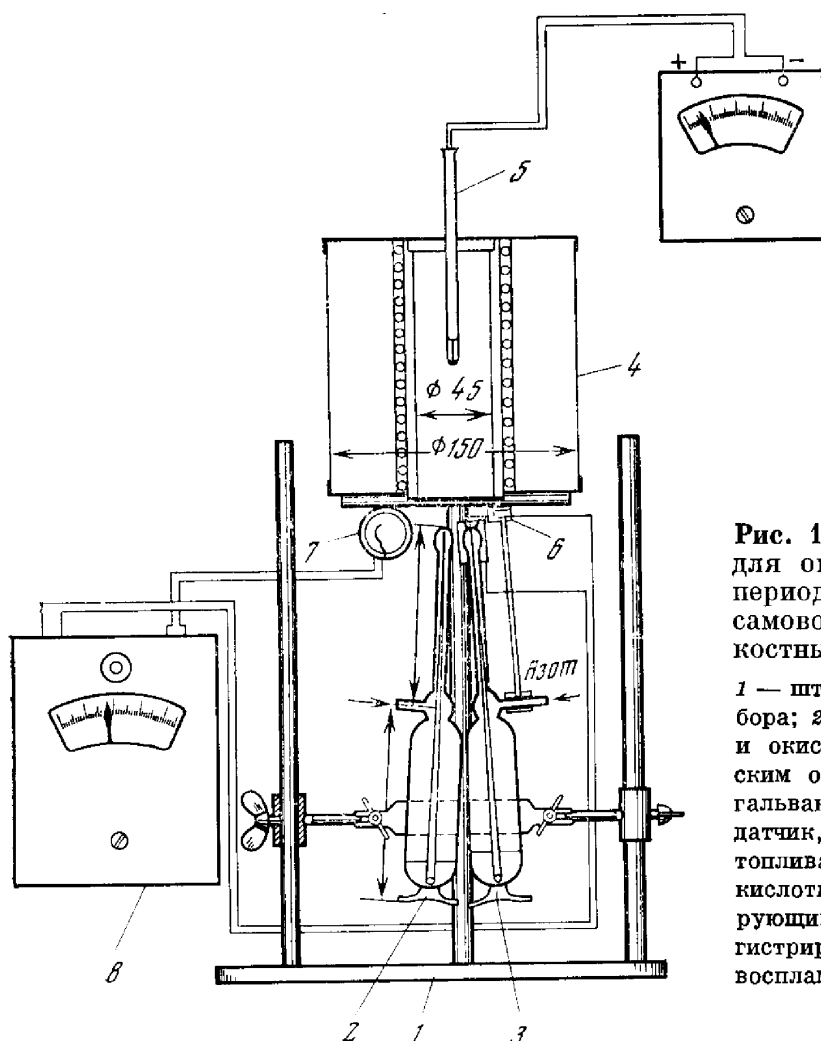


Рис. 13. Лабораторная установка для определения температуры и периода задержки термического самовоспламенения топлив жидкостных реактивных двигателей

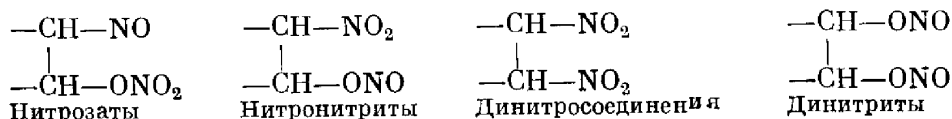
1 — штатив для крепления частей прибора; 2 и 3 — форсунки для горючего и окислителя; 4 — печь с электрическим обогревателем; 5 — термопара с гальванометром; 6 — электрический датчик, фиксирующий момент подачи топлива (замыкается струей азотной кислоты); 7 — фотоэлемент, регистрирующий вспышку; 8 — прибор, регистрирующий период задержки самовоспламенения

для определения термического периода задержки самовоспламенения показано на рис. 13.

Характер изменения периодов задержек самовоспламенения паров различных горючих в парах азотной кислоты в зависимости от температуры приводится на рис. 14. Для более реакционноспособных горючих кривые в координатах температура—время идут ниже, чем для менее реакционноспособных горючих (керосин прямой гонки, ароматические углеводороды).

Температура и период задержки самовоспламенения не являются физическими константами, так как они зависят от условий опыта, но, определенные в стандартных условиях, они характеризуют сравнительную активность топлив и, по-видимому, качественно отражают период индукции в камере ЖРД: чем выше температура и период задержки самовоспламенения, тем больше будет период индукции топлива в камере ЖРД [26].

Легкость воспламенения непредельных соединений объясняется тем, что они легко реагируют с окислами азота и азотной кислотой. Взаимодействие азотной кислоты и окислов азота с олефинами при невысоких температурах изучалось при нитровании этих соединений. При взаимодействии окислов азота с олефинами образуются в зависимости от условий соединения четырех типов [2]:



и другие неустойчивые соединения.

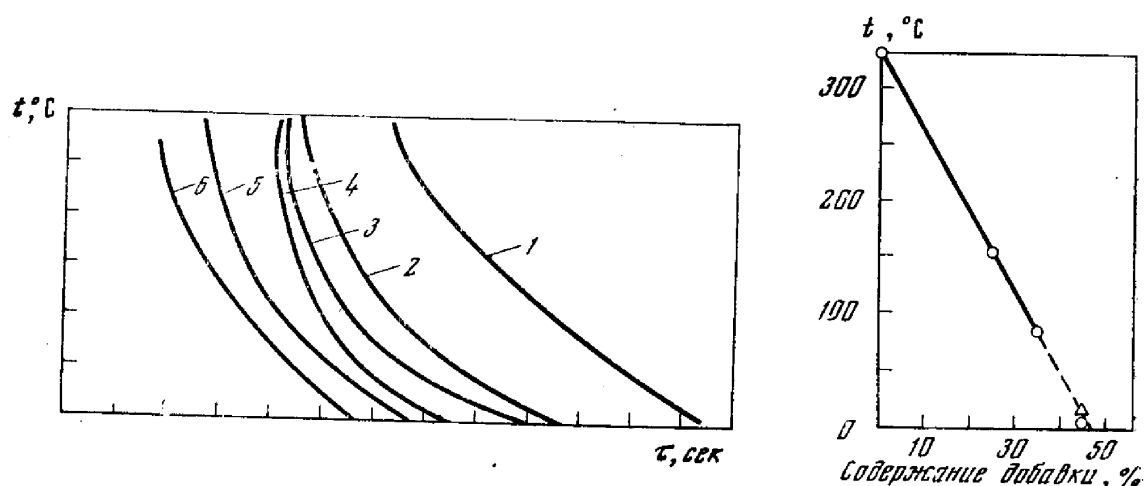


Рис. 14. Характер изменения периода задержки термического самовоспламенения различных горючих в парах 98%-ной азотной кислоты

1 — ароматические углеводороды; 2 — осветительный керосин; 3 — *n*-парафин; 4 — керосин Т-1; 5 — крекинг-керосин; 6 — триэтиламин (50 %) + ксилитин (50 %)

Рис. 15. Влияние добавок дициклопентадиена на температуру самовоспламенения смеси гексан — дициклопентадиен с концентрированной азотной кислотой

Из соединений подобного типа устойчивы только динитросоединения. Соединения остальных типов неустойчивы, легко подвергаются превращениям и дают другие продукты реакции. Поэтому можно ожидать, что их образование будет способствовать более глубоким превращениям, которые имеют важное значение при воспламенении углеводородов с азотной кислотой.

На рисунке 15 приведена температура самовоспламенения смесей дициклопентадиена и *n*-гексана с азотной кислотой в зависимости от концентрации дициклопентадиена.

В связи с высокой активностью непредельных соединений их добавление к нефтепродуктам может активировать самовоспламенение топлива с азотной кислотой.

В других работах [19, 24] изучалось самовоспламенение и сгорание падающих капель ряда горючих веществ, входящих в состав ракетных топлив, в парах азотной кислоты при высоких температурах. Исследование проводилось в приборе, изображенном на рис. 16.

Прибор состоит из реакционной кварцевой трубы 4, обогреваемой электрической спиралью до 300—600° С. Реакционная труба заполняется парами азотной кислоты (поступающей из емкости 1), которые образуются в генераторе паров кислоты 2 при кипячении. Пары кислоты подогреваются в перегревателе 3 и поступают в реактор, где капли горючего при контакте с парами азотной кислоты при температуре 300—600° С самовоспламеняются и сгорают. Момент отрыва капли фиксируется фотоэлементом 6. При пересечении луча лампы фотоэлементом открывается затвор 5, в результате чего капля попадает в реакционную камеру. Воспламенение и горение капли фиксируются при помощи скоростной фотосъемки. Воспламенение капли триэтиламина происходит через 28,6 м/сек. Спустя 31,2 м/сек горение становится интенсивным [3].

На рисунке 17 показано влияние температуры на период задержки самовоспламенения капель горючих (диаметром около 3—3,1 мм). Чистота

исходной кислоты (%): HNO_3 98,08, N_2O_4 0,12, H_2O 1,7. Температура горючего 19°C . Наименьший период задержки воспламенения имеет триэтиламин. Циклогексен — вещество, не самовоспламеняющееся с азотной кислотой; в жидком виде при обычной температуре дает воспламенение каплей при температуре около 475°C , а период задержки воспламенения резко зависит от температуры. Аллиламин занимает среднее положение между триэтиламином и циклогексеном, так как он менее энергично взаимодействует с HNO_3 , но более энергично, чем ненасыщенные углеводороды.

Самовоспламеняющиеся вещества реагируют с парами азотной кислоты при значительно более низких температурах, чем большинство углеводородов (за исключением диеновых). В этом заключается различие между самовоспламеняющимися и несамовоспламеняющимися горючими в условиях работы ракетного двигателя.

При горении топлива в камерах ЖРД могут наблюдаться значительные колебания давления с частотой от 10 до 5000 сек^{-1} . Колебания с частотой порядка

$220\text{—}360\text{ сек}^{-1}$ относятся к категории низкочастотных колебаний и сопровождаются изменением радиации, а с частотой $600\text{—}1500\text{ сек}^{-1}$ называются высокочастотными колебаниями. Они сопровождаются распространением волн вдоль оси двигателя. Эти колебания могут достигать таких значений, что возникает опасность разрушения двигателя.

Неустойчивое пульсационное горение в большей степени наблюдается у малоактивных несамовоспламеняющихся топлив, причем оно может возникнуть не сразу, а спустя несколько секунд с момента выхода двигателя на режим. Однако пульсационное горение возможно и у самовоспламеняющихся топлив [25].

Пульсационное горение нарушает подачу топлива, которая становится неравномерной и изменяется во времени между максимумом и минимумом в зависимости от колебаний давления в камере сгорания и перепада на форсунках, что связано, в свою очередь, с количеством поступающего топлива. Величина этих колебаний зависит от физико-химических свойств топлива и гидравлической системы подачи, распыления и смесеобразования топливных компонентов.

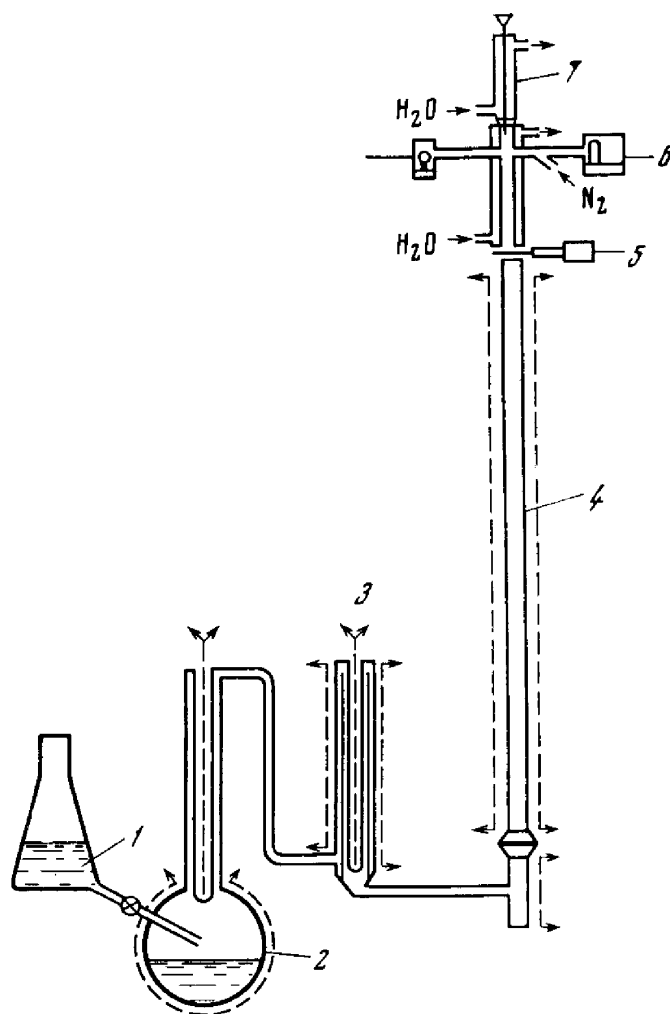


Рис. 16. Схема прибора для изучения самовоспламенения капель горючих веществ в парах азотной кислоты

1 — колба с азотной кислотой; 2 — испаритель азотной кислоты; 3 — нагреватель паров азотной кислоты; 4 — реакционная кварцевая труба; 5 — затвор; 6 — фотоэлемент; 7 — капельница с горючим

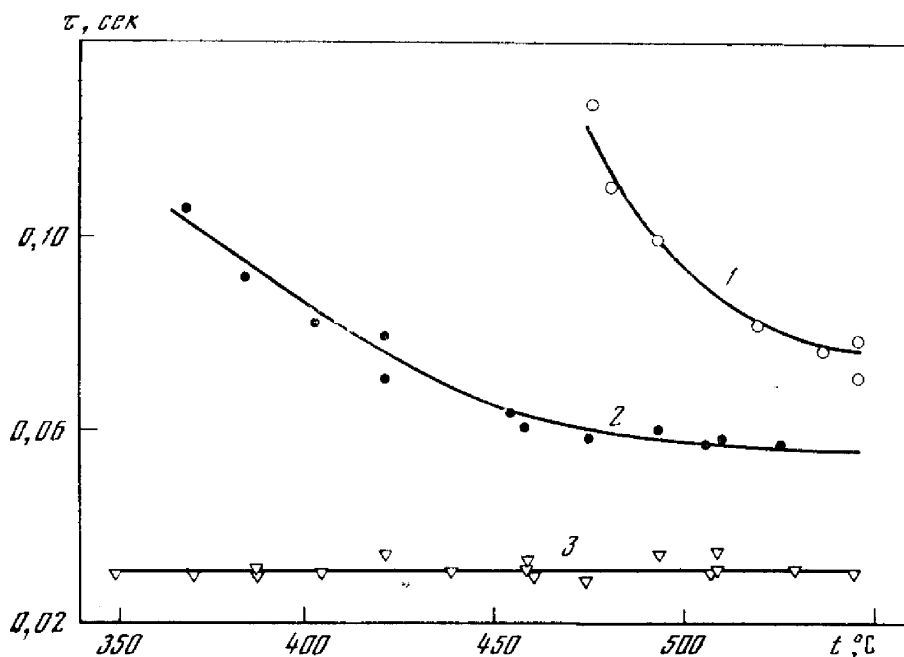


Рис. 17. Влияние температуры на период задержки самовоспламенения капель горючих веществ, падающих в парах азотной кислоты

1 — циклогексен, капли $3,09 \pm 0,12$ мм; 2 — аллиламин, капли $3,18 \pm 0,13$ мм; 3 — триэтиламин, капли $3,00 \pm 0,14$ мм

Саммерфилд [26], анализируя неустойчивое горение в ЖРД, высказал мысль, что возникновение колебаний при неустойчивом горении, помимо физико-механических факторов, объясняется наличием периода индукции, т. е. известного промежутка времени между изменением величины подачи топлива и последующим изменением давления в камере в результате сгорания топлива. Величина периода индукции зависит от физических процессов (распыление, смешение, испарение) и химической реакции компонентов. При уменьшении периода индукции возможность возникновения неустойчивого режима горения уменьшается. Процесс горения топлива в двигателе может быть представлен как состоящий из следующих стадий:

Распыление топлива	τ_1	} Время, затраченное на физические процессы, — период индукции
Нагревание жидких капель	τ_2	
Испарение капель	τ_3	
Нагревание веществ до температуры при которой заметна реакция (для несамовоспламеняющихся веществ)	τ_4	
Реакция, протекающая с образованием промежуточных продуктов	τ_5	} Время, затраченное на химические процессы
Реакция с образованием конечных продуктов	τ_6	

Величина τ_6 определяется скоростью горения:

$$\tau_6 \approx q/v,$$

где v — скорость процесса горения, г/сек; q — количество подаваемого топлива в 1 сек. Таким образом, период превращения топлива в двигателе

$$\tau = \sum \tau_{1-4} + \tau_3 + q/v,$$

где $\sum \tau_{1-4}$ — время, затрачиваемое на физико-химические процессы.

Размеры камеры сгорания должны быть таковы, чтобы смешение и химические реакции успели закончиться до входа в сопло двигателя. Необходимые размеры камеры определяются величиной τ' — временем пребывания в камере топлива и его продуктов сгорания, которое находится по величине объема продуктов сгорания при температуре горения T , давлении в двигателе p , объеме камеры сгорания V , соотношению $pV = RT$ и количеству топлива, сгорающего в 1 сек. Однако нужно иметь в виду, что объем топлива по мере его сгорания в камере возрастает от очень малой величины (объема жидкого тела) до значения V_k , а время пребывания вычисляется по этому большему объему. В ЖРД время пребывания топлива и его продуктов сгорания имеет порядок 0,003—0,008 сек [26]. При увеличении давления время пребывания в камере увеличивается, поэтому камера на том же расходе топлива может быть меньших размеров.

Саммерфилд [26] сформулировал теорию, согласно которой устойчивая работа двигательной системы ЖРД может быть обеспечена при увеличении перепада давления между баком и камерой сгорания; увеличением характеристической длины (объема) камеры сгорания; уменьшением поперечного сечения трубопроводов или увеличением массовой скорости в них; уменьшением периода индукции, времени от момента впрыскивания топлива до создания давления в результате его сгорания. Последнее может выполняться подбором соответствующих топлив с малым временем задержки самовоспламенения и высокой скоростью сгорания.

По мнению Саммерфилда, период индукции в ЖРД составляет 0,005—0,03 сек. Наибольшего периода индукции следует ожидать у несамовоспламеняющихся топлив — нефтепродуктов — в связи с большим временем, которое требуется для их испарения в камере ЖРД, так как углеводороды с азотной кислотой не дают бурной экзотермической реакции, в результате которой компоненты переходят в паровую фазу.

Различие в процессах горения самовоспламеняющихся (гидразин и его производные с азотной кислотой и окислами азота) и несамовоспламеняющихся топлив (углеводороды с азотной кислотой и др.) может, вероятно, быть объяснено величиной температуры, при которой начинается реакция взаимодействия компонентов топлива.

На рисунке 18 изображено распределение температуры во фронте пламени: t_0 — начальная температура смеси; t_b — температура вспышки вещества (300—500° С при обычном определении); t_p — температура начала экзотермической реакции, которая лежит вблизи температуры горения; t_r — температура горения (1500—2000° С). Это распределение температуры в пламени было впервые обосновано Зельдовичем [20], который показал, что реакция вещества в пламени начинается не при температуре самовоспламенения, как предполагалось раньше, а при температуре, близкой к температуре горения.

В случае самовоспламеняющихся компонентов реакция начинается при температуре, близкой к t_0 , т. е. вблизи обычной температуры. Поэтому у самовоспламеняющихся топлив химическое взаимодействие идет во всем диапазоне температур от t_0 до t_b и t_p ; тепло, которое выделяется от предпламенной реакции, способствует испарению и подготовке топлива к сгоранию еще до подвода тепла из зоны горения. Наряду с неустойчивой работой камеры сгорания возможно и разрушение двигателя при применении неподходящего топлива. Это может произойти по следующим причинам.

При запуске в случае задержки самовоспламенения в двигателе может накопиться большое количество топливной смеси, в результате чего при

начавшемся горении давление в камере сгорания может подняться сверх допустимого и разрушит двигатель. Разрушение двигателя может произойти даже в том случае, если период задержки самовоспламенения топлива будет в пределах нормы, но скорость испарения и реакции горения с момента самовоспламенения до установления стационарного режима будет слишком велика. Поэтому скачок давления при запуске может превысить давление, на которое рассчитан двигатель.

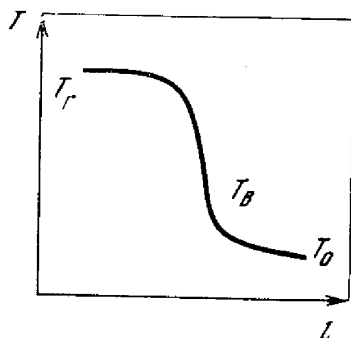


Рис. 18. Распределение температур во фронте пламени

T_0 — начальная температура;
 T_B — температура воспламенения;
 T_r — температура горения

Вероятно, возможен переход горения во взрыв в результате скопления в камере сгорания большого количества топливной смеси. Как известно из практики, при горении взрывчатых смесей имеется большая возможность перехода горения во взрыв, ибо при этом создаются благоприятные условия для накопления тепла. Начавшееся горение большого количества топлива может привести к взрыву. В зависимости от условий процесса сгорания топлива возможны устойчивое сгорание и неустойчивое пульсационное горение, которое может закончиться взрывом камеры.

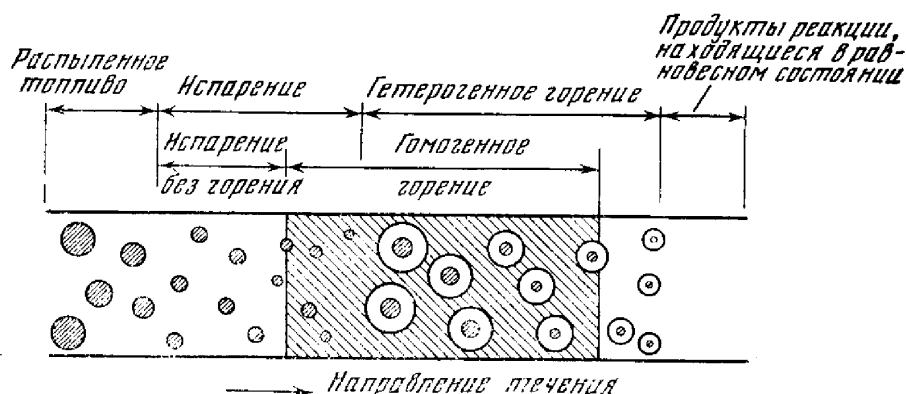


Рис. 19. Модель горения распыленного топлива для ЖРД

На устойчивость работы ЖРД влияют как гидравлические, физико-механические факторы, так и химическая природа топлива. Последняя проявляется в период индукции и, по-видимому, в склонности перехода нормального горения паров топлива к превращению со скоростью взрыва. Преимущественное значение того или другого фактора зависит от устройства двигателя и режима, при котором производится работа.

В одних условиях может оказаться, что химическая природа топлива несущественно влияет на устойчивость работы двигателя, так как время, затрачиваемое на химические превращения, очень мало по сравнению с временем протекания физико-механических процессов. Однако переход к новым топливам или жесткому режиму работы двигателя может лимити-

роваться химическими свойствами топлива. В связи с этим следует иметь в виду роль химической природы топлива в процессах горения [24—26].

Модель горения жидкого топлива представлена на рис. 19. Первоначально происходят распыление топлива и образование смеси капель горючего и окислителя, затем — испарение компонентов и образование гомогенной смеси, которая разогревается за счет химического взаимодействия и притока тепла из зоны горения. Потом происходит образование промежуточных продуктов окисления, и, наконец, образуются конечные продукты горения [27—29].

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.
2. Я. М. Паушкин. Химия реактивных топлив. М., Изд-во АН СССР, 1962.
3. В. П. Глушко. Жидкое топливо для ракетных двигателей. М., изд. Военно-воздушной академии им. Н. Е. Жуковского, 1936.
4. Е. С. Фридерсон. Основы ракетной техники. М., Военное изд-во, 1973.
5. М. Dekker. Chemical rockets and flame and explosives technology. New York — London, Pergamon Press, 1969.
6. В. Н. Зрелов, В. Н. Серегин. Жидкие ракетные топлива. М., «Химия», 1975.
7. Космонавтика (Малая энциклопедия). Под ред. В. П. Глушко. М., «Советская энциклопедия», 1970.
8. Т. Гордон, Г. Ли. Ракетная техника, № 4, 105 (1962).
9. Interavia Air Letter, N 7118, 5 (1970).
10. Space Propulsion, N 24, 208 (1969).
11. Raumfahrtforschung, N 15, 198 (1971).
12. Space Propulsion, N 21, 23 (1969).
13. Д. Грегори. Вопросы ракетной техники, № 3, 27 (1971).
14. А. В. Фокин. Мир фторуглеродов. М., «Наука», 1968.
- 14а. А. В. Фокин, Б. В. Бочаров. Вопросы ракетной техники, № 7, 27 (1966).
- 14б. И. Л. Кнулянуц, А. В. Фокин. Покорение неприступного элемента. М., Изд-во АН СССР, 1963.
15. Aviation Week Space Technology, N 8, 93 (1970).
16. J. Spacecraft Rockets, 8, 1080 (1971).
17. Н. Н. Семенов. Химическая кинетика и цепные реакции. — Сб. «Октябрь и научный прогресс», т. 2. Изд-во АПН, 1967.
18. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
19. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
- 19а. Я. Б. Зельдович. Теория горения и детонации газов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1944.
20. Я. Б. Зельдович, И. И. Лейпунский, В. Б. Либрович. Теория нестационарного горения пороха. М., «Наука», 1975.
21. О. М. Тодес. ЖФХ, 4, 78 (1933).
22. В. Иост. Взрывы и горение в газах. М., ИЛ, 1952.
23. В. Н. Кондратьев, Н. М. Эмануэль. Успехи химии, 25, 393 (1957).
24. Сб. «Неустойчивое горение в жидкостных ракетных двигателях». Под ред. Д. Т. Харреса и Д. Т. Гидропа. М., «Мир», 1975.
25. Л. Крокко, Чжен Синь-И. Теория неустойчивости горения в жидкостных ракетных двигателях. М., ИЛ, 1958.
26. М. Sumterfeld. J. Am. Rock. Soc., N 5, 108 (1951).
27. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
28. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. Фролов, В. С. Логачев, А. И. Коротков. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.
29. И. Роберто, С. Браунли, Д. Джексон. Вопросы ракетной техники, № 3, 51 (1971).
30. Б. Т. Ерохин, А. М. Липанов. Нестационарные и квазистационарные режимы работы РДТТ. М., «Машиностроение», 1977.

Глава III

ТВЕРДЫЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В последнее время для снаряжения ракетных двигателей, работающих на твердом топливе, применяются два вида топлив: баллиститные пороха (гомогенные структуры) и смесевые твердые ракетные пороха — топлива, по своей структуре существенно гетерогенные, состоящие из неорганических частиц окислителя, в основном перхлората аммония, и порошка металла (главным образом алюминия), распределенных в 10—20% горючего, состоящего из каучука и пластификатора с различным количеством технологических добавок (катализаторов, регулирующих горение, поверхностно-активных добавок и др.). Одной из особенностей твердых смесевых топлив является в большинстве случаев возможность отливки их в виде зарядов различной величины с профилированным внутренним каналом с последующей вулканизацией (отверждением) каучуковой связки. С внутреннего канала начинается горение, и слой топлива защищает стенки двигателя от действия высоких температур.

В XIX в. и ранее широко применялись ракеты на черном порохе, который имеет низкие энергетические характеристики. С появлением орудий с нарезными стволами пороховые ракеты повсеместно были сняты с вооружения (во второй половине прошлого столетия). Новая история ракетных снарядов на твердом топливе начинается со второй мировой войны.

К началу 1941 г. в Советском Союзе были разработаны ракетные снаряды на нитроглицериновом порохе и подвижные установки на автомашинах для запуска одновременно десятков снарядов. Эти ракетные установки, получившие название «гвардейских минометов» и «катюш», успешно применялись в полевых условиях во время Великой Отечественной войны (разработаны К. К. Костиковым, А. В. Абаренковым и др.).

Нитроглицериновый порох в двигателе помещался в виде отдельных шашек, при горении которых развивалась температура 2500—2700° С. Устойчивое и полное горение обычного нитроглицеринового пороха возможно при давлении около 100 атм. Ракетный двигатель твердого топлива был неохлаждаемый, поэтому его работа не могла продолжаться более 0,5—1 сек во избежание разрушения стенок. Для того чтобы увеличить прочность двигателя, стенки камеры сгорания приходилось делать толстыми, что увеличивало вес двигателя, а заряд топлива не мог быть большим.

Работа над твердыми смесевыми топливами, состоящими из перхлората или нитрата аммония, алюминия, каучука и других небольших добавок,

была начата в 1947 г. в США в Калифорнийском технологическом институте [1, 2]. Горение смесевых твердых топлив происходит при сравнительно невысоких давлениях (20—70 атм) с центрального канала, и нагретые продукты не соприкасаются со стенками. Благодаря этому удалось существенно снизить вес двигателя, а время его работы увеличить от нескольких секунд до нескольких минут.

Первые успешные испытания двигателя с твердым смесевым топливом в США были проведены в 1947 г., но основные работы по созданию ракет начаты после 1954 г. [1, 3].

Устройство двигателя со смесевым твердым топливом показано на рис. 2. Внутренний канал в топливе может быть гладким цилиндрическим или иметь более сложную форму, например звезды. В первом случае тяга двигателя увеличивается по мере выгорания топлива и возрастания поверхности горения. При сложной форме центрального канала тяга двигателя в начальный период может быть выше или же она сохраняет постоянное значение в течение всего периода в зависимости от поверхности горения.

Применение смесевых твердых топлив имеет ряд преимуществ по сравнению с жидкими. Прежде всего твердые топлива обеспечивают устойчивое горение при давлениях 50—70 атм, в то время как раньше требовались давления не менее 100 атм. Размещение заряда вдоль стенок двигателя защищает двигатель от воздействия высоких температур до выгорания всего топлива. Это позволяет создать двигатели, работающие в течение 20—60 сек и более, причем стенки двигателя нагреваются не выше 60° С. И поэтому для конструирования двигателя можно применять стеклопластики или углепластики, которые значительно легче металла.

Применение литьевого метода снаряжения обеспечивает создание крупных зарядов с диаметром до 1,5—6,5 м при длине 5—20 м. Получение таких зарядов старым методом прессования было при серийном производстве практически невозможным. Литьевые твердые топлива являются пластичными, могут работать без разрывов и деформаций при горении изнутри с центрального канала при начальных температурах от —55 до 75° С [1, 3].

В части усовершенствования двигателей новым было создание жаропрочных вставных сопел, которые способны выдерживать высокую температуру (2500—2700° С) без охлаждения в течение 20—200 сек, а также разработка способов регулирования тяги двигателя и ее «отсечки» в нужный момент, что раньше в случае двигателей твердого топлива не осуществлялось.

При эксплуатации ракеты на твердом топливе не требуют заправки перед стартом, в противоположность ракетам на жидком топливе¹, и всегда готовы к применению. Запуск двигателей с твердым топливом, особенно в условиях низкого давления и состояния невесомости, надежней, чем ЖРД. Запуск ракет на твердом топливе с судов военно-морского флота и подводных лодок безопаснее, чем запуск ракет, снаряженных жидким топливом (азотной кислотой, окислами азота, жидким гидразином и т. д.).

Твердые смесевые топлива с удельным импульсом 230—250 сек и плотностью около 1,7 по эффективности приблизились к жидким ракетным топливам.

¹ Некоторые ракеты на жидком топливе заправляются компонентами заранее на заводе и могут храниться не менее 5 лет, например тактическая ракета «Ланс» (см. табл. 1).

Камеры сгорания ракетных двигателей твердого топлива изготавливаются из прочных армированных пластмасс: стеклопластиков, сочетающих нейлон, эпоксидные и другие смолы с закаленным стеклянным волокном, углеродных пластиков. При изготовлении двигателя из стеклопластика по форме камеры плетется мешок из стеклянных или углеродных нитей, которые пропитываются смолами, после чего смолы отверждаются. Прочность на разрыв стенок из стеклопластика может достигать 90—95 кг/мм², в то время как для дюралюминия она равна 42—46 кг/мм², а для мягкой стали 48—57 кг/мм².

Сопла двигателя, которые должны выдержать высокую температуру, делаются из легированной стали, керамики, графита, стеклоуглерода. Все эти усовершенствования дали возможность уменьшить вес двигателя по сравнению со старыми металлическими конструкциями в 8—10 раз, т. е. довести его до 7—15 % от веса топлива.

В данной главе мы рассматриваем смесевые топлива на основе твердых окислителей, каучуков, смол и металлов, которые имеют целый ряд эксплуатационных преимуществ и удобную по сравнению с обычными порохами технологию снаряжения, позволяющую проектировать ракеты всех классов.

Рассмотрим кратко области применения твердых топлив в современных ракетах.

Твердые топлива применяются в стартовых двигателях на тягу 400—600 и 1500—2000 кг для взлета самолетов и в ракетных ускорителях для взлета ракет на жидком топливе. Известны ускорители ракет тягой 20, 40 и 65 т и больше. Другая область применения твердых топлив — в ракетах с дальностью полета 100—300 км. Примером такой ракеты является армейская ракета США дальностью полета 200—300 км. Снаряженный двигатель такой ракеты имеет общий вес 3500—3800 кг с 3000—3200 кг твердого топлива, т. е. более 85 % от общего веса. Оболочка двигателя из пластмассы весит 300—350 кг, вес сопла 100—140 кг и жаростойкой втулки к нему 40—50 кг; вес заряда взрывчатого вещества около 100 кг. Двигатель работает в течение 20—30 сек, развивая тягу 20000—25000 кг. По-видимому, в недалеком будущем основная часть ракет тактического и стратегического применения будет на твердом топливе [4].

В США имеются двухступенчатые ракеты типа «Поларис» средней дальности на 2400—4600 км. Ракета этого типа А-1 на твердом топливе весит 12,7 т; тяга двигателя первой ступени составляет 41 т; двигатель содержит 9 т твердого топлива на основе перхлората аммония и полиуретанового каучука; удельный импульс топлива 240 сек. Диаметр ракеты 1,2 м и длина от 7,5 до 9 м. Боевая часть ракеты весит 450 кг. Усовершенствованная ракета «Поларис А-3» имеет дальность 4600 км. Ракеты «Поларис» запускаются с подводных лодок в погруженном состоянии. На каждой лодке имеется 16 ракет. Создана более совершенная ракета этого класса «Посейдон». Межконтинентальная трехступенчатая баллистическая ракета США на твердом топливе «Минитмен» имеет стартовый вес около 31—40 т, дальность 11000—12000 км.

Создаются двигатели твердого топлива для космических ракет тягой 400—900 т. Двигатель тягой 900 т «Норт Америкэн» содержит 360 т твердого топлива, работает 900 сек; при давлении 65 атм удельный импульс топлива 250 сек. Диаметр двигателя 4,5 м при длине 20 м [5]. Ввиду трудностей перевозки такого двигателя топливный заряд заливается на стартовой площадке или собирается из отдельных блоков или сегментов.

Разрабатывается технология отливки двигателя на твердом топливе диаметром 6,6 м. Корпус двигателя перед заливкой устанавливается в шахте глубиной 45 м и диаметром 15,9 м. В шахте проводят отливку и вулканизацию.

В США был осуществлен успешный запуск двигателя диаметром 4 м с зарядом около 300 т и тягой 545 т с временем горения 2 мин 35 сек. Двигатели твердого топлива диаметром 6,6 м предназначены для ракет-носителей при выводе на орбиту полезного груза 45 т.

Семисекционный стартовый двигатель твердого топлива развивает удельную тягу 635 т в течение 2 мин. Он предназначен для ракеты-носителя «Титан-3М».

В противоракетной обороне применяются двигатели только на твердых быстрогорящих топливах. Противоракетная оборона США базируется на ракетах твердого топлива «Спартан», «Спринт», имеющих дальность действия 136 и 600 км при высоте стрельбы 50 и 300 км.

В 70-х годах предполагается использовать в качестве ракеты-носителя связку двигателей твердого топлива первой ступени в комбинации со ступенью ракеты «Сатурн-5» на жидких H_2 и O_2 . Это даст экономически выгодную и мощную ракету-носитель [2].

В настоящее время в США широко применяются ракеты на твердом топливе для космических полетов. Так, первая космическая ракета США, запущенная в сторону Луны 3 марта 1959 г., была многоступенчатой ракетой со стартовым весом 60 т. Первая ступень этой ракеты средней дальности работала на жидком топливе, вторая ступень представляла связку одиннадцати ракет на твердом топливе, третья — трех таких же ракет и четвертая состояла из одной ракеты на твердом топливе.

Подсчитано, что вывод на орбиту 1 кг груза на двигателях твердого топлива в 2—4 раза дешевле, чем на жидком топливе.

В период с 1960 по 1976 г. в США запущены сотни спутников и космических ракет, где использованы двигатели с жидким и твердым топливом. Промышленность США ежегодно выпускает десятки тысяч ракет на твердом топливе различного назначения, но главным образом тактических ракет [1, 7].

2. ОКИСЛИТЕЛИ

Различные смеси твердых окислителей (нитратов, перхлоратов) с горючими веществами (смолами, магнием, алюминием), сгорающие со значительным выделением тепла и образованием газов, применяются давно и называются пиротехническими составами. В отличие от пиротехнических составов, от твердых смесевых топлив требуется выделение большего количества газов, тепла и наиболее полное превращение этого тепла в механическую работу, для того чтобы получить с 1 кг твердого топлива наибольший удельный импульс. Рассмотрим ряд твердых окислителей, их свойства и возможность их использования в твердых топливах (табл. 18—20). В качестве окислителей твердых смесевых ракетных топлив применяются перхлорат аммония, аммиачная селитра и реже — перхлорат калия. Калиевая селитра входит в состав черного пороха и в современных смесевых порохах практически не применяется. Эффективность окислителя определяется количеством кислорода, не связанного с водородом или металлами, не потерявшего способность участвовать в реакции окисления органических веществ и металлов.

Таблица 18

Свойства нитратов щелочных и щелочноземельных металлов [1, 3, 4, 6]

Свойство	LiNO_3	NaNO_3	KNO_3	CsNO_3	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
Мол. вес	68,948	85,005	101,108	194,918	133,029	148,336	164,096	211,646	261,376
Содержание O_2 , вес. %	69,62	56,47	47,47	24,63	72,16	64,72	58,50	45,36	36,73
$Q_{\text{обр.}}$, ккал/моль	115,279	111,54	117,76	118,11	177,31	188,72	224,0	233,25	237,06
$Q_{\text{обр.}}^*$, ккал/г-атом O_2	38,4	37,2	39,3	39,4	31,41	31,5	37,3	38,9	39,5
$P_{20^\circ \text{C}}$	2,38	2,261	2,109	3,685	1,557	2,0262	2,504	2,986	3,24
$t_{\text{пл.}}$, $^\circ\text{C}$	253	310	333	414	60	129,52	561	645	592
$t_{\text{разл.}}$, $^\circ\text{C}$	474	380	400	584	—	—	—	—	—
$Q_{\text{пл.}}$, ккал/моль	6,1	3,8	2,8	3,25	—	—	5,1	—	6
C_p , ккал/моль·град	—	22,24	23,01	—	—	33,94	35,69	38,3	36,1

* Здесь и в табл. 19—21 теплота образования в пересчете на 1 г-атом кислорода.

Таблица 19]

Свойства перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов [1, 2]

Свойство	LiClO_4 *	NaClO_4	KClO_4	CsClO_4	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$
Мол. вес	106,397	122,454	138,553	232,367	223,234	238,994	286,554	336,274
Содержание O_2 , вес. %	60,1	52,2	46,1	27,5	57,4	53,5	44,6	38,0
$P_{25^\circ \text{C}}$	2,428	2,536	2,530	3,327	2,21	2,651	—	3,2
$Q_{\text{обр.}}$, ккал/моль	91,0	91,48	102,8	103,86	140,6	178	184	192,8
$Q_{\text{обр.}}$, ккал/г-атом O_2	22,8	22,9	25,7	26,0	17,8	22	23	24,1
C_p , ккал/моль·град	25,1	26,6	26,865	25,71	—	—	—	—

* Теплота плавления LiClO_4 составляет 7 ккал/моль.

Наибольшее количество кислорода содержится в перхлорате лития (60%) и в перхлорате аммония (54,5%). В нитрате аммония содержится 60% кислорода, но только 50% является наиболее активным в реакции окисления². Окислители, содержащие менее 45% активного кислорода, не применяются в твердых топливах.

Другим важным фактором при оценке окислителей является теплота образования, при увеличении которой снижается теплопроизводительность топлива. Поэтому всегда желательно иметь окислитель с возможно меньшей теплотой образования при высоком содержании кислорода.

² Вода, образующаяся при распаде окислителя, в последующем может реагировать с металлом, например по реакции $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$.

Таблица 20
Свойства неметаллических перхлоратов [1, 3, 4, 6]

Свойство	NH_4ClO_4 *	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HClO}_4$	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HClO}_4$	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HClO}_4$	NOClO_4	NO_2ClO_4
Мол. вес	117,497	132,513	232,978	133,497	129,465	145,465
Содержание O_2 , вес. %	54,5	48,3	54,9	59,9	61,8	66,0
$t_{\text{пл}}$, °C	—	137	—	81	—	—
$t_{\text{разл}}$, °C	270	145	170	180	100	120
$\rho_{25^\circ \text{C}}$	1,95	1,939	2,2	2	2,169	2,22
$Q_{25^\circ \text{C}}^{\text{обр}}$, ккал/моль	70,73	42,5	70,1	66,5	41,8	8,88
$Q_{\text{обр}}$, ккал/г-атом O_2	17,7	10,6	8,8	13,3	1,4	1,5

* Удельная теплоемкость NH_4ClO_4 при 25° C равна 30,61 кал/моль·град.

Большое значение, помимо теплопроизводительности, имеет благоприятный состав продуктов сгорания. Так, при сгорании топлив на перхлорате калия образуется хлористый калий, который при температуре горения (2500° C) находится в парообразном состоянии ($t_{\text{кип}} = 1415^\circ \text{C}$). На испарение 1 моля хлористого калия затрачивается 42,25 ккал. Теплопроизводительность состава с перхлоратом калия и каучуком равна 1040 ккал/кг.

Коэффициент полезного действия, характеризующий переход тепловой энергии в механическую работу, уменьшается по мере усложнения состава продуктов сгорания. Состав продуктов сгорания зависит от применяемых окислителей и горючих. В отношении условий применения большое значение имеет воспламеняемость состава и устойчивость горения, что в большей степени зависит от свойств окислителя.

В условиях эксплуатации ракетных топлив большое значение имеет гигроскопичность окислителя, т. е. его способность поглощать влагу из воздуха и увлажняться, что связано с растворимостью соли в воде. Практически работа с солями, относительная влажность над насыщенными растворами которых меньше 80 %, затруднительна. Скорость поглощения и количество поглощаемой из воздуха данной солью влаги зависят от химической природы соли, температуры и относительной влажности воздуха, от поверхности (степени измельчения), а в смесевых топливах — также от прочности покрывающей соль пленки смолы, каучука, т. е. связки, от удельной поверхности соли (степени измельчения, а следовательно, и среднего размера частиц).

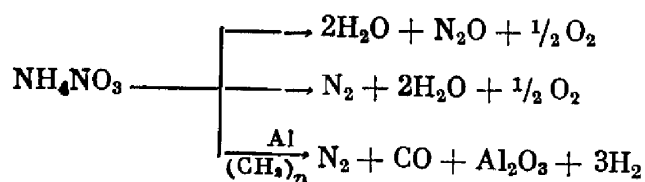
Смесевые твердые ракетные топлива (ТРТ), как уже указывалось, состоят из дискретных частиц твердых окислителей и горючих или из частиц окислителя, помещенных в массу горючего. Доля окислителя в массе топлива составляет 60—80 % и даже может быть выше, поэтому свойства его влияют на энергетические, эксплуатационные и технологические характеристики смесевых ТРТ. От физико-химических свойств горючих также зависят свойства топлив (энергетика, прочность зарядов, технология изготовления и пр.).

В качестве окислителей смесевых ТРТ применяют твердые вещества, которые обладают положительным кислородным балансом. В основном это соли азотной (нитраты) и хлорной (перхлораты) кислот. Все они пред-

ставляют собой белые кристаллические вещества. Некоторые из них известны очень давно и также применяются для изготовления ВВ. Другие еще мало исследованы, так как их начали изучать сравнительно недавно в связи с бурным развитием твердотопливной ракетной техники.

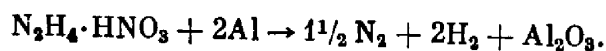
Практическое применение в смесевых твердых ракетных топливах нашли следующие окислители: нитрат аммония, перхлорат калия, перхлорат аммония [5—9]. Продолжаются исследования топлив на основе перхлората гидразина, нитрата гидразина и сплавов перхлората аммония и перхлората лития. Однако широко применяется в твердых топливах только перхлорат аммония. Для более отдаленной перспективы изучается ряд других окислителей, в том числе перхлорат нитрония.

Нитрат аммония в зависимости от условий может разлагаться по уравнениям



Этот окислитель имеет широкую промышленную базу и ранее применялся в некоторых рецептурах ракетных топлив [8, 10].

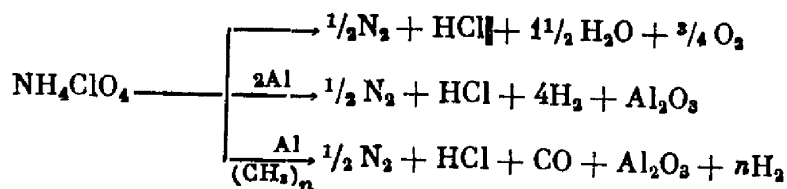
Нитрат гидразина описывается в литературе как возможный окислитель твердых ракетных топлив. В рецептурах с металлом этот окислитель образует значительную газовую фазу, так как азот и водород выделяются в свободном виде:



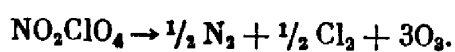
Перхлораты металлов (М) калия и лития разлагаются по уравнению $\text{MClO}_4 \rightarrow \text{MCl} + 2\text{O}_2$.

Перхлорат калия применялся в первых рецептурах литьевых твердых ракетных топлив в смеси с битумом и др. [1, 7].

Большое практическое значение имеет перхлорат аммония в твердых ракетных топливах. Его продукция в США превысила в год 100 тыс. т. Уравнение разложения перхлората аммония зависит от того, сгорает ли он в чистом виде, в смеси с алюминием или алюминием и углеводородным связующим:



В качестве возможного окислителя рассматривается перхлорат нитрония:



Этот окислитель имеет много активного кислорода, но реагирует с большинством связующих с воспламенением и очень гигроскопичен. Изучается возможность применения перхлората нитрония в гибридных ракетных двигателях [1, 8, 8а]. Перхлорат нитрония впервые был получен Ганчем, а исследование этого вещества как окислителя впервые было начато Паушкиным в 1939 г. Кроме неорганических окислителей, были исследованы

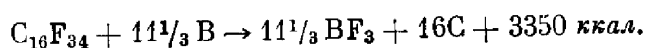
и органические вещества, которые известны как взрывчатые соединения (гексанитроэтан, октаген и др.) [9]. Гексанитроэтан трудно применять в литевых вулканизируемых зарядах ТРТ, так как при температурах вулканизации он несовместим со стандартными связками. Поэтому гексанитроэтан может быть использован только в виде невулканизируемых гелеобразных зарядов.

Предложено солеобразное соединение гидразина и нитроформа $[N_2H_4 \cdot HC(NO_2)_3]$ в качестве окислителя твердых топлив [9]. В этом соединении нитроформ является кислотой, а гидразин — основанием. Этот окислитель стабилен и имеет низкую чувствительность к удару. Плотность его равна 1,86, теплота образования 11 ккал/моль.

Помимо кислородных соединений, окислителями могут являться также фтор и его соединения. Фтор образует целый ряд фторидов с металлами и неметаллами. Однако фториды металлов, несмотря на высокое содержание фтора, имеют слишком высокую теплоту образования, и поэтому топливные смеси на их основе не эффективны.

В качестве возможных окислителей рассматривались твердые фториды инертных газов [4]. Однако вследствие высокой реакционной способности с органическими веществами фториды инертных газов едва ли применимы в смесевых топливах, где в качестве горючего и связки используются каучуки.

Ряд органических фторпроизводных можно рассматривать как окислители. Фтор в органических соединениях замещает атомы углерода с образованием перфторпроизводных, называемых фторуглеродами [3, 10, 10а, 11]. Среди фторуглеродов могут быть жидкие и твердые вещества (пластики или каучуки), которые являются окислителями по отношению к металлам. В качестве примера из твердых соединений этого типа рассмотрим перфторгексадекан $C_{16}F_{34}$ ($t_{пл} = 115$, $t_{кип} = 240^\circ C$; $\rho = 1,98$; $Q_{обр} = 1340$ ккал/моль). Его реакцию с бором можно представить уравнением [3]



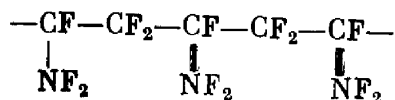
Среди фторуглеродов некоторый интерес представляют высокомолекулярные соединения, которые одновременно могут быть связующими. Таким полимером является тефлон и фторкаучуки [11].

Высказывались предположения, что металлсодержащие ТРТ с фторуглеродной связкой в качестве окислителя могут быть использованы в управляемых снарядах небольшой дальности [4, 3]. Фторуглеродные ТРТ с Al или Mg имеют температуру горения выше $3000^\circ C$. Основным преимуществом высокостойкого, хотя и более инертного, фторуглеродного полимерного связующего является его высокий удельный вес, превышающий удельный вес углеводородных связующих приблизительно в 2 раза; последние обладают более высоким энергосодержанием на единицу объема.

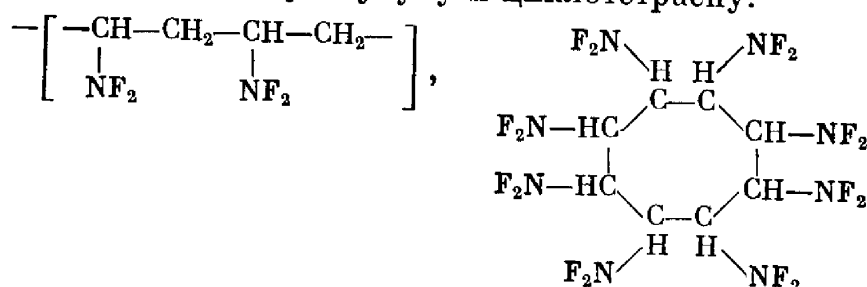
Снижение удельного импульса фторуглеродных ТРТ компенсируется повышением объемного удельного импульса, значительным увеличением скорости и радиуса действия ряда ракетных систем, однако ТРТ с фторуглеродными связующими не применимы в мощных РДТТ с высоким относительным массовым расходом. Тем не менее они перспективны благодаря более высоким термическим и механическим характеристикам и лучшей по сравнению с углеводородными связующими совместимости с некоторыми из реакционноспособных высокоэнергетических окислителей (перхлоратом нитрония и др.), разрабатываемых в настоящее время. Среди известных,

фторокислителей известный интерес могли бы представлять соединения, содержащие группировки $-\text{NF}_2$ [10—12].

Из литературы известны перфторированные азотсодержащие соединения [12], например $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}-\text{NF}_2$. Однако желательно иметь окислитель, содержащий большее количество группировок $-\text{NF}_2$, например



Описывается соединение [11, 11а, 12], получаемое присоединением N_2F_4 к полибутадиеновому каучуку и циклотетраену:



Но соединения такого типа взрывчаты. Фторокислители в твердых ракетных топливах пока не оправдали надежд.

3. СВЯЗУЮЩИЕ

В качестве связующих веществ окислителя и металлов применяются каучуки. Одновременно они являются и горючими. В табл. 21 и 22 приводятся различные виды связующих. После смешения компонентов топлива (окислителя, порошка алюминия, связующего с отвердителем, катализатором горения и различными добавками), отливки заряда (так как в процессе смешения в большинстве случаев топливная масса сохраняет жидкую консистенцию) проводится отверждение топлива при $70-80^\circ\text{C}$; при этом в связке полимерной матрицы образуются трехмерные структуры. Твердое топливо, приготовленное на каучуках, не разрушается при резких изменениях температуры, вибрации и нагрузках.

В США разработаны передвижные установки для смешения компонентов твердого топлива (окислителя металла, связующего и др.) и снаряжения ракет по литейной технологии на стартовой площадке.

Рассмотрим отдельные виды смол и каучуков, которые могут быть использованы как связующие твердых ракетных топлив.

Из каучуков применяются бутилкаучук (сополимер изобутилена с изопреном), полибутадиеновый и полиизопреновый каучуки, нитрильный каучук, полисульфидный, полиуретановый и нитрополиуретановый каучуки. Широкое применение каучуков в ракетных топливах связано с их хорошими физико-химическими свойствами, прочностью, эластичностью и способностью к отверждению с образованием резины (см. свойства ненаполненных каучуков после вулканизации).

Каучук	Прочность на разрыв, кг/см^2	Удлинение, %
Полиизопреновый	300—320	600—700
Бутадиенстирольный	250—280	500—600
Полисульфидный	100—120	300—600
Полиуретановый	350—400	700

Таблица 21

Строение некоторых связующих материалов для твердых топлив [1, 3, 13—17]

Связующее	Формула полимерного звена
Полиизопреновые и полибутадиеновые каучуки	$-(\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{=CH—CH}_2\text{—})_x\text{—},$ $-(\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—})_y\text{—}$
Синтетические каучуки (бутадиен-стирольный и др.)	$-\left[-(\text{—C}_6\text{H}_5\text{—})_{2-3} \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—} \right]_x$
Полисульфидные каучуки	$-\left(\text{—C}_3\text{H}_4\text{—O—C}_2\text{H}_4\text{—}\overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}\text{—}\overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}\text{—} \right)_x$
Полиуретановые каучуки	$-(\text{—HN—Ar—NHCOORCOOR'—COOR—O—})\text{—}$
Нитрополиуретановые каучуки	$-(\text{—C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_2\text{NO}_2\text{—}(\text{—}$
Бутилкаучук	$-\left\{ -\left(\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{—CH}_2 \right)_{97} \text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{=CH—CH}_2\text{—} \right\} \text{—}$
Карбоксилатные каучуки (олигомеры)	$\text{—HOOC—R—}(\text{—C}_6\text{H}_5\text{—})_n\text{—R—COOH—}$
Полиэпоксидные смолы и нитроэпоксиды	$\text{—}\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CH—CH}}}\text{—CH}_2\text{—O—Ar—R—}\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CH—CH}}}\text{—}\underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—}$
Полиэтиленмин	$-(\text{—C}_2\text{H}_4\text{—NH—})_x\text{—}$

Таблица 22

Энергетические характеристики ряда связующих (ккал/кг)

Горючее	Тепло-творная способ-ность	Теплопро-изводи-тельность	Горючее	Тепло-творная способ-ность	Теплопро-изводи-тельность
Каучуки			Смолы		
полиизопреновый	10 270	960	фенол-формальде-гидная	7540	950
бутадиен-стирольный	9 530	930	полиэфирная	5070	935
полисульфидный	5 680	880	эпоксидная	7317	920
полиуретановый	5 115	810			

Примечание. Теплотворная способность измерена при сгорании образцов в кислороде в ккал на 1 кг горючего, теплопроизводительность — при сгорании состава с перхлоратом аммония на 1 кг состава; интересно отметить, что теплопроизводительность таких металлов, как Be, Al, Mg, которые, могут быть использованы в топливах, составляет соответственно 2600, 2060 и 2040 ккал/кг.

После смешения каучука с окислителем, металлом и пластификатором и вулканизации физико-химические свойства смесей сохраняются таким образом, что топливный заряд выдерживает вибрацию и другие нагрузки.

при горении. Каучук является эластичным связующим с низкой температурой стеклования и достаточно хорошо сохраняет форму заряда.

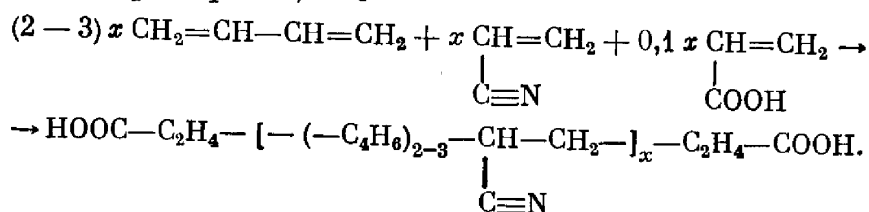
Для получения связок твердых ракетных топлив служат полиизопрен, полибутадиен и сополимеры бутадиена и изопрена с акриловыми кислотами, акрилонитрилом, винилпиридином и др. Из них получают легкотекучие олигомеры или полимеры. Связующие вещества твердых ракетных топлив имеют высокую эластичность при температурах $(-40) - (+50)^{\circ}\text{C}$. В этом случае получают олигомеры или полимеры с мол. весом 2000—100000, они легко сшиваются (вулканизируются) и обнаруживают хорошие механические свойства в широком диапазоне температур.

В зависимости от молекулярного веса они представляют собой легкотекучие системы или вязкие каучуки. Для понижения вязкости вводится пластификатор, затем в случае олигомера производится сшивание его по функциональным группам и вулканизация. В зависимости от вязкости связующего топливо получается отливкой заряда или экструзией (выдавливании) пашки заряда.

Для получения типичных связующих применяются рецепты [13, 16], содержащие 90% бутадиена и 10% 2-метил-5-винилпиридина, которые сополимеризуются в эмульсии [16], или сополимеры 90% бутадиена с 10% метакриловой или акриловой кислот с добавкой (сверх 100%) 4—5% додецилмеркаптана (для обрыва цепи) с персульфатом калия в водной эмульсии. Молекулярный вес сополимеров 1000—1500, сшивка их чаще всего осуществляется эпоксидными смолами.

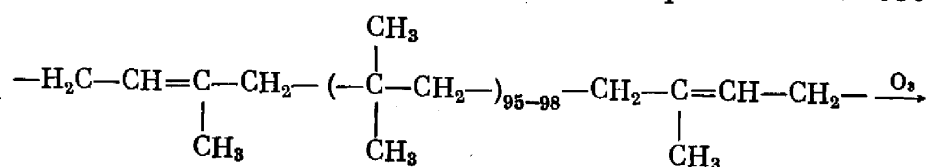
В литературе описаны свойства жидких полимеров на основе полибутадиена и акрилонитрила с меркаптановыми или карбоксильными группами на концах, а также методы их отверждения в ракетных топливах [1, 12—16].

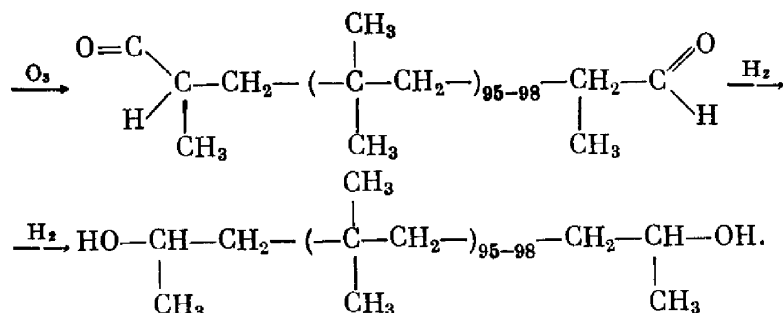
В качестве каучуков-связок для твердых ракетных топлив применяются тройные сополимеры бутадиена с акрилонитрилом и акриловой кислотой, например [13, 16]



При сополимеризации наиболее вероятно статистическое распределение всех исходных мономеров в полимерной цепи.

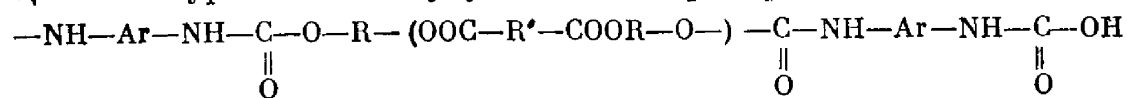
В качестве олигомеров с функциональными группами предлагаются сополимеры бутадиена с концевыми гидроксильными группами при полимеризации бутадиена в присутствии перекиси водорода — $\text{HO}-(\text{C}_4\text{H}_6)_n-\text{OH}$. Это текучие олигомеры с концевыми гидроксильными группами, хорошо совмещаются с окислителями и могут быть сшиты эпоксидной смолой или диизоцианатами при отверждении топлива. Описано получение новых олигомеров с концевыми гидроксильными группами путем озонлиза бутилкаучука — сополимера изобутилена с изопреном — и последующего восстановления альдегидных групп после разложения озонидов [14, 16]:





В качестве связующих твердых ракетных топлив применяются полиуретановые каучуки. Они получают по реакции полиприсоединения диизоцианатов (большой частью толуилنديзоцианата) с олигомерным полиэфиром (адипиновой, себациновых кислот с этилен-, диэтилен- или бутилентглицолями) с концевыми гидроксильными группами.

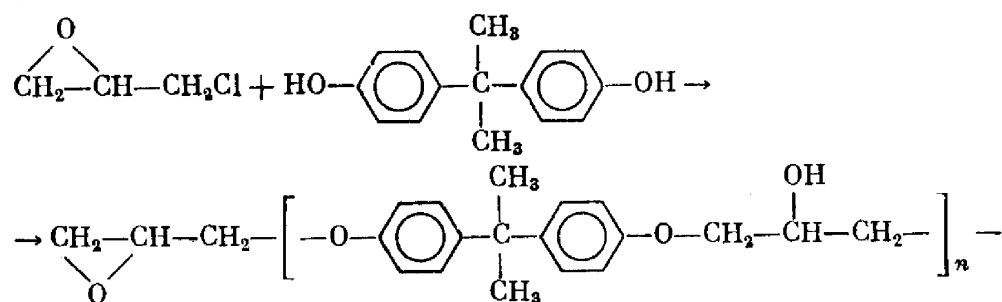
Цепи полиуретановых каучуков имеют примерно следующее строение



и отличаются высокой гибкостью и прочностью; это связано отчасти с наличием групп $>NH$ и $O=C<$, между которыми образуются водородные связи $>NH...O=C<$, что увеличивает взаимодействие между полимерными цепями. Отверждение полиуретановых каучуков может осуществляться диизоцианатами. Полиуретановые связующие имеют целый ряд технических преимуществ перед каучуками на основе полибутадиена и его сополимеров, однако удельный импульс твердого топлива с полиуретановым связующим на 2—3 сек ниже, чем с полибутадиеновым связующим.

Смолу готовят смешением диола с дикарбоновой кислотой, при этом образуется полиэфир с мол. весом 1000—2000. Реакция с диизоцианатом начинается при комнатной температуре, затем температуру повышают до 90—95° С и поддерживают на этом уровне некоторое время, после чего снова увеличивают до 190—200° С для завершения процесса. На первых стадиях полиуретановый полимер находится в вязком состоянии и может смешиваться с окислителем с последующим отверждением избытком диизоцианата. Упругие свойства полиуретанов сохраняются при низких температурах; смолы обладают высокой адгезией к различным материалам и частицам минеральных солей, которыми являются окислители.

Полиэпоксидные смолы применяются для отверждения некоторых олигомеров каучуков, в особенности с функциональными группами. Смолы получают конденсацией эпихлоргидрина с бисфенолами:



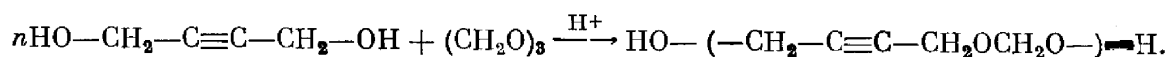
Молекулярный вес эпексидных полимеров составляет 500—2500. Смолы представляют собой высоко- или низковязкие массы, очень липкие в расплаве или растворе, с высокой адгезией к большинству материалов;

они содержат функциональные эпоксидные группы, с которыми вступают в реакцию ряд веществ (диамины, двуосновные кислоты и др.), что приводит к повышению их молекулярного веса или образованию сшитой структуры.

Эпоксидные смолы находят применение также для получения стеклопластиков на стекловолокне и углеродных пластиков на углеродном волокне, которые применяются для изготовления корпусов ракетных двигателей; при сравнительно высокой плотности (1,7—1,8) такие стеклопластики имеют прочность на разрыв 3000—4000 кг/см² и превосходят в этом отношении алюминий.

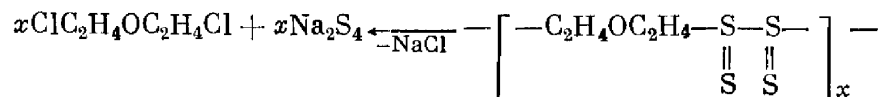
Из полиэфиров в ракетной технике главным образом применяются алициклические полиэферы. Для получения ненасыщенных полиэфиров применяется малеиновый ангидрид с этиленгликолем или диэтиленгликолем. Образование ненасыщенного полиэфера происходит при 170—220° С. Ненасыщенный полиэфер далее сополимеризуется с соответствующими мономерами, такими, как стирол и др. Молекулярный вес ненасыщенных полиэфиров до отверждения сополимеризацией находится в пределах 2500—5000. Ненасыщенные полиэферы широко применяются для получения стеклопластиков, из которых изготавливаются камеры сгорания ракетных двигателей. Для получения ненасыщенных полиэфиров применяются адипиновая, себациновая кислоты с этиленгликолем, диэтиленгликолем или бутиленгликолем и др. Иногда полиэферные смолы вводятся в составы твердых топлив как дополнительный компонент к соответствующему каучуку.

Применение связующих, содержащих тройные связи в макромолекулярной цепи, представляет определенный интерес для повышения скорости горения. Кроме матрицы, которая физически связывает все компоненты топлива, чередующиеся тройные связи весьма активны, так как представляют эндотермические участки, поставляющие энергию для быстрого разрушения матрицы. Вначале получают олигомеры реакцией бутиндиола с параформальдегидом в кипящем бензоле или толуоле:



Образуются полиацетали с мол. весом 1000—2500, которые представляют собой коричневые воскообразные вещества. Отверждение полиацеталей в каучукоподобные полиуретаны проводится обычными диизоцианатами: 2,4-толуилендиизоцианатом, гексаметилендиизоцианатом и др. Отверждение проводится при 80° С в течение 20 час в присутствии катализатора, например ацетилацетоната железа, при молярном соотношении полиформаль : диизоцианат : сшивающий агент = 1 : 1,5 : 0,2. Скорость горения такого топлива (при содержании 83% перхлората аммония) при давлении около 40 атм составляет 15 мм/сек, а с 2% катализатора (фталоцианина меди) — 50 мм/сек, что значительно выше скорости горения обычных топлив на перхлорате аммония.

В качестве связующих твердых ракетных топлив иногда применяются полисульфидные каучуки. Они получают из различных дигалоидопроизводных и тетрасульфида серы в эмульсиях в присутствии активаторов. Реакция поликонденсации протекает, например, по уравнению

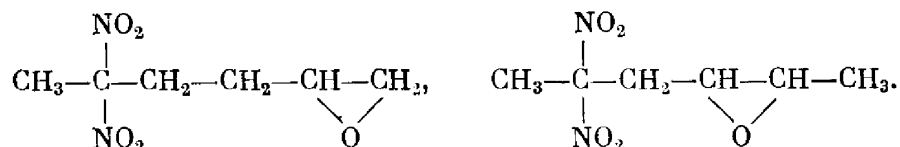


Полисульфидные каучуки известны под названием «тиоколов», они подвергаются вулканизации с помощью окисей металлов (окисью цинка) и окисляющих агентов. Каучуки вводятся в состав топлива в количестве 12—20% для того, чтобы получить нужную прочность состава. Избыток каучука или смолы в составе ухудшает кислородный баланс и снижает теплопроизводительность.

С целью улучшения кислородного баланса с сохранением нужных связующих свойств американской фирмой «Аэроджет Дженерал», разрабатывающей твердые топлива, получены связующие вещества на основе нитрополимеров, при введении 15—20% которых сохраняется благоприятный кислородный баланс и достигаются нужные пластические свойства заряда. В качестве связки, содержащей активный кислород, упоминается нитрополиуретан. Помимо полимеров, в некоторые составы добавляются нитропроизводные и нитропластификаторы.

Некоторые из таких соединений в США уже применяются на практике [1]. Примером пластификатора, содержащего в молекуле нитрогруппы, может служить *бис*-(2,2-динитропропил)-формаль и *бис*-(2,2-динитропропил)-ацеталь, применяемые в смесевых ТРТ на основе перхлората аммония в баллистической ракете «Поларис» [1, 17—20].

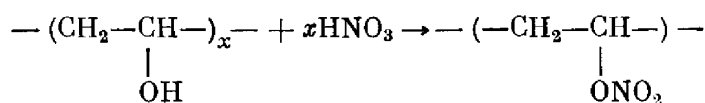
Описана полимеризация эпоксисодержащих нитросоединений — 5,5-динитро-1,2-эпоксигексана и 5,5-динитро-2,3-эпоксигексана:



Эти соединения в присутствии воды или этиленгликоля превращали в простые полиэфиры двухатомных спиртов с высоким молекулярным весом, которые затем сшивали диизоцианатами. Таким образом получались нитрополиуретановые связующие для ТРТ [20, 21].

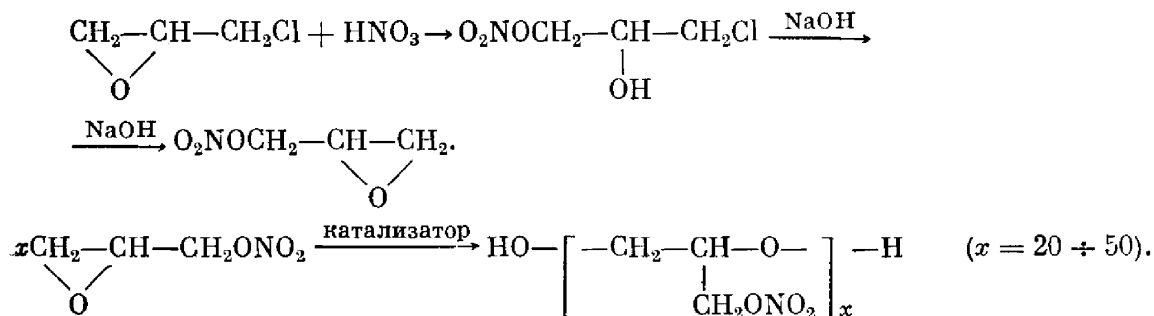
В качестве активных связующих твердых ракетных топлив в США были исследованы полимерные нитроэфиры и полимерные нитросоединения, которые получают различными способами.

1. Этерификация азотной кислотой поливинилового спирта



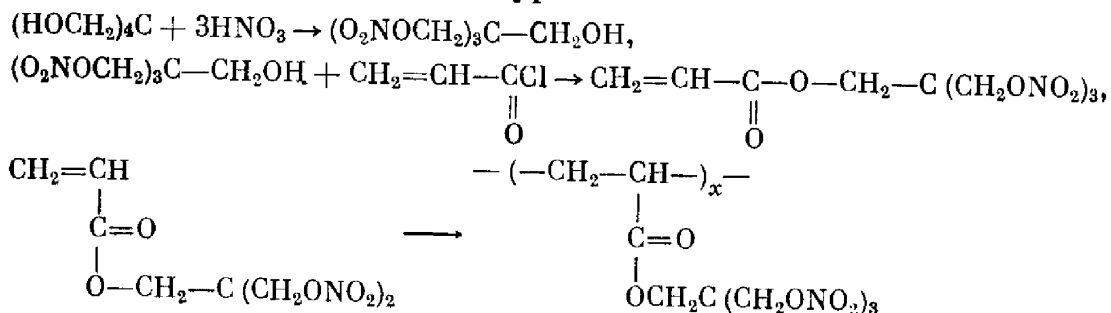
В качестве сшивающего агента используется эпихлоргидрин, который взаимодействует с оставшимися оксигруппами.

2. Полимеризация глицилнитрата, который получается из эпихлоргидрина

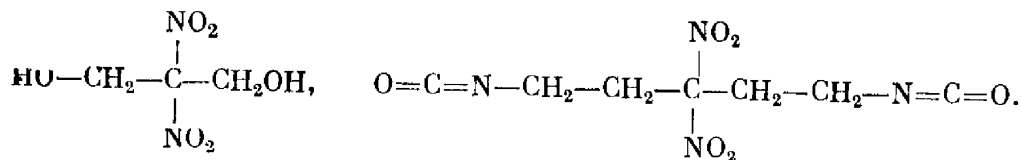


Полимер отверждается диизоцианатами.

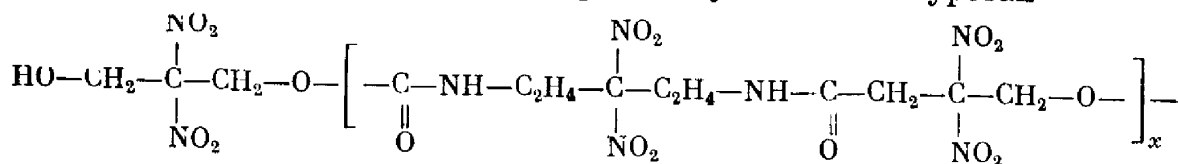
На основе акрилатов, многоатомных спиртов и азотной кислоты получены связующие по следующим уравнениям:



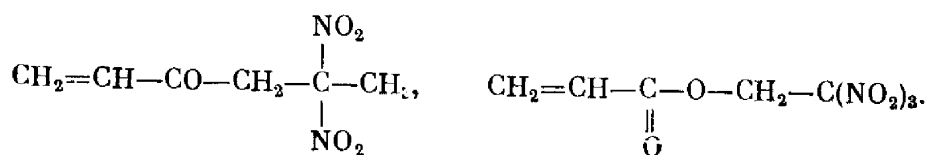
Такого типа полимеры после пластификации достаточно эластичны и подходящи для связующих ракетных топлив. Ракетные топлива, полученные на основе нитратных полиэфиров, имеют недостаточную термическую стойкость и повышенную чувствительность к удару. Для устранения этих недостатков в США были разработаны связующие, содержащие нитрогруппы. Связующие получают на основе нитродидиолов и нитродидиизоцианатов, например



Полиприсоединением из этих мономеров получается полиуретан

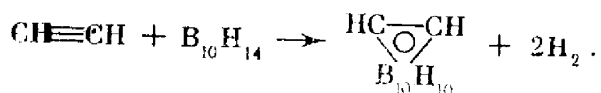


Связующие могут получаться из виниловых мономеров, содержащих нитрогруппы:



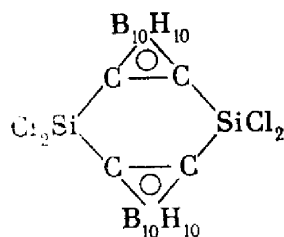
Полимеризацией акриловых мономеров, содержащих две или три нитрогруппы, можно получить высокомолекулярные полимеры с мол. весом от 5000 до 300 000.

В ряде случаев в качестве горючих и связующих твердых ракетных топлив предлагаются производные декарбона $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$. Эти соединения получают взаимодействием $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ с ацетиленовыми соединениями. Простейший карборан получается из декаборана и ацетилена или производных ацетилена, содержащих гидроксильные или винильные группы [22—24]. Реакция карборана с ацетиленом в присутствии катализаторов протекает по уравнению

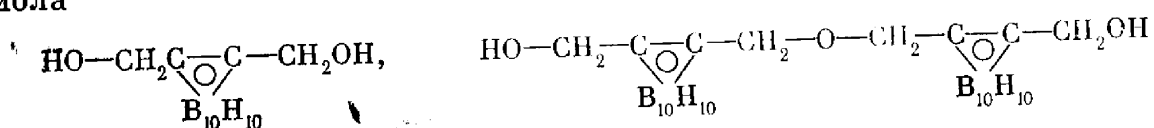


Внутри карборанового ядра имеется сопряжение, а атомы водорода при атомах углерода легко замещаются. Известны также многочисленные

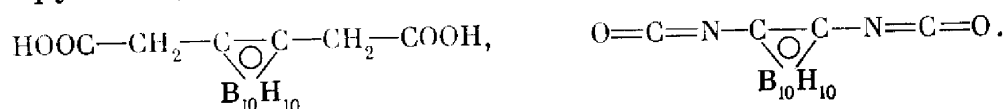
циклы, включающие два карборановых ядра, например [24]



На основе кремнийкарборанов могут быть получены полимеры. Известны соединения карборана, которые являются производными бутадиедиола

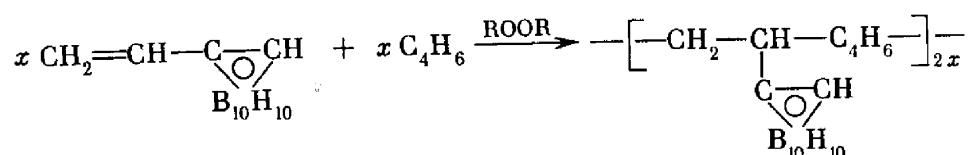


с конечными гидроксильными группами, а также другие соединения с карборановыми ядрами и конечными карбоксильными и диизоционатными группами, например

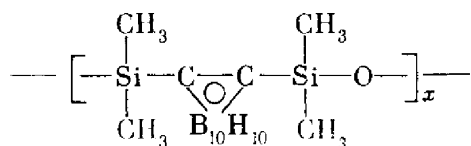


На основе этих соединений по реакциям поликонденсации или полиприсоединения получаются полимеры.

Винильные соединения, содержащие карборановую группу, вовлекаются в реакцию эмульсионной сополимеризации с бутадиеном:

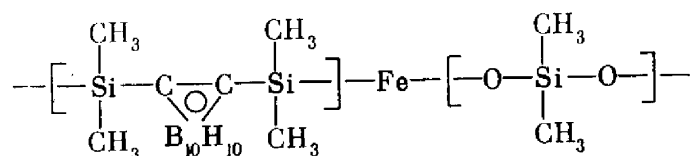


Полисилоксанкарбораны, содержащие *m*-карборановые группировки в основной цепи, могут иметь строение



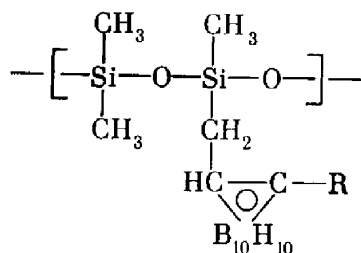
Некоторые из них представляют собой эластомеры, устойчивые до 300° С.

Известны сополимеры диметилсилоксана с карборансилоксаном, включающие атомы железа:



Такие полимеры одновременно могут представить интерес как катализаторы и ускорители горения. Известны также полисилоксанкарбораны

строения



Карборановые группировки повышают скорость горения твердых топлив, но одновременно с этим повышается чувствительность твердых топлив к удару и трению [21]. Структуры цепей некоторых карборановых полимеров и их температуры размягчения приводятся в табл. 23.

Таблица 23

Структура цепей некоторых карборановых полимеров и их температура размягчения [22]

Формула полимерного звена	t , °C
$ \begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}_{10} \quad \text{H}_{10} \end{array} $	230
$ \begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}_{10} \quad \text{H}_{10} \end{array} $	66
$ \begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}^* - \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}_{10} \quad \text{H}_{10} \end{array} $	
$ \begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CF}_2)_4-\text{CO}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}_{10} \quad \text{H}_{10} \end{array} $	55
$ \begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}_{10} \quad \text{H}_{10} \quad \quad \quad \text{B}_{10} \quad \text{H}_{10} \end{array} $	70
$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}_{10} \quad \text{H}_{10} \end{array} $	165
$ \begin{array}{c} -\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}_{10} \quad \text{H}_{10} \end{array} $	70
$ \begin{array}{c} -\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2-)-\text{CO}-\text{NH}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B}_{10} \quad \text{H}_{10} \end{array} $	90

* Жидкое вещество, остальные — твердые.

4. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Одним из путей повышения энергетических возможностей смесевых топлив является использование в их составе металлов в виде порошков различной степени измельчения. Однако применение металлосодержащих топлив привело в общем случае к усложнению описания процесса горения в ракетных двигателях. При всем многообразии проблем, которые возникают с введением в топливные композиции металлов, одной из наиболее важных становится проблема полноты химического реагирования. Сжигание металлов, входящих в состав топлива, является более сложной задачей, чем сжигание органических соединений. Изучению горения металлов посвящено большое количество работ [1, 3, 25].

Процесс окисления алюминия или другого металла начинается уже непосредственно в прогретом слое конденсированной фазы. Однако доля прореагировавшего металла является весьма малой и не превышает в среднем 5%. Основной же процесс окисления металла — процесс горения — идет в высокотемпературном пламени. Факел пламени пороха по существу состоит из газообразных продуктов горения, разлагающихся горючего и окислителя и горящих в этой среде частиц металла. Макрокинетика процесса горения такого факела должна учитывать закономерности горения и воспламенения индивидуальных частиц с определенным распределением их по размерам и изменение во времени концентрации активных реагентов в среде.

Горение твердых ракетных топлив с повышенным содержанием порошкообразных металлов отличается тем, что на горячей поверхности наблюдается агломерация частиц [25, 26]. Вследствие этого в факел пламени поступают частицы, отличающиеся от исходных как по дисперсности, так и по составу.

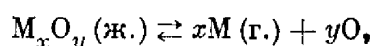
Не менее важными являются процессы воспламенения металлов при горении в составе твердых ракетных топлив. С точки зрения характерных особенностей процесса воспламенения и горения металлы условно делят на две категории. Первую составляют металлы, способные испаряться, например магний, которые перед воспламенением находятся в конденсированном состоянии, при окислении не образуют на поверхности сплошного защитного окисного покрытия и могут переходить в газовую фазу.

Ко второй категории могут быть отнесены алюминий, бериллий и другие, при окислении которых на поверхности образуется плотный защитный слой окиси.

Указанные группы металлов при воспламенении и горении отличаются характерными особенностями, которые проявляются в различии температурных режимов протекания процессов и в общей картине поведения металлов на той или иной стадии их окисления — горения.

Можно считать, что горение металлов, которые вводятся в состав твердых ракетных топлив, происходит по диффузионному механизму. Температура пламени, окружающего частицу металла, больше равновесной адiabатической температуры горения данного топлива. Равновесие наступает после конденсации окиси металла в последующих стадиях горения. Металлоорганические соединения могут окисляться в целом или же разлагаться на металл и другие продукты. Горение частиц металлов, которые при этом образуются, протекает также по диффузионному механизму. По-видимому, по указанному механизму происходит горение боль-

шинства алкильных соединений металлов. Температуры, которые могут быть достигнуты при горении металлов, ограничены температурой испарения окиси металла и температурой ее разложения. Температуры испарения или конденсации изменяются в зависимости от давления, и для тех соединений, которые разлагаются, достигаемая температура горения будет также зависеть от температуры диссоциации. Таким образом, температура горения устанавливается в результате равновесного процесса испарения и диссоциации:



для которого

$$K_p = M^x O^y [p / \sum m]^{x+y},$$

где K_p — константа равновесия; $\sum m$ — общее число молей газа; p — давление.

Схема горения металлических частиц приведена на рис. 20. Тепло от фронта пламени распространяется к поверхности частиц. Горючее испаряется или возгоняется и диффундирует от поверхности частицы к фронту пламени. Кислород диффундирует к поверхности частицы.

Отличием диффузионного горения металла от горения органических веществ является образование конденсирующейся окиси. Молекулы окисей щелочноземельных металлов представляют собой летучие вещества, за исключением окиси бериллия, которая разлагается на элементы до температуры испарения.

Окислитель и горючее начинают реагировать до того, как будет достигнута нужная для стехиометрического состава концентрация кислорода, поэтому большинство металлов реагирует в восстановительной среде.

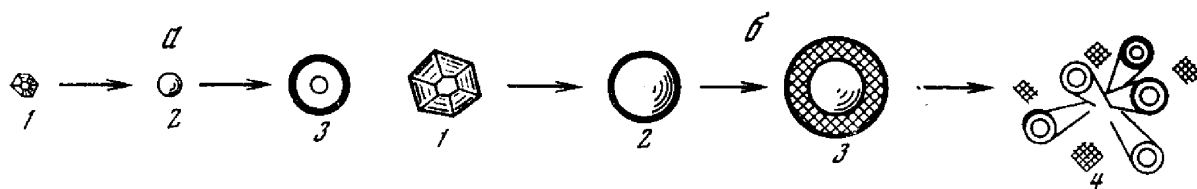


Рис. 20. Схема горения металла, способного к испарению

а — высокая интенсивность теплообмена, небольшое скопление окиси на поверхности; 1 — малая частица; 2 — капля; 3 — диффузионное пламя;
б — невысокая интенсивность теплообмена, заметное образование окиси на поверхности: 1 — большая частица; 2 — капля с некоторым количеством окиси на поверхности; 3 — диффузионное пламя под пористым слоем окиси, обратная теплоотдача от газа к жидкости; 4 — кипение металла, разрушение слоя окиси, горение диффузионным пламенем горячих капель металла

При горении алюминия с образованием его окиси была доказана возможность диссоциации Al_2O_3 с образованием AlO и Al_2O ; Al_2O является продуктом горения алюминия в восстановительной атмосфере, а AlO и Al_2O_3 — в окислительной. Теплота образования Al_2O (г.) составляет 34 ккал/моль, AlO — 63 ккал/моль [3]. Путем термодинамических расчетов показано, что вблизи температуры кипения разложение Al_2O_3 весьма незначительно. В присутствии CO и H_2 Al_2O_3 начинает заметно диссоциировать при температуре около $3000^\circ C$.

Температура плавления окиси алюминия лежит в пределах 2010 — $2050^\circ C$, а температура кипения при 760 мм рт. ст. — $2980^\circ C$, что следует

из определения упругости пара Al_2O_3 при различных температурах:

$t, ^\circ C$	2360	2490	2580	2980
Упругость пара, мм рт. ст.	6	22	53	700

В ракетных двигателях, где давление достигает 40—70 атм, можно считать, что окись алюминия находится в конденсированном состоянии.

Энергия, затрачиваемая на воспламенение металлических частиц, определяется энергией активации, которую можно найти по скорости образования окиси (табл. 24).

Таблица 24

Энергия активации образования окислов из некоторых металлов [25]

Металл	$t, ^\circ C$	E_a , ккал/моль
Al	350—475	22,8
Be	350—950	50,3
Zr	200—425	18,3

По этим данным бериллий трудней окисляется, чем алюминий. Период задержки воспламенения частиц алюминия и скорость их сгорания зависят от их размеров, температуры и окисляющей среды. При давлении, близком к 1 атм, период задержки воспламенения τ частиц алюминия близок к $\tau \sim d^2$, где d — диаметр частицы.

Период индукции воспламенения зависит также от температуры:

$T, ^\circ K$	1600	2000	2400	2800	3000
τ , мсек	60	18	6	2	1

Таким образом, при всех равных условиях основным параметром, определяющим время задержки воспламенения частиц алюминия в продуктах сгорания гетерогенных конденсированных систем, является температура газового потока. Задержку воспламенения τ в зависимости от диаметра частиц и температуры воспламенения для частиц диаметром около 500 мк можно охарактеризовать уравнением

$$\tau \sim \frac{\rho d^2}{12\lambda} \left(C \ln \frac{T_{\text{кип}} - T_0}{T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}} + \frac{L}{T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}} \right),$$

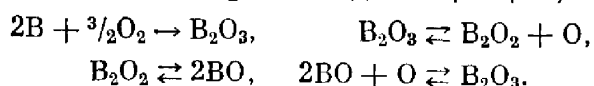
где ρ , C , L — соответственно плотность, удельная теплоемкость и скрытая теплота плавления алюминия; λ — коэффициент теплопроводности газовой среды; $T_{\text{кип}}$, $T_{\text{пл}}$ — соответственно температуры кипения и плавления окиси алюминия; d — диаметр частиц.

На скорость горения металла может оказывать влияние температура кипения металла и образующегося окисла. Так, если температура кипения металла ниже температуры кипения окисла, то окись покрывает поверхность металлической частицы и затрудняет подвод кислорода, и горение замедляется (например, титан, бор). Если температура кипения окиси выше температуры кипения металла, то металл будет испаряться, и пары его, диффундируя через окисел, смешиваются с кислородом и сгорают

(алюминий, магний, бериллий). В этом случае фронт пламени будет расположен ближе к поверхности металла и горение будет протекать с большей скоростью. Ниже приводится состав смесей, которые могут образовываться в результате адиабатического горения металлов [3]:

Алюминий	Al_2O_3 (тв., ж., г.), Al_2O , AlO , Al
Бор	B_2O_3 (ж., г.), BO , B
Магний	MgO (тв., ж.), Mg (г.)
Бериллий	BeO (тв., ж.), Be (г.)

Окислы бора при высоких температурах претерпевают сложные превращения, подвергаясь диссоциации, восстановлению и окислению:



Степень диссоциации B_2O_3 на B_2O_2 и BO до температуры 2500°K не превышает 5%. Наиболее важным фактором, влияющим на скорость окисления бора при горении, является отвод из зоны реакции окиси бора, которая покрывает частицы несгоревшего бора и этим мешает дальнейшему сгоранию. В зависимости от температуры вплоть до 3000°K наблюдается несколько механизмов горения бора, что определяется агрегатным состоянием окиси бора: твердым, жидким или газообразным.

На рисунке 21 приведено фазовое состояние бора и его окиси в зависимости от температуры и давления. На стадии I, где образуется твердая окись бора, окисление протекает медленно. Скорость реакции лимитируется подводом кислорода через твердую пленку к поверхности бора. На стадии II образуется жидкая окись бора (723°K), которая в соответствующих условиях может стекать с поверхности частиц. В этой области скорость процесса определяется удалением окислов бора с поверхности частиц элементного бора. Повышение температуры до 1100°K приводит к удалению пленки окиси бора из зоны реакции как за счет стекания окиси, так и за счет ее испарения.

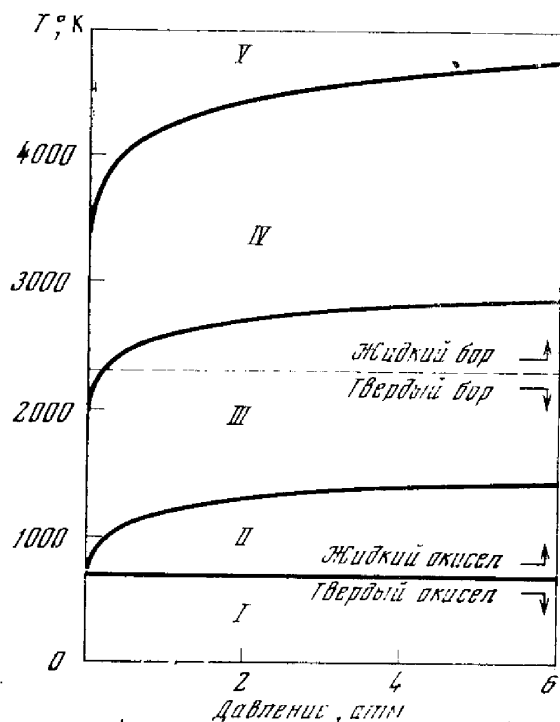


Рис. 21. Фазовые состояния окиси бора при горении бора

I — диффузия кислорода через твердую окисную пленку; II — область существования жидкого окисла; III — испарение и диффузия паров окисла через кислород; IV — диффузия кислорода через пары окисла; V — появление паров элементного бора

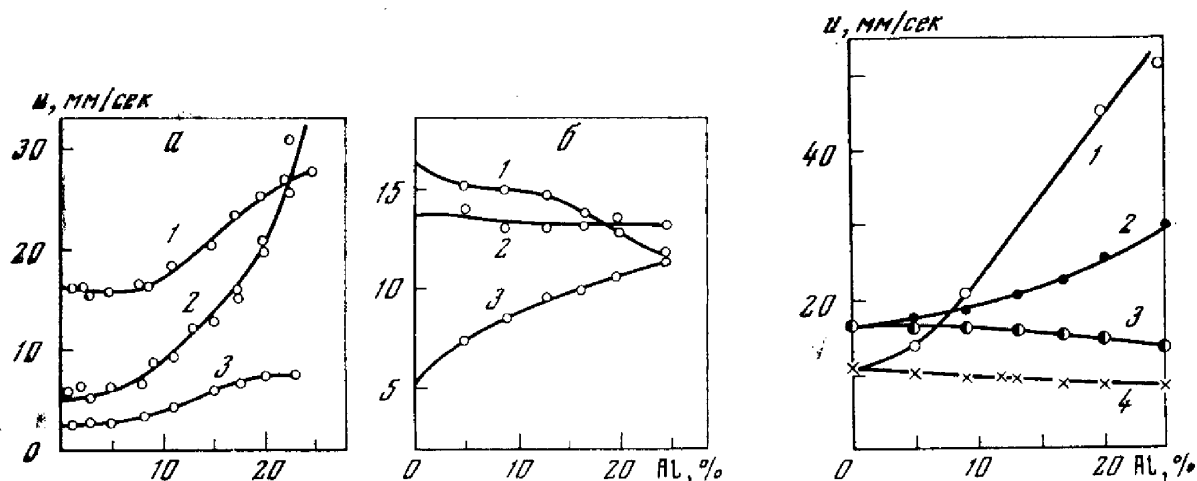


Рис. 22. Зависимость скорости горения смеси перхлората аммония и полистирола от содержания алюминия в смеси при различном соотношении компонентов (а) в исходной двойной смеси ($p = 40 \text{ атм}$)

а — $d_{\text{Al}} = 3 \text{ мк}$; α : 1 — 0,5; 2 — 2,1; 3 — 0,15; б — $d_{\text{Al}} = 20 \text{ мк}$; α : 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,1

Рис. 23. Зависимость скорости горения смеси перхлората калия и полистирола от содержания алюминия в смеси при различном соотношении компонентов в исходной двойной смеси и различной дисперсности алюминия ($p = 40 \text{ атм}$)

d_{Al} , мк: 1, 2 — 3; 3, 4 — 20; α_0 : 1, 4 — 2; 2, 3 — 0,5

На стадии III толщина пленки зависит только от скорости испарения окиси бора; последним фактором определяется и скорость окисления бора. По мере роста температуры толщина пленки жидкой окиси бора уменьшается, и при некотором значении температуры пленки окиси полностью исчезают с поверхности твердого бора. В области IV скорость окисления бора зависит от скорости диффузии газообразного кислорода через пары окиси бора. Если температура будет расти и далее, то в зоне реакции появятся пары элементарного бора (область V). Концентрация паров бора увеличивается с температурой, соответственно возрастает доля элементарного бора, окисляющегося в паровой фазе.

Таким образом, при сжигании порошкообразного бора в процессе нагревания частиц создается пленка окиси бора на поверхности элементарного бора. При дальнейшем нагревании частиц происходит испарение окиси бора вплоть до полного освобождения поверхности бора и ее соприкосновения с кислородом. Очевидно, что любые меры, способствующие ускорению испарения окиси бора, должны также способствовать ускорению реакции.

Добавки металлов могут приводить к увеличению скорости горения твердых ракетных топлив. Так, на рис. 22 приведена скорость горения составов на основе перхлората аммония при разном содержании алюминия со средним размером его частиц 3 и 20 мк и наличии катализаторов горения (1% F_2O_3). На рис. 23 показана аналогичная зависимость, но для составов на основе перхлората калия [21].

В США производится алюминий с размерами частиц 3 и 30 мк. Алюминий с размерами частиц 3 мк предназначен для быстрогорящих топлив [1, 21].

Помимо проблемы полноты химического превращения металлов при горении их в составе твердых ракетных топлив, важной проблемой, свя-

занной с применением металлов, является совершенствование рабочих процессов истечения. В металлизированных ракетных топливах содержание конденсированных частиц окислов металлов на срезе сопла в продуктах сгорания достигает $\sim 90\%$. Значительным резервом увеличения удельного импульса РДТТ является снижение потерь скорости истечения, связанных со скоростной неравномерностью двухфазного потока (скорость истечения твердых частиц ниже, чем газовой фазы продуктов сгорания).

5. РЕГУЛИРОВАНИЕ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ

Скорость горения топлива зависит от многих параметров, для практического же применения можно использовать немногие из них. Так, выбор оптимальной величины удельного импульса топлива определяется соотношением основных компонентов, от чего зависит скорость горения. Конструктивные параметры ракеты и свойства материала корпуса ракеты накладывают ограничения на давление.

Наиболее часто используемыми на практике способами регулирования скорости горения являются следующие [20, 21, 26—28].

1. Применение катализаторов горения (обычно в небольших количествах, $0,2—1,0\%$).

2. Использование пластификаторов или связующих, которые одновременно могут являться катализаторами горения (содержат элементорганические фрагменты с металлами переменной валентности, бором, силоксановыми группами и др.). Они могут входить в топливо в относительно больших количествах — $1—10\%$.

3. Изменение размеров частиц или формы компонентов ТРТ (металлических добавок или окислителей).

4. Регулирование пористости топливного заряда.

5. Изменение давления, при котором происходит горение.

6. Варьирование состава компонентов, из которых состоит топливо и др.

Кроме того, на скорость горения оказывает влияние начальная температура заряда пороха, при котором происходит горение.

При выборе необходимой скорости горения ТРТ приходится тщательно учитывать его состав и физические свойства, технологию производства и вопросы техники безопасности.

Скорость горения ТРТ может быть увеличена без ухудшения характеристик топлива, если металлические добавки применять в разных формах: в виде полых сфер, проволоки разного диаметра, фольги разной толщины, волокон разной длины или металлических сплавов разного состава, например вводя проволоки разных металлов в заряд в направлении распространения пламени (по оси заряда) (табл. 25).

Может быть использована и хорошо известная зависимость скорости горения от плакировки легкоплавких металлов (серебро, медь) тонким слоем тугоплавкого металла (платина). К сожалению, нет сравнительно простых способов снижения скорости горения без проигрыша в энергетических показателях. Тем не менее регулирование скорости горения за счет катализаторов горения (как правило, такие добавки незначительно снижают удельный импульс топлива) получило широкое распространение.

При разработке твердых топлив были предложены катализаторы нескольких типов [25, 26].

1. Неорганические окислы металлов переменной валентности или их шпинели, некоторые соли, которые повышают скорость горения перхлората аммония и топлив на его основе, например $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NH_4VO_3 , ZnO и др.

2. металлоорганические катализаторы [27, 28]: ферроцен и его различные производные, твердые хелатные соединения с металлами переменной валентности, полимеры ферроцена, ацетилацетонат железа и др. [20].

3. Жидкие металлоорганические соединения, главным образом железа, например алкилпроизводные ферроцена.

Таблица 25

Влияние формы алюминиевых частиц на скорость горения ТРТ [19—21]

Форма частиц	Увеличение скорости горения, %	Форма частиц	Увеличение скорости горения, %
Полые сферы	50—100	Проволока	50—400
Полые трубки	10—200	Фольга	40—450
Волокна	20—300	Металл с плакировкой	100—11000

Примерно с начала 1960 г. из литературы стало известно, что окись железа, производные ферроцена, хромит меди и другие соединения переходных металлов увеличивают скорость горения нитрата аммония, перхлората аммония и смесевых твердых топлив, содержащих перхлорат аммония в качестве окислителя. Установлено [28], что хромит меди также повышает полноту сгорания. Он является отличным катализатором горения твердых смесевых топлив, однако в более поздних сообщениях [26—29] говорится, что жидкие соединения ферроцена, хорошо смешивающиеся со связкой, представляют собой превосходные катализаторы, эффективность которых выше хромита меди.

Порядок каталитической активности при горении чистого перхлората аммония изменяется в следующей последовательности:

Жидкие соединения ферроцена > хромит меди > закись меди > окись железа > двуокись марганца > окись хрома > перманганат натрия и хлорид меди.

Хромит меди является эффективным катализатором скорости горения твердых смесевых топлив. Однако этот катализатор не может добавляться более 1% без ухудшения реологических свойств топлива.

Количественное сравнение относительной каталитической эффективности ряда катализаторов провести трудно в случае, если мы имеем дело с твердыми катализаторами, так как размеры частиц каждого катализатора различны. С жидким катализатором, растворяющимся в связующем, это сделать легче.

В ряде работ было показано, что жидкое *n*-бутил-(бис)-циклопентадиенилжелезо является более эффективным, чем хромит меди [30—31]. Эти работы и дали возможность выбрать в США жидкое производное ферроцена в качестве катализатора горения для твердых ракетных топлив, которое не затвердевает при -34°C и малолетуче [29].

Твердые катализаторы применяются в количествах от 0,1 до 1%. Введение катализаторов в таких количествах повышает скорость горения

на 30—60%. В зависимости от типа топлива и применяемой связки катализаторы действуют специфически [26, 28].

Жидкие металлоорганические катализаторы были предложены в 1967 г. [21, 28]. Они вводятся в твердое ракетное топливо в количестве от 1 до 9%. Помимо того, катализаторы улучшают закон горения топлива, при этом скорость горения меньше зависит от температуры и давления.

Катализаторы, вводимые в твердое топливо, естественно, не повышают его удельного импульса, но могут косвенно оказать на удельном импульсе за счет повышения полноты горения топлива или скорости рекомбинации продуктов сгорания в сопле и выделения при этом добавочного тепла. В ряде работ отмечается, что кинетика рекомбинации атомов до равновесного состояния также подвержена действию катализаторов. Катализаторы могут быть также полезными в топливах с нитратами, например с нитратом гидразина, который по сравнению с перхлоратом аммония горит значительно медленней.

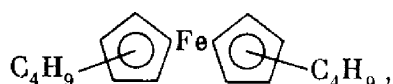
Катализаторы должны хорошо распределяться по массе топлива, не ухудшать физико-механические свойства топлив, повышать скорость горения.

В литературе указываются скорости горения твердых ракетных топлив, которые могут находиться в интервале 10—100 мм/сек и более. В качестве известных жидких металлоорганических соединений указываются следующие [28—34]:

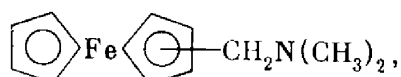
n-Бутилферроцен



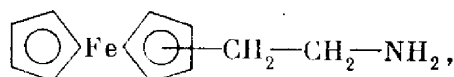
Ди-*n*-бутил-(бис)-ферроцен



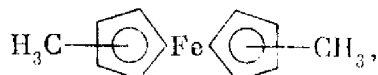
Диметилферроцениламин



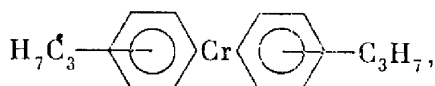
2-Этилферроцениламин



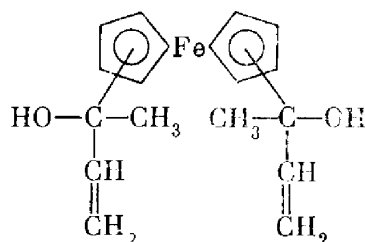
бис-Метилферроценил



Дикумилхром



Изопропенил-(бис)-гидроксиферроцен



Известны следующие рецепты топлив с катализаторами (%): 1) перхлорат аммония 77, каучук 10, цетилальдегид 3, дибутилсебацат 6, дикумилхром (катализатор) 4; 2) перхлорат аммония 71, каучук 10, цетилаль-

дегид 3, бутилсебагинат 6, бис-метилциклопентадиенилжелезо (катализатор) 2.

Сами по себе окислители в присутствии катализаторов могут гореть с достаточной скоростью при атмосферном давлении и под давлением. В отсутствие катализаторов окислители при атмосферном давлении не горят. Аммонийная селитра при давлении 50 атм без катализатора горит со скоростью 0,97 мм/сек, а с 10% хромата аммония — 1,73 мм/сек [6]. Влияние катализаторов и давления на горение перхлората аммония показано в табл. 26.

Таблица 26

Влияние давления и эффективность действия добавок на скорость горения чистого перхлората аммония [25, 26]

Добавка	Скорость горения (г/см ² ·сек) при p, атм						
	50	60	70	80	90	100	150
Без добавки	6,3	7,2	8,2	8,9	9,5	10,2	12,3
Хромит меди *							
3%	11,1	17,1	23,2	27,4	30,7	33,6	43,6
5%	22,2	26,1	30	32,8	35,2	38	46,8

* 85% Cr₂O₃ и 15% CuO.

Глазкова и Боболев [35] изучили влияние солей органических кислот — бензойной, салициловой и др. — на горение перхлората аммония (размер частиц менее 250 мк); каталитические добавки вводились в количестве 5 вес.%; за критерий эффективности принималось отношение массовых скоростей горения составов с катализатором и без катализатора. Наибольший эффект показали соединения меди, причем зависимость скорости горения («закон горения») составов от давления в присутствии катализаторов имеет более постоянное значение.

Природа окислителя оказывает существенное влияние на скорость горения твердых смесевых топлив, как видно из табл. 27. Наибольшая скорость горения у составов на основе перхлоратов.

Таблица 27

Влияние природы окислителя на скорость горения топлива* при давлении 70 атм [21, 26]

Окислитель	u, мм/сек	Окислитель	u, мм/сек
NH ₄ ClO ₄	3,3	KNO ₃	0,09
KClO ₄	2,5	NaNO ₃	0,0035
NaClO ₄	0,35	NH ₄ NO ₃	0,87

* 75% окислителя и 25% карбоксилатного каучука.

Таблица 28

Влияние количества перхлората аммония в топливе на скорость горения составов на основе карбоксилатного каучука [26]

NH_4ClO_4 , %	Содержание каучука, %	u , мм/сек
60	40	1,4
70	30	2,3
80	20	3,7

Таблица 29

Влияние различных катализаторов на скорость горения составов твердых топлив * [25, 26]

Катализатор	u , мм/сек	Катализатор	u , мм/сек
Без катализатора	3,3	Окись меди	3,85
Порошок железа	4,1	Бихромат калия	3,9
Хромит меди	3,25	Перманганат калия	3,15
Сера	4,0	Окись алюминия	4,08
Ванадат аммония	3,8		

* 75% перхлората аммония и 25% карбоксилатного каучука.

Таблица 30

Влияние аэросила на скорость горения топлива * [25, 26]

p , атм	u (мм/сек) при содержании SiO_2 , %					
	0	0,05	0,1	0,3	0,5	0,7
10	5,0	5,4	6,3	6,1	6,5	6,3
40	5,3	8,0	10,0	13,9	—	14,3
100	8,5	11,3	16,1	20,0	22,0	24,7

* Перхлорат аммония и полиметилметакрилат.

Увеличение количества окислителя (перхлората аммония) в топливе сказывается положительно на скорости горения (табл. 28).

В таблице 29 показано влияние различных катализаторов на скорость горения твердого топлива (перхлорат аммония—каучук). Каждая добавка-катализатор вводилась в количестве 3 г на 100 г топлива. Введение в топливо 10—15% алюминия сказывается положительно на скорости горения твердого топлива, повышая ее до 6—7 мм/сек. В табл. 30—32 приводится влияние различных добавок на скорость горения топлив (перхлорат аммония—связка—алюминий) в зависимости от давления.

Таблица 31

Влияние аэросила и окиси железа на скорость горения чистого перхлората аммония при 100 атм [19, 20, 26]

Добавка	u (мм/сек) при содержании добавки, %					
	0	0,01	0,05	0,1	0,2	1,0
SiO ₂	10	5,8	3,6	3,5	2,5	1,9
Fe ₂ O ₃	10	—	—	—	14,5	15,5

Таблица 32

Влияние катализаторов и давления на скорость горения топлива * [20, 23]

Катализатор	u (мм/сек) при p, атм			
	49	56	63	70
Без добавки	5,14	5,19	5,26	5,34
1% хромита меди	6,49	6,86	7,32	7,75
1% SiO ₂	8,35	8,72	9,0	9,3

* Перхлорат аммония, полиуретановый каучук и алюминий.

Окись кремния в виде аэросила оказывает существенное влияние на скорость горения некоторых смесей, например перхлорат аммония—полиметилметакрилат, при коэффициенте избытка окислителя 0,61. Средние размеры частиц перхлората 10 мк, горючего 3 мк. Однако аэросил замедляет горение чистого перхлората аммония, в то время как металлы с переменной валентностью (например, железо) повышают скорость горения (табл. 32, 33).

Таким образом, окись кремния, хотя не содержит в своем составе элемент с переменной валентностью, стимулирующий окислительно-восстановительные реакции, вызывает заметное увеличение скорости горения в составах на полиуретановом каучуке.

Были также проведены детальные исследования влияния *n*-бутил-(бис)-циклопентадиенилжелеза (жидкого катализатора) на скорость горения топлива с различным содержанием перхлората аммония (бидисперсная фракция: 50% частиц с размером 14,5 мк и 50% — 100 мк) на карбоксилатном каучуке. Добавка бутилферроцена с 1 до 9% повышает скорость горения с 9 до 25 мм/сек. Так, сообщается [28—31], что в твердых смесевых топливах, содержащих в качестве связки 17—19% полиуретанов в качестве катализатора горения, применяется 1—2% *n*-бутилферроцена. Помимо ферроцена и жидких алкилпроизводных ферроцена были испытаны соли ферроценкарбоновых кислот и сульфокислот, например

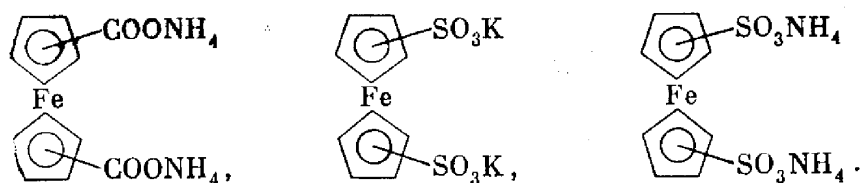
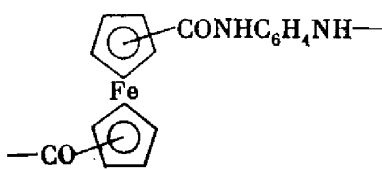
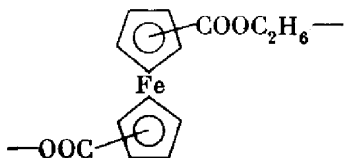
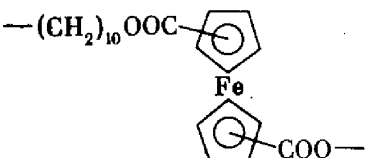
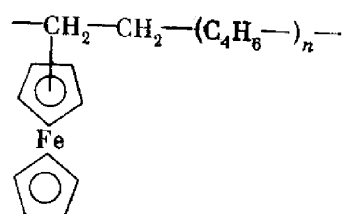


Таблица 33

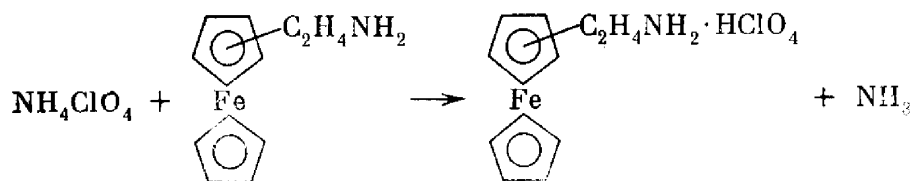
Влияние полимеров ферроцена на скорость горения твердых топлив *1 [28, 32—34]

Формула катализатора	$t_{пл}^{*1}, ^\circ C$	u (мм/сек) при a , атм		
		35	70	105
	330	8,1	11,6	15,2
	300	9,5	14	17,8
	35	12	17,7	20,5
	Вязкая жидкость	18	24,4	30

*1 68% NH_4ClO_4 , 31% карбоксилатного каучука, количество катализатора бралось такое, что во всех составах содержался 1% железа (размер частиц NH_4ClO_4 15 мк).

*2 Температура плавления катализатора.

Эти соли бис-циклопентадиенилжелеза осаждались совместно с перхлоратом аммония, находясь в тесном контакте с его кристаллами. Особого эффекта в этом случае не было получено. При применении в качестве катализатора 2-этилферроцениламина с перхлоратом аммония проходит обменная реакция с образованием соответствующего перхлората:



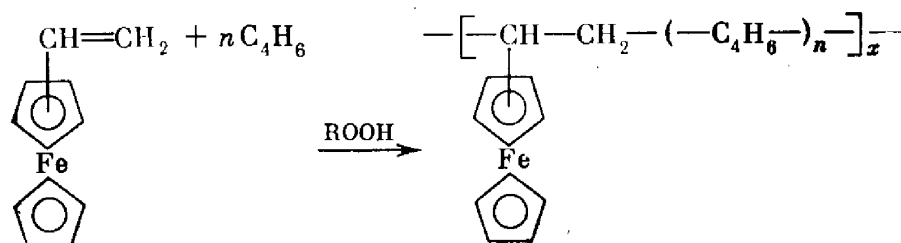
При добавке 7,6% 2-этилферроцениламина в состав, содержащий 75% перхлората аммония, была достигнута скорость горения 26 мм/сек, т. е.

примерно такая же, как на дибутилферроцене. Однако составы, содержащие перхлораты аминов, весьма чувствительны к механическим воздействиям.

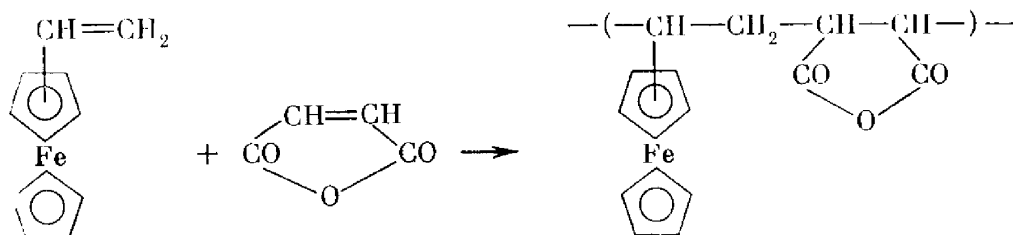
Большое влияние жидкие ферроценовые катализаторы оказывают на топлива с более крупными размерами частиц перхлората аммония. Так, с размерами частиц перхлората аммония 15 мк и при содержании его в топливе 80% при 9% бутилферроцена скорость горения увеличилась в 2,3 раза, а при тех же условиях, но с размерами частиц перхлората аммония 100 мк — в 2,9 раза по сравнению со скоростью горения топлива без катализатора [27, 28].

Кроме низкомолекулярных соединений ферроцена в качестве катализаторов горения были испытаны полимеры, полученные на его основе (см. табл. 33).

Был получен катализатор сополимеризацией винилферроцена с бутадиеном, который представляет собой жидкий олигомер:

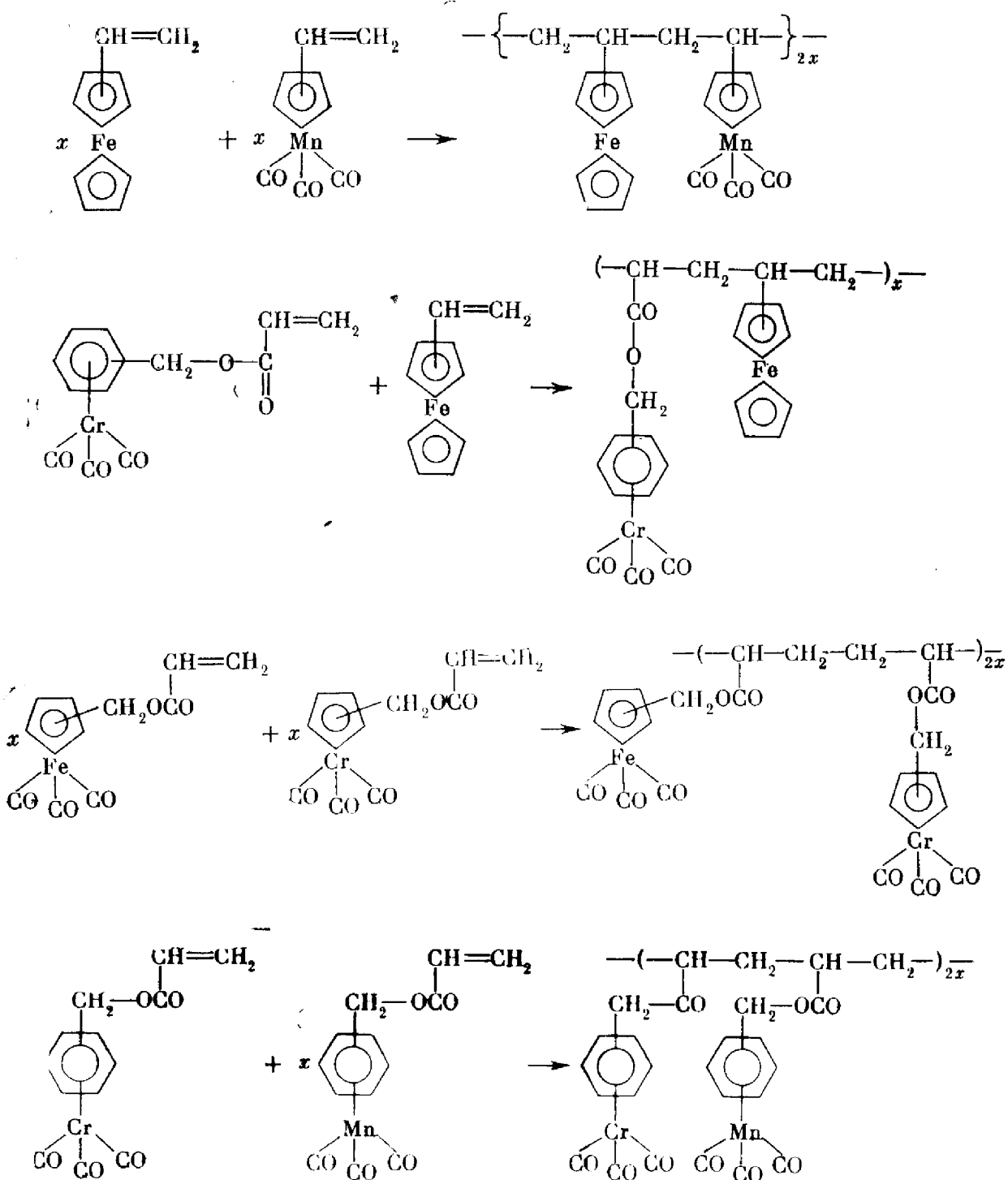


Эти полимеры интересны тем, что в одной макромолекуле сочетаются органические соединения железа и марганца или хрома. Все эти вещества с мол. весом свыше 20 000 являются твердыми окрашенными веществами. Были получены [33] сополимеры винилферроцена с малеиновым ангидридом в растворе с радикальными инициаторами:

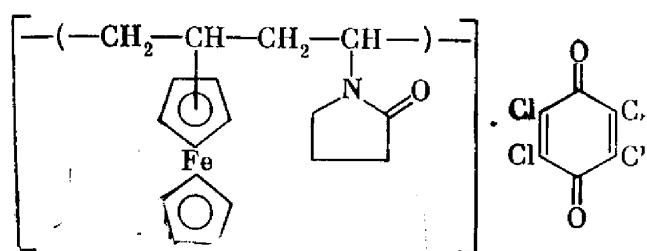


Может быть получен сополимер, содержащий в макромолекуле до 48,5% остатков винилферроцена и соответственно 17,56% железа. Этот полимер может применяться для отверждения каучукообразных олигомеров (например, бутадиена и др.), содержащих гидроксильные концевые группы.

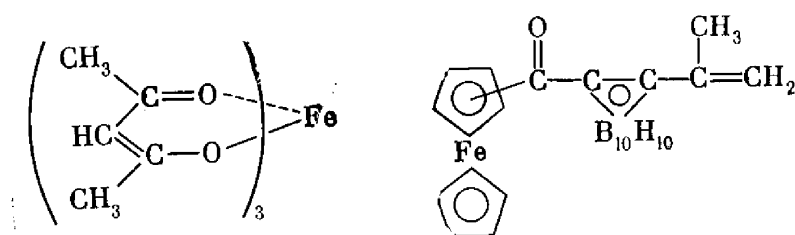
Возможен тройной сополимер винилферроцена, бутадиена и акриловой кислоты. В поисках полимерных катализаторов на основе металлов с переменной валентностью авторами [28, 31] были синтезированы сополимеры винилферроцена, винилциклопентадиенилмарганца и винильных соединений л-комплексов, например, Cr-трикарбонилбензилакрилат и др. Полимеризация проводится в растворе с применением в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты [33]:



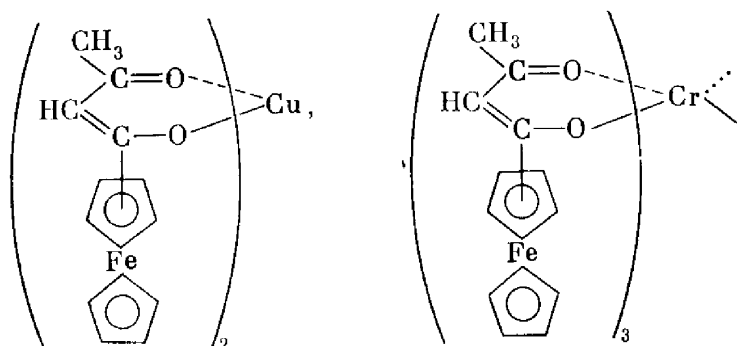
Сополимеры винилферроцена с винилпирролидоном в виде феррициалиевых солей с перхлор-*o*-бензохиноном могут представлять интерес как агенты вулканизации с полихлорсоединениями для каучуков [18]:



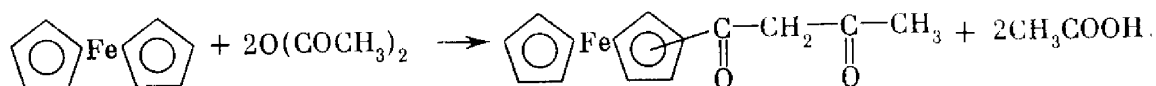
Наряду с высокомолекулярными катализаторами, содержащими органические формы железа, применяются ацетилацетонаты металлов в виде производных ферроцена и карборана [19, 32]:



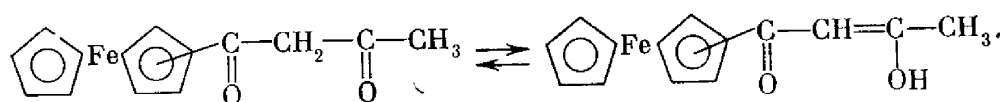
Ацетилацетонат железа представляет собой окрашенное в [красный цвет порошкообразное вещество. Возможно получение смешанных [хелатных соединений с лигандами ферроцена, например [32]



Дикетоны ферроцена получают ацелированием ферроцена:



Дикетоны существуют в кетонной и энольной форме:



Энольная форма имеет кислотные свойства, поэтому образует соли, дополнительно координированные за счет кетогруппы.

Механизм действия катализаторов на скорость горения твердых смесевых топлив, по-видимому, довольно сложен. Он неоднократно обсуждался различными авторами.

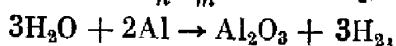
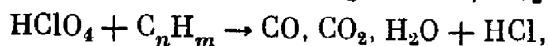
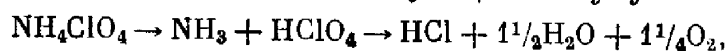
Определение зоны действия каталитических добавок при горении топлив весьма затруднительно, хотя такие добавки к различным видам порохов вводятся более 20 лет. Зона горения, которая может контролировать скорость горения, является очень тонкой, по-видимому 1—3 мм, включает в себя гетерогенную твердую фазу, гетерогенную газо-аэрозольную фазу и характеризуется крутым градиентом температур — от 20 до 1500° С.

Можно предполагать, как считает Питтман [28], что катализатор может оказывать влияние в следующих зонах горения твердого топлива:

1) над поверхностью топлива, стимулируя экзотермические реакции окисления;

2) на процессы диссоциации и перехода окислителя в газообразное состояние (с разложением);

3) на экзотермические процессы окисления и горения продуктов разложения окислителя, связующего каучука и металлов, например



эти процессы ускоряются катализаторами;

4) в диффузионном пламени горючее—окислитель;

5) в других предпламенных зонах.

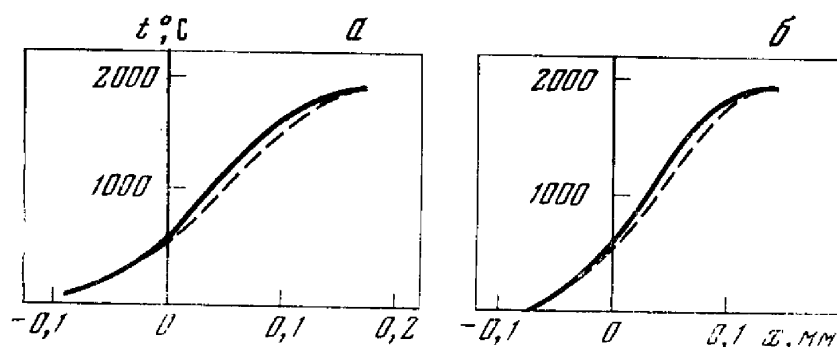


Рис. 24. Распределение температуры по зоне горения топлива с катализатором и без него

Сплошные линии — расчетные, пунктирные — экспериментальные данные; а — полиметилметакрилат (ПММА) — $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{—Fe}_2\text{O}_3$; б — ПММА — NH_4ClO_4 .

По-видимому, несомненно, что действие катализатора проявляется в сравнительно низкотемпературных зонах ($200\text{—}600^\circ\text{C}$), ниже основной температуры горения $2000\text{—}3000^\circ\text{C}$. Катализаторы, по-видимому, действуют в газовой фазе путем повышения скорости взаимодействия хлорной кислоты и ее начальных продуктов разложения с аммиаком и другими веществами, что способствует передаче тепла к горящему топливу.

Таблица 34

Характер влияния катализатора (Fe_2O_3) на горение твердого топлива [35, 36]

p , атм	v_1/v_2	$T_{\text{п}}$	$\pi_1 \cdot 10^{-4}/\pi_2 \cdot 10^{-4}$	Q_1/Q_2	$\Phi_1 \cdot 10^{-4}/\Phi_2 \cdot 10^{-4}$
5	4,0	400	14	87	3,3
	5,0		14	92	4,3
18	5,5	500	25	104	8,1
	7,0		20	119	8,3
30	8,0	650	19	162	9,1
	14,0		12	192	10,0
60	7,0	700	55	109	23,0
	14,4		25	181	21,5

Примечание. $T_{\text{п}}$ — температура поверхности горячей смеси, $^\circ\text{K}$; π — градиент температуры в газовой фазе у поверхности, $\text{град}\cdot\text{см}^{-1}$; Q — количество тепла, выделяемое в реакционном слое к-фазы, кал/г смеси ; Φ — средняя объемная скорость тепловыделения в газовой фазе над горячей поверхностью, $\text{кал/см}^3\cdot\text{сек}$; v — скорость горения смесей, мм/сек ; индекс 1 соответствует смеси без катализатора, индекс 2 — смеси с катализатором; состав топлива: 77,5 % NH_4ClO_4 , 22,5% полимера.

Зенин, Лейпунский и Пучков [36], исследуя горение модельного состава твердого топлива, состоящего из 77,5% перхлората аммония и 22,5% полиметилметакрилата с 1% Fe_2O_3 как катализатора (размер компонентов 2—4 мк) пришли к следующим выводам:

- 1) катализатор уменьшает градиент температуры в газовой фазе;
- 2) катализатор заметно увеличивает зону прогрева топлива (рис. 24);
- 3) катализатор заметно увеличивает выделение тепла в зоне, непосредственно прилегающей к конденсированной фазе;
- 4) катализатор практически не изменяет среднюю объемную скорость тепловыделения в газовой фазе. Это иллюстрирует табл. 34.

Приведенные данные говорят о том, что зонами действия катализатора могут быть приповерхностный слой конденсированной фазы и небольшой объем газовой фазы; следовательно, катализатор влияет на начальные реакции, которые развиваются при горении.

6. СОСТАВЫ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

В состав широко применяемых ракетных топлив могут входить [1, 3, 7, 19—21, 27]:

- 60—70% перхлората аммония или других окислителей,
- 10—15% каучукообразной связки,
- 5—10% пластификаторов или нитропластификаторов,
- 10—20% алюминиевого порошка,
- 0,1—1% твердых или жидких катализаторов горения,
- 0,5—2% отвердителя и различные технологические добавки.

В качестве связок используются бутилкаучук, полибутадиен, бутадиеннитрильный каучук, карбоксилатные, полиуретановые и нитрополиуретановые каучуки. Большей частью эти каучуки используются в виде олигомеров с функциональными группами. Зависимость удельного импульса от содержания связующего (каучука), алюминия и перхлората аммония приводится на рис. 25 и 26.

При стехиометрическом составе топлива с окислителем без металла входит 7—10% органического вещества (в зависимости от типа каучука), что недостаточно для образования прочного заряда, поэтому по технологическим соображениям приходится вводить больше связующего, однако теплопроизводительность при этом снижается, что видно из следующего [3]:

Содержание каучука или смолы, %	30	25	20	15	10
Содержание окислителя, %	70	75	80	85	90
Теплопроизводительность, ккал/кг	698	864	1010	1050	1260

Топливо, содержащее 20—25% каучука, имеет большой избыток горючего и пониженную теплотворную способность, но хорошие технологические свойства (прочность заряда); чтобы повысить теплотворную способность, вводятся металлы. В качестве окислителя применяется главным образом перхлорат аммония. В перспективе возможно применение перхлоратов гидразина и нитрата гидразина, октогена и др.

Практически рецептуры твердых топлив отличаются от стехиометрических составов, при которых можно получить максимальное выделение энергии. Это связано с тем, что связующие компоненты по ряду технологических причин приходится вводить в большем количестве, чем это нужно для полного сгорания.

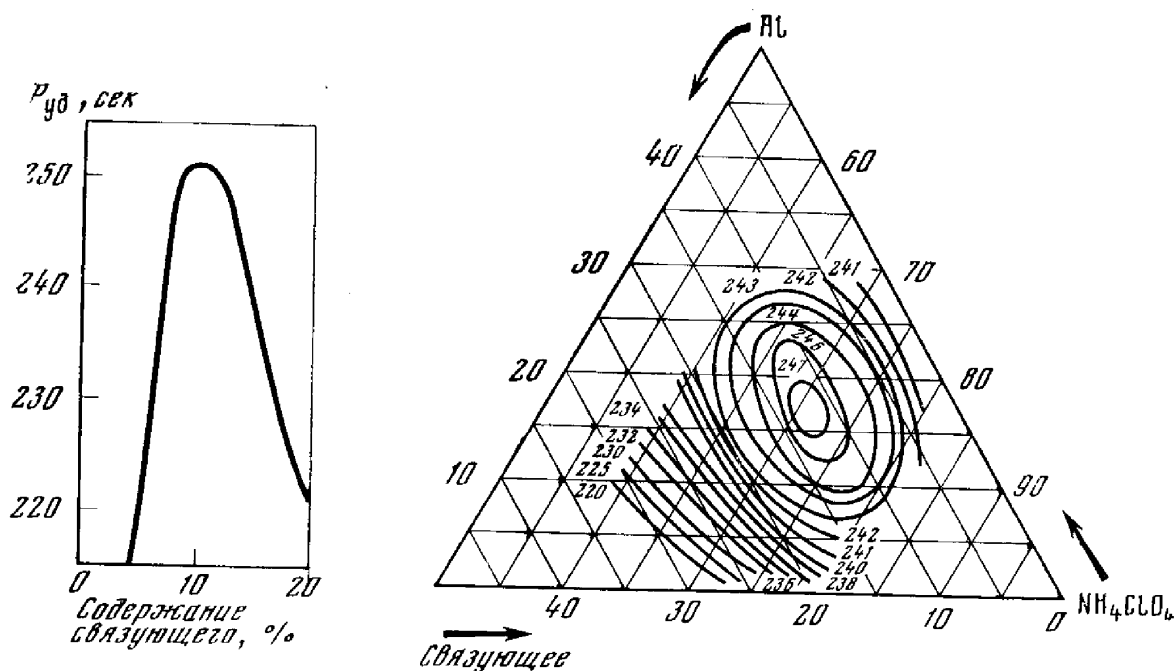


Рис. 25. Зависимость удельного импульса твердого смесового топлива от содержания углеводородного связующего (топливо — перхлорат аммония—каучук)

Рис. 26. Зависимость удельного импульса твердого смесового топлива на основе перхлората аммония от содержания полиэфирного связующего и алюминиевого порошка ($p/p_0 = 68$)

Цифры на кривых соответствуют значению удельного импульса в сек

Рассмотрим характеристики некоторых топливных смесей. Как видно из табл. 35, добавление алюминия до 15—20% в топливную смесь перхлорат аммония—каучук повышает расчетный удельный импульс больше чем на 15 единиц, гидроксида алюминия — почти на 30 единиц, гидроксида бериллия — больше чем на 50 единиц. Однако гидриды металлов пока практически не освоены в ракетных топливах из-за их малой химической стойкости. Введение нитросоединений совместно с алюминием и перхлоратом аммония не дает особого выигрыша в удельном импульсе, за исключением тех случаев, когда нитросоединение может рассматриваться как каучукообразная связка и может улучшать технологию изготовления составов. Это не относится к октогену, который может заменять часть окислителя [9].

В качестве современных рецептов твердых ракетных топлив можно привести топлива следующих составов [1, 20, 27] (%):

Перхлорат аммония	70,0	Перхлорат аммония	62
Алюминиевый порошок	16,0	Алюминиевый порошок	18
Акрилатный каучук с пластификатором	11,0	Акрилатный каучук с пластификатором	19,5
Эпоксидная смола	2,5	Ферроцен	0,5
Катализатор	0,5		

Это топливо готовится смешением перхлората аммония со средним размером частиц около 200 мк, алюминиевого порошка 30 мк с акриловым каучуком (олигомерный сополимер бутадиена с акриловой кислотой) и эпоксидной смолой до образования густой массы. Смешение ведут в вакууме для удаления пузырьков воздуха. Топливную массу заливают в

Таблица 35
Свойства ряда модельных твердых топлив ($p : p_0 = 60 : 1$) [1, 3, 7, 19,—21, 27]

Топливо	Содержание, %	P , сек	t , °C	$P_{20}^{\circ}C$
Черный порох		50—140	1500—3500	1,3—2,1
Перхлорат калия	76	173	2030	1,77
Асфальт	17			
Масло	7			
Нитроцеллюлоза	66,0	225	2380	1,62
Нитроглицерин	23			
Добавки (баллистический порох)	8,0			
Перхлорат аммония	85	246,5	2950	1,66
Каучук	15			
Перхлорат нитрония	80	278	3603	1,70
Каучук	20			
Перхлорат аммония	70	264,0	—	—
Алюминий	15			
Каучук	15			
Перхлорат аммония	51	273,5	—	—
Гидрид алюминия	34			
Каучук	15			
Перхлорат аммония	70	303,5	—	—
Гидрид бериллия	15			
Каучук	15			
Перхлорат аммония	35	263,5	3760	1,80
Нитросоединение	45			
Алюминий	20			
$2N_2H_4 \cdot HNO_3$	60	274	—	1,6
Алюминий	20			
Каучук	20			

двигатель при 80° C, вулканизация проводится примерно при 75—80° C в течение 10 час. Вулканизация происходит за счет взаимодействия карбоксильных групп бутилкаучука с эпоксигруппами эпоксидной смолы. Удельный импульс такого топлива около 250 сек при перепаде давления 50 атм.

Приводятся сообщения [1, 20, 21, 27] и о других топливах, включающих катализаторы горения (%):

Перхлорат аммония	60—70	Перхлорат аммония	60—70
Полиуретановый каучук	19	Сополимер бутадиена и акриловой кислоты	10—12
Алюминий	10—15	Алюминий	15—20
Бутилферроцен	1—2	Хромит меди	2

В качестве катализатора горения также применяется железная соль 2-этилгексановой кислоты.

По программе разработки в США крупных ракетных двигателей на твердом топливе диаметром от 4 до 6,6 м были изучены связующие на основе сополимеров полибутадиена акриловой кислоты и акрилонитрила (условное название ПБАН). Топлива на этом связующем имеют высокую

надежность и стабильность при хранении. Однако для повышения баллистических характеристик необходимо увеличить наполнение заряда твердыми компонентами (алюминий и др.), что приводит к повышению удельного импульса и плотности заряда. С этой целью был разработан новый форполимер с меньшим молекулярным весом и вязкостью, а также большим числом функциональных групп под условным названием ПБКГ марки R45M. Это связующее, как считают, открывает перспективы создания топлив для крупных РДТТ с повышенным удельным импульсом, лучшими технологическими и механическими характеристиками. Новый олигомерный полимер трехфункционален, что позволяет провести отверждение при использовании одного бифункционального отвердителя, например толуилендиизоцианата.

Форполимер, применявшийся ранее, является сополимером бутадиена, акриловой кислоты и акрилонитрила (ПБАН). Новый форполимер Р-ПБКГ получен на основе полибутадиена с концевыми гидроксильными группами и трехфункциональными соединениями. Форполимеры, спитые толуилендиизоцианатом, применяются для получения зарядов твердых топлив и имеют следующие характеристики:

	ПБАН	Р-ПБКГ
Молекулярный вес	3500	2500
Среднее число карбо- или гидроксильных групп	1,9	2,5
Вязкость, при 25° С, <i>пз</i>	300—350	40—60

Твердые топлива на основе олигомера Р-ПБКГ отверждаются при 40—60° С в течение 5—10 суток. Установлена возможность отверждения при нормальной температуре.

Твердое топливо, содержащее 13,4% горючего-связующего типа Р-ПБКГ с 0,1% адгезионного агента (алкиноламина), 71% перхлората аммония, 15% алюминиевого порошка и 0,5% окиси железа (катализатор), имеет скорость горения от 10,5 до 12,5 мм/сек при 42 атм; с 2% катализатора скорость горения повышается до 17 мм/сек. Связующее содержит в своем составе до 30% пластификатора, обычно трикрезилфосфата или диоксиладипината. Трикрезилфосфат позволяет получить меньшую вязкость топливной массы в процессе изготовления. Вязкость топливной массы через 4 час после смешения с отвердителем составляет 17000—26000 *пз*. Характеристика топлив приводится в табл. 36.

Таблица 36
Характеристика твердых смесевых ракетных топлив [1, 4]

Состав топлива	Содержание, %			
NH_4ClO_4	71,0	71,0	70,0	75,0
Al	15	15	15	15
Fe_2O_3	0,30	1,0	2,25	0,50
Связующие с пластификатором	13,7	13,0	12,75	9,50
Скорость горения *, мм/сек	10,7	14,5	17,8	13,2

* Неотвержденное топливо при давлении 41,5 атм.

Опытные образцы этих топлив готовились в количестве 115 л и заливались в модельные двигатели диаметром 915 мм с центральным каналом 405 мм. При заливке топлива, содержащего 90,5% твердого наполнителя (окислитель, алюминиевый порошок, катализатор), был получен вполне качественный заряд. Стендовыми испытаниями было показано, что топливо, содержащее 15% алюминия, 71% перхлората аммония, 0,3% окиси железа и 13,7% каучука с пластификатором дает прирост удельного импульса примерно на 1,5—1,6 единицы по сравнению с ранее применяемым стандартным топливом.

Топливо, содержащее 90—90,5% твердого наполнителя, при подборе соответствующего связующего вполне технологично, имеет плотность около 1,8, прирост удельного импульса на 2—3 единицы и может применяться для создания зарядов диаметром до 6—7 м при длине 20—30 м. Топливо получается свободным литьем [1, 4, 21, 27].

Таковы общие сведения о твердых ракетных топливах, которые находят все более широкое применение [1, 4, 20, 21, 27, 36—38].

7. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ ПРИ ГОРЕНИИ

Одна из главных особенностей ракетных двигателей твердого топлива (РДТТ) заключается в том, что весь запас топлива двигателя размещается непосредственно в камере сгорания. Это является не только конструктивным отличием РДТТ от двигателей других типов, но и определяет характер его работы, энергетические характеристики двигательной установки ракеты, связанные с возможностью перехода горения во взрыв [37].

Количество продуктов сгорания, образующихся в камере РДТТ, определяется скоростью горения твердого топлива и величиной поверхности горения заряда, которая зависит от его геометрической формы и размеров. При проектировании ракет на твердом топливе прежде всего необходимо знать скорость горения топлива и возможности ее регулирования в достаточно широких пределах.

В общем случае скорость горения зависит от скорости смещения исходных компонентов в зоне прогрева и зоне реакции (для гетерогенных систем), от скорости химических реакций между компонентами, от скорости передачи тепла и активных частиц из зоны реакции к исходной системе. Число параметров топлива, которые влияют на скорость горения, весьма велико. Так, для смесевых твердых топлив можно назвать такие параметры, как природа компонентов, соотношение между горючим и окислителем, давление, начальная температура, дисперсность компонентов, относительная плотность, каталитические добавки, энергетические добавки (например, добавки металлов), наличие потока вдоль горячей поверхности.

Необходимо подчеркнуть, что каждый из перечисленных параметров влияет на скорость горения топлив не изолированно, а в тесной связи друг с другом. Так, например, зависимость скорости горения от давления тесно связана с соотношением компонентов в топливе, а в ряде случаев — также и с дисперсностью и начальной температурой. В свою очередь давление может влиять на зависимость скорости горения от соотношения компонентов и т. д.

Зависимость скорости горения (u) от давления (p) часто представляют в виде

$$u = bp^{\gamma}.$$

Значение показателя ν играет весьма важную роль для устойчивости процесса горения в ракетной камере. Практически в зависимости от вида топлива и запаса прочности камеры достаточно устойчивое горение может быть осуществлено, например, при $\nu = 0,6 \div 0,8$. Такие требования к ν , в частности, вытекают из известного выражения для установившегося давления в камере

$$p' = (\rho b S / A \sigma)^{1/(1-\nu)},$$

где ρ — плотность пороха; A — коэффициент расхода — величина, определяемая температурой и составом продукта горения; S — поверхность горения пороха; σ — площадь критического сечения сопла.

Особое значение имеет зависимость скорости горения от начальной температуры. Климатические условия применения РДТТ могут существенно различаться. Примерный температурный диапазон применения РДТТ может лежать от -50 до $+50^\circ \text{C}$. Зависимость установившегося давления в камере сгорания от начальной температуры принято характеризовать коэффициентом температурной чувствительности давления

$$\pi = \frac{\partial \ln p}{\partial T_0} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT_0}.$$

Логарифмируя и дифференцируя выражение для p' , получим

$$\pi = \frac{1}{1-\nu} \frac{\partial \ln b}{\partial T_0}.$$

Отсюда следует, что чувствительность давления в камере сгорания к начальной температуре заряда более высока для топлив с большими значениями ν . Изменение скорости горения от начальной температуры заряда при постоянном давлении характеризуется температурным коэффициентом скорости горения

$$\beta = \frac{1}{u} \frac{\partial u}{\partial T_0} = \frac{\partial \ln u}{\partial T_0}$$

или

$$\pi = \beta / (1 - \nu).$$

Значения коэффициента β зависят от природы компонентов топлива, размера частиц окислителя, соотношения компонентов, технологии приготовления топлив. Смесевые твердые ракетные топлива имеют меньшую температурную чувствительность скорости горения, чем гомогенные топлива. Нужно отметить, что определение указанных зависимостей скорости горения от давления и начальной температуры производится, как правило, экспериментальным путем.

Теоретический расчет зависимости скорости горения твердого топлива от давления, температуры и т. п., предсказание условий, в которых нарушается устойчивость горения в ракетных двигателях, оценка влияния колебаний на скорость и механизм горения наряду с расчетами других внутрикамерных процессов остаются важнейшими проблемами, которые не решены полностью и до сих пор. Теоретическое рассмотрение, как правило, касается упрощенных моделей горения. Основой для такого рассмотрения служат классические работы Зельдовича, Семенова, Франк-Каменецкого по развитию тепловой теории горения газов [38—41].

Наиболее раннее и в то же время наиболее полное сравнение тепловой теории горения газов с опытом было выполнено Беляевым для летучего

взрывчатого вещества (ВВ) — нитрогликоля $\text{O}_2\text{NOCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$ [37]. Беляев впервые обратил внимание на то, что многие ВВ обладают значительной летучестью. Вследствие этого разогрев вещества в условиях стационарного горения вызывает лишь превращение вещества в пары. Поэтому химическая реакция (собственно горение) протекает в газовой фазе.

Математическая теория явления и количественное выражение для скорости горения были даны Зельдовичем [39]. Выражение для массовой скорости горения в этом случае можно, так же как и для газов, написать в виде

$$m \simeq \sqrt{\lambda \Phi_{\max} R T_{\max}^2 / q E},$$

где m — массовая скорость горения [$m = u\rho$, где u — линейная скорость исчезновения к-фазы (конденсированной фазы)], соответствующая видимой скорости перемещения пламени; ρ — плотность к-фазы.

Из формулы видно, что скорость горения ВВ должна зависеть от $T_{\max}$ — максимальной температуры, развивающейся при горении данного вещества. Если экспериментальные данные по горению газов показывают, что в большинстве случаев скорость горения газов определяется процессами, которые соответствуют температурам, близким к максимальным (этот же принцип положен в основу построения тепловой теории горения газов), то рассмотрение экспериментальных данных по горению взрывчатых веществ и порохов показывает, что во многих случаях нельзя точно указать, при каких температурах проходят основные реакции, определяющие скорость горения ВВ. При горении ВВ реакции превращения исходных продуктов в конечные являются сложными и протекают в несколько стадий. Скорость горения зависит от всех стадий процесса и их взаимодействия.

Горение гомогенных порохов является еще более сложным процессом, чем горение летучих ВВ. Экспериментальное изучение горения порохов привело к новым теоретическим представлениям о горении конденсированных систем в целом. Для более глубокого понимания механизма горения большое значение имеет знание температурного профиля по высоте факела пламени. Обзор таких работ дан в монографиях [42, 43]. Показано, что при горении многих баллистических порохов в к-фазе протекают экзотермические химические реакции [44, 45]. Хотя тепловыделение в к-фазе обычно мало по сравнению с полной теплотворной способностью, оно может сыграть существенную роль в процессе многостадийного превращения пороха в зоне горения.

Распространение фронта реакции в к-фазе отлично от распространения фронта пламени в гомогенной газовой смеси (для летучих ВВ в парах этого ВВ). Теория процесса разрабатывалась в работах [42—47]. Реакционный слой к-фазы уже не представляет собой однородное вещество. Вследствие объемного протекания реакции реакционный слой пронизан пузырьками продуктов разложения. Химическая реакция в к-фазе вследствие газификации может не оканчиваться. Непрореагировавшее вещество может выбрасываться (диспергироваться) в газовую фазу. Таким образом, газовая фаза вблизи поверхности пороха может содержать достаточно большое число аэрозольных частиц дыма. Сгорание такой дымо-газовой смеси происходит над поверхностью пороха. Эта ближняя зона характеризуется интенсивным развитием реакции разложения аэрозольных частиц

дыма и быстрым подъемом температуры. Именно тепловыделение в этой зоне играет важную роль в определении скорости горения пороха.

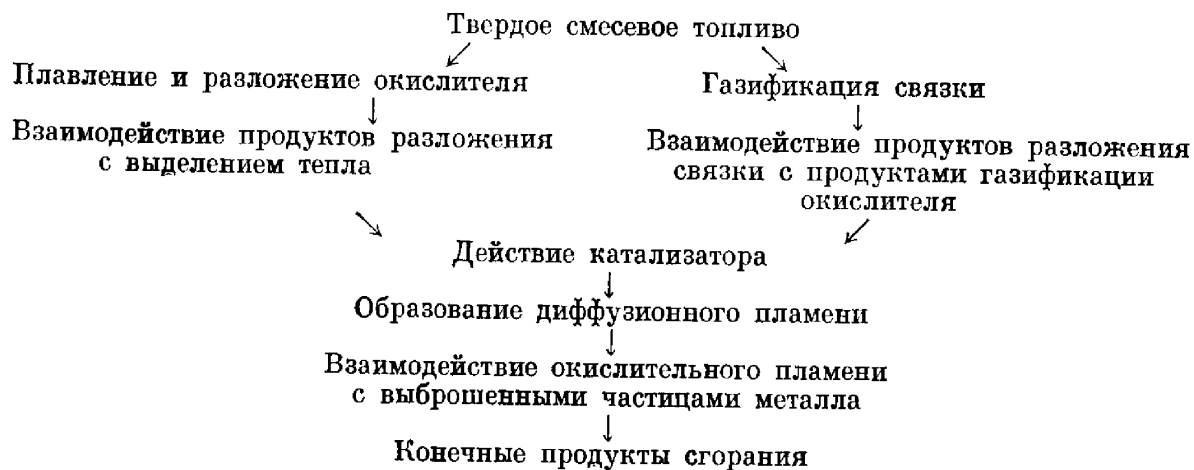
Горение гетерогенных твердых топлив, состоящих из смеси твердого окислителя и твердого горючего, стало предметом большого числа теоретических и экспериментальных работ. Цель этих работ — создать механизм горения ТРТ, т. е. создать механизм, который определял бы скорость горения и отражал бы ее изменения при варьировании таких параметров, как давление, размер частиц компонентов, состав топлива, температура. Однако развитие теории горения смесевых твердых топлив существенно отстает от развития теории горения однородного ламинарного пламени. Возможно несколько причин такого отставания.

1. Трудность создания пространственной теоретической модели гетерогенной системы, которая должна включать в себя процессы переноса в трех направлениях для существенно нестационарных явлений. В этом серьезное отличие горения ТРТ от горения летучих ВВ и баллистических порохов, основой для построения теории горения которых служат существенно одномерные модели горения.

2. Отсутствие четких экспериментальных данных по горению гетерогенных систем в широком интервале изучаемых переменных. Недостаток знаний общих и частных закономерностей горения вынуждает решать многие практические вопросы эмпирическим путем.

3. Трудность учета геометрических факторов, кинетики процессов деструкции и газификации компонентов вместе с такими факторами, как химическая кинетика и процессы переноса, общими для всех пламен, не позволяет пока сформулировать строгую модель горения смесевых ТРТ.

Горение смесевого твердого топлива упрощенно можно представить схемой, а также рисунком 27 [3].



Таким образом, механизм горения твердого ракетного топлива достаточно сложен. Тепло, поступающее из зоны химической реакции в конденсированную фазу, повышает температуру слоя твердого топлива до температуры, при которой в конденсированной фазе начинаются процессы фазового перехода или какие-либо другие химические процессы, которые могут быть экзотермическими или эндотермическими, равновесными или неравновесными. При повышении температуры компоненты конденсированной фазы газифицируются путем обычной эндотермической сублимации либо в процессе более сложных эндотермических или экзотермических химических реакций. Образующиеся газы и твердые диспергированные

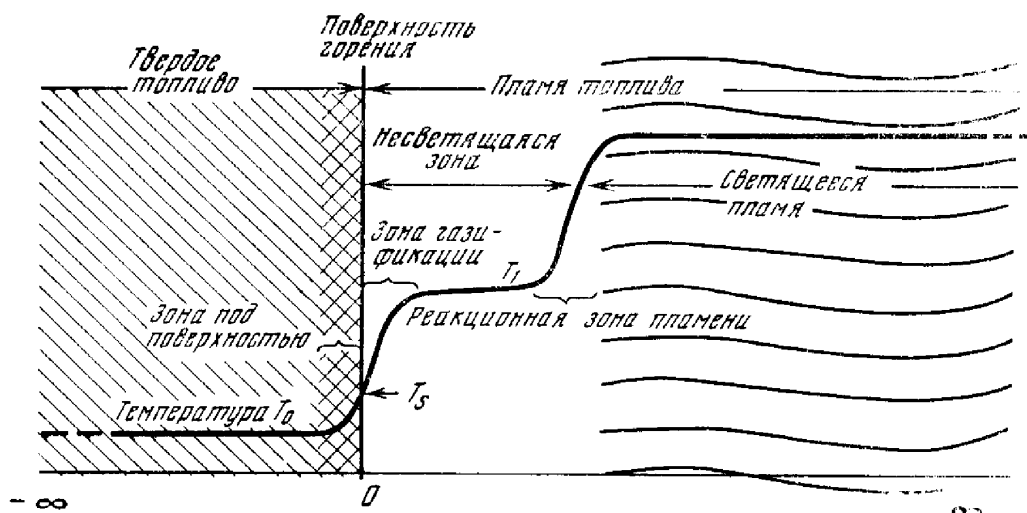


Рис. 27. Схема горения твердого ракетного топлива

частицы экзотермически реагируют в газообразной фазе и превращаются в конечные газообразные продукты. Попытки качественно рассчитать скорость горения исходя из кинетических зависимостей не дают соотношений, которые можно было довести до численной зависимости.

В существующих теориях горения смесевых ТРТ на основе NH_4ClO_4 используются упрощенные модели горения, допускающие квазистационарные и квазиодномерные приближения процессов горения. В некоторых работах американских исследователей используется одномерная стационарная модель теплопередачи между средней поверхностью заряда с температурой T_s и некоторой плоскостью над ней с температурой $T_1 < T_{\text{max}}$. Широкое распространение у зарубежных исследователей получили несколько таких моделей горения ТРТ.

Модель Саммерфильда [48]. Эта модель основана на тепловом балансе горячей поверхности. Распространение горения поддерживается за счет передачи тепла путем теплопроводности из зоны пламени к поверхности горения. Постулируется возможность перехода одного из компонентов топлива, находящегося в парообразном или частично разложившемся состоянии, в окружающую атмосферу другого компонента. Считается без достаточной обоснованности, что масса топлива, содержащаяся в этих гранулах, пропорциональна размеру кристаллов окислителя. Рассматривается несколько предельных случаев. Выражение для скорости горения получено в виде

$$1/u = a/p + b/p^{1/2},$$

где u — скорость горения; p — давление; a и b — константы для данного топлива.

Параметр a является определяющим при низких давлениях, там, где смешение успевает проходить достаточно быстро и контролирующей стадией является скорость химической реакции. Параметр a сильно зависит от температуры горения.

Параметр b весьма нечувствителен к температуре пламени, но весьма чувствителен к эффективному диаметру частиц окислителя.

Модель Чайкена [49]. Процессами, определяющими скорость горения ТРТ, являются, согласно этой модели, процессы, протекающие в так называемом тепловом слое, образованном собственным пламенем разложе-

ния NH_4ClO_4 . Имеется возможность диффузии некоторого количества продуктов разложения горючего-связующего в этот слой. Остальное диффузионное пламя не оказывает влияния на скорость горения, так как расположено достаточно далеко от поверхности горения. Большая часть горючего поэтому является балластом, и скорость горения состава может быть меньше скорости горения чистого окислителя.

Модель Вандеркеркхове [50]. Согласно этой модели, зона экзотермических реакций расположена весьма близко к поверхности ТРТ в пограничном слое между потоками продуктов первичного распада частиц окислителя и горючего. Хотя при этом вблизи поверхности в химическую реакцию вовлекается лишь небольшая доля газов, выделяющегося тепла достаточно для локального изменения температуры между кристаллами окислителя и горючего. Кроме того, на этой границе пиролиз горючего под влиянием тепла разложения окислителя интенсифицируется в большей степени, чем для более удаленных от кристаллов окислителя участков горючего. Поэтому основную роль в регулировании скорости горения играют процессы на границе фаз [50].

Существенный вклад в теоретическое и экспериментальное изучение горения гетерогенных твердых ракетных топлив внесли советские ученые [51—53]. Подробный обзор основных процессов, определяющих скорость горения конденсированных смесей, экспериментальных данных по зависимости скорости горения конденсированных смесей от различных параметров, элементов теории горения конденсированных смесей приведен в работах [49—55].

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.
2. Космонавтика (Малая энциклопедия). Под ред. В. П. Глушко. М., «Советская энциклопедия», 1970.
3. Я. М. Паушкин. Химия реактивных топлив. М., Изд-во АН СССР, 1962.
4. А. И. Григорьев. Твердые ракетные топлива. М., «Химия», 1969.
5. А. И. Лахутин. Боевые управляемые ракеты. М., Военное изд-во, 1968.
6. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М., «Машиностроение», 1973.
7. Е. С. Фриденсон. Основы ракетной техники. М., Военное изд-во, 1973.
8. В. Н. Зиновьев. Успехи химии, 5, 102 (1963).
- 8а. Н. Г. Чернышов. Химия ракетных топлив. М., Госэнергоиздат, 1948.
9. Е. Ю. Орлова. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л., «Химия», 1973.
10. А. В. Фокин. Мир фторуглеродов. М., «Наука», 1968.
- 10а. Сб. Синтезы фторорганических соединений. Мономеры и полупродукты. Под ред. И. Л. Кнузянца и И. М. Якобсона. М., «Химия», 1977.
11. А. В. Фокин, В. В. Бочаров. Вопросы ракетной техники, № 7, 27, 1966.
- 11а. А. В. Фокин, В. В. Студнев. Сб. «Реакции и методы исследования органических соединений», вып. 24. М., «Химия», 1976, стр. 203.
12. M. Dekker. Chemical rockets and flame and explosives technology. New York—London, Pergamon Press, 1969.
13. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Химия высокомолекулярных соединений. М., «Химия», 1971.
14. Мономеры для поликонденсации. Под ред. В. В. Коршака. М., «Мир», 1976.
15. Я. М. Паушкин. Нефтехимический синтез в промышленности. М., «Наука», 1966.
16. В. В. Литвин. Технология синтетических каучуков. М., «Химия», 1968.
- 16а. В. М. Соболев, И. В. Бородин. Промышленные синтетические каучуки. М., «Химия», 1977.
17. Сб. «Методы синтеза и пути использования полиэтиленimina в народном хозяйстве». М., «Наука», 1976.
18. Ja. M. Paushkin, T. A. Sokolinskaya, A. F. Lunin. J. Polymer Sci., A-1, 1203 (1967).
19. Авиационные и ракетные двигатели, т. 1. Процессы горения топлив РДТТ. М., изд. ВИНТИ, 1974.

20. Ракетные топлива (по материалам зарубежной печати). М., «Мир», 1975.
21. Сб. «Современная химия ракетного топлива». Под ред. И. М. Моисеева. М., Атомиздат, 1972.
22. В. В. Коршак. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М., «Наука», 1970; Сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». Под ред. В. В. Коршака. М., «Наука», 1966.
23. А. Ф. Жигач, Д. С. Стасевич. Химия гидридов. Л., «Химия», 1969.
24. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Борорганические полимеры. М., «Наука», 1975.
25. П. В. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. Ф. Фролов, В. С. Логачев, А. И. Коротков. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.
26. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
27. Вопросы ракетной техники, № 8, 70 (1974).
28. С. U. Pittman. J. Paint Technol., 39, N 513, 39 (1967).
29. С. U. Pittman. Polymer Letters, 6, 19 (1968).
30. С. U. Pittman. J. Polymer Sci., A-1, 168 (1968).
31. С. U. Pittman. J. Polymer Sci., B-1, 9 (1971).
32. Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Т. А. Соколинская. Успехи химии, 36, 2136 (1967).
33. С. U. Pittman. Macromolecules, 4, 302 (1971).
- 33а. М. Хербекольд. π -Комплексы металлов. Под ред. И. М. Моисеева. М., «Мир», 1975.
- 33б. А. Н. Несмеянов. Химия ферроцена. М., «Наука», 1969.
- 33в. П. Посон. Химия металлоорганических соединений. Под ред. И. П. Белецкой. М., «Мир», 1970.
34. Ya. M. Pauskin, J. P. Vishnyakova. J. Polymer Sci., Pt C, 4297 (1967).
35. А. П. Глазкова, В. К. Боболев. ДАН СССР, 197, 883 (1971).
36. А. А. Зенин, О. И. Лейпунский, В. М. Пучков. ДАН СССР, 198, 361 (1971).
37. А. Ф. Беляев. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
38. Горение и взрыв. Материалы III Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Под ред. В. А. Стесик. М., «Наука», 1972.
39. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 12, 498 (1942).
40. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 12, 100 (1938).
41. Н. Н. Семенов. Успехи химических наук, 23, 251 (1940).
42. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, В. М. Зайцев. Методы исследования горения и детонации. М., «Наука», 1968.
43. П. Ф. Похил. Сб. «Физика взрыва», № 2. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 181.
44. Б. В. Плюгин. ДАН СССР, 129, 5 (1959).
45. Г. Б. Манелис, А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. ДАН СССР, 133, 2 (1960).
46. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. ДАН СССР, 129, 153 (1959).
47. С. С. Новиков, Ю. С. Резанцев. ДАН СССР, 157, 6 (1964).
48. M. Summerfield, G. S. Sutherland, H. J. Webb, H. J. Tabark, K. P. Hall. Solid propellant rocket research. M. Summerfield (Ed.). London, Pergamon Press, 1960, p. 141.
49. R. F. Chaiken, W. H. Andersen. Ibid., p. 207.
50. J. Vanderkerkхов. ARS J., 32, 1466 (1961).
51. А. Ф. Беляев, Н. Н. Бахман. ФГВ, 4, 3 (1966).
52. В. Н. Новожиллов. Нестационарное горение твердых топлив. М., «Наука», 1973.
53. Я. Б. Зельдович, О. И. Лейпунский, Б. В. Либрович. Теория нестационарного горения пороха. М., «Наука», 1975.
54. Ф. А. Вильямс. Теория горения. М., «Наука», 1971.
55. Б. Т. Ерохин, А. М. Липанов. Нестационарные и квазистационарные режимы работы РДТТ. М., «Машиностроение», 1977.

Глава IV

ТОПЛИВА ДЛЯ ГИБРИДНЫХ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Гибридными ракетными топливами называются топлива раздельного снаряжения, где горючее в твердом состоянии (отвержденные нефтепродукты, полимеры или их смеси с металлами) помещается в камеру сгорания, а окислитель подается из отдельного бака. Возможен обратный вариант расположения окислителя и горючего [1, 2].

Первая в мире ракета на гибридном топливе (отвержденный бензин — жидкий кислород) с тягой двигателя 50 кг была запущена 17 августа 1933 г. в Советском Союзе. Ракета была создана под руководством С. П. Королева по проекту М. К. Тихонравова (см. Предисловие).

Современный этап разработки гибридных ракетных двигателей (ГРД) связан с предложением в 1956 г. Мура и Бермана из фирмы «Дженерал электрик» двигателя, работающего на перекиси водорода и полиэтилене [3]. В этом экспериментальном двигателе горючее (полиэтилен) помещается в камеру сгорания, а окислитель (перекись водорода) распыляется в камере на горящий полиэтилен. В связи с многообразием вариантов и другими достоинствами этого нового типа ракетных двигателей интерес к гибридным ракетным двигателям постоянно возрастает; в настоящее время экспериментальное и теоретическое исследования, а также разработка ГРД ведутся основными специализированными фирмами США («Юнайтед технолоджи», отделение «Тиокол кемикл» фирмы «Аэроджет дженерал», «Локхид» и др.), Франции, а также Швеции и других стран [3].

Фирма «Юнайтед технолоджи» провела испытания ГРД на жидком окислителе и твердом горючем тягой двигателя от 0,4 до 1,0 т с продолжительностью пусков до 1200 сек; намечены создание и испытание двигателей тягой 330 т.

В 1964 г. во Франции проведены первые летные испытания ракеты с гибридным двигателем на твердом горючем и жидком окислителе. Для подачи окислителя использовалась вытеснительная система [3].

Гибридные ракетные двигатели по схеме проще, чем ЖРД, так как для одного из компонентов топлива нет необходимости в специальных системах подачи, автоматики и регулирования. Требования технологии производства и эксплуатации ГРД значительно ниже, чем РДТТ: гибридные ракетные двигатели почти нечувствительны к трещинам, раковинам, неоднородности состава и другим дефектам производства твердотопливного заряда, который может не содержать окислителя в своем составе.

Большинство компонентов топлива, используемых в ГРД, обеспечивает надежное самовоспламенение в камере и допускает длительное хранение. Гибридные двигатели допускают многократный запуск и изме-

нение тяги в широких пределах, что особенно важно для выполнения требований маневрирования, коррекции и стабилизации. Наличие жидкого компонента топлива делает возможным регенеративное охлаждение сопла, что позволяет эффективно использовать топливо при оптимальных соотношениях компонентов и высоких температурах сгорания. Твердотопливный заряд при этом может защищать стенки камеры сгорания от высоких тепловых потоков и температур. Накопленный опыт позволяет сделать вывод о том, что гибридные двигатели более устойчивы к колебаниям давления в камере сгорания по сравнению с ЖРД и РДТТ. По значениям расчетного удельного импульса ГРД превосходят РДТТ и не уступают ЖРД. В связи с большим удельным весом горючего значения объемного удельного импульса топлив для ГРД значительно выше, чем для большинства топлив, используемых в ЖРД и РДТТ [4].

В таблице 37 приведены теоретические значения удельных импульсов в пустоте для используемых в настоящее время и в перспективных ракетных топливах для ГРД, ЖРД и РДТТ [5, 6].

Таблица 37

Сравнительная характеристика различных ракетных топлив ($p : p_0 = 70 : 1$)

Топливо	P , сек	P_V^{*1} , сек/л	Топливо	P , сек	P_V^{*1} , сек/л
Для ЖРД			Для ГРД		
$\text{HNO}_3\text{—DMG}^{*2}$	276	348	$\text{H}_2\text{O}_2\text{—Al—пластик}$	289	435
$\text{HNO}_3\text{—N}_2\text{H}_4$	283	362	$\text{HNO}_3\text{—Al—пластик}$	273	414
$\text{N}_2\text{O}_4\text{—DMG}$	285	336	$\text{NO}_2\text{ClO}_4\text{—N}_2\text{H}_4$	295	428
$\text{N}_2\text{O}_4\text{—N}_2\text{H}_4$	292	356	$\text{ClF}_3\text{—LiH}$	293	445
$\text{H}_2\text{O}_2\text{—DMG}$	278	345	$\text{ClFe}_3\text{—Li}$	318	369
$\text{H}_2\text{O}_2\text{—N}_2\text{H}_4$	282	355	$\text{N}_2\text{O}_4\text{—BeH}_2$	351	530
$\text{FCIO}_3\text{—N}_2\text{H}_4$	295	360	$\text{H}_2\text{O}_2\text{—BeH}_2$	375	566
$\text{ClF}_3\text{—N}_2\text{H}_4$	294	444	$\text{F}_2\text{—O}_2\text{—LiH}$	363	476
$\text{O}_2\text{—H}_2$	391	109	$\text{F}_2\text{—O}_2\text{—пластик}$	343	412
$\text{O}_2\text{—N}_2\text{H}_4$	335	365	$\text{F}_2\text{—BeH}_2$	395	604
$\text{F}_2\text{—H}_2$	410	185	$\text{O}_2\text{—BeH}_2$	371	486
$\text{F}_2\text{—N}_2\text{H}_4$	363	476	Для РДТТ		
$\text{OF}_2\text{—DMG}$	345	398	$\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{—Al—каучук}$	260	440
			$\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{—Be—каучук}$	280	450

*1 Объемный удельный импульс. *2 Диметилгидразин.

Расчетный удельный импульс ряда перспективных топлив для ГРД находится на уровне удельных импульсов топлив для ЖРД, что привлекает интерес к таким топливам.

Обычно ГРД представляет собой камеру сгорания со сверхзвуковым соплом и форсуночной головкой для впрыска жидкого компонента топлива. Твердотопливный заряд в виде полого цилиндра помещается в камеру сгорания; для впрыска жидкости используется вытеснительная система подачи. Для наддува топливного бака могут быть использованы автономная газобаллонная система или пороховой аккумулятор давления [7, 8]. В результате химического взаимодействия с жидким компонентом топлива в процессе работы двигателя происходит выгорание твердотопливного заряда с внутренней его поверхности.

Расход жидкого окислителя, поступающего в камеру сгорания, определяется уравнением

$$m_{\text{ж}} = \mu_{\text{ж}} F_{\text{ж}} \sqrt{2\rho_{\text{ж}} (p_{\text{ж}} - p_{\text{к}})}, \quad (1)$$

а расход твердотопливного заряда — уравнением

$$m_{\text{тв}} = \rho_{\text{тв}} F_{\text{тв}} v, \quad (2)$$

где ρ — плотность; $\mu_{\text{ж}}$ — коэффициент расхода; $p_{\text{ж}}$ — давление впрыска; $p_{\text{к}}$ — давление в камере; F — величина поверхности. Скорость выгорания v зависит от удельной скорости горения a , характеристической скорости c^* (или удельного импульса давления) и расхода газа:

$$v = a p_{\text{к}}^{\alpha} (m_{\text{ж}}^{\text{св}} / F_{\text{кр}})^{\beta} c^* \rho. \quad (3)$$

Расход продуктов сгорания через критическое сечение сопла определяется соотношением

$$m = p_{\text{к}} F_{\text{кр}} / c^*. \quad (4)$$

Подробный анализ различных возможных схем ГРД и взаимосвязи между их основными параметрами проведен в работах [2—5, 9, 10]. Основными проблемами, задерживающими освоение гибридных ракетных двигателей, являются невысокая полнота сгорания, неравномерное выгорание топлива по длине камеры, необходимость выяснения закона изменения тяги во времени, большие потери в экономичности в результате неполноты горения и низкая скорость горения [11, 12].

При запуске ГРД, когда в камеру сгорания впрыскивается окислитель [13], на поверхности контакта с твердым горючим начинается экзотермическая реакция, в результате чего твердое горючее испаряется, возгоняется или разлагается с образованием газов, а жидкий окислитель испаряется, и над поверхностью твердого заряда начинается горение. В результате реакций в зоне контакта и между отдельными капельками происходит интенсивное повышение температуры поверхности заряда и газообразование.

Процесс воспламенения зависит от времени контакта капли окислителя с твердой поверхностью горючего $t_{\text{к}}$ и времени химической реакции, задержки воспламенения τ . Если $\tau \ll t_{\text{к}}$ (например, для ClF_3 и аминокислотного горючего), то при контакте капля мгновенно реагирует. Для химически менее активных топлив $t_{\text{к}} \ll \tau$, интенсивное смачивание твердой поверхности резко замедляет воспламенение. В любом случае, однако, для процесса воспламенения систем жидкость—твердотопливный заряд реакции на поверхности играют большую роль, чем в газовом объеме. Пламя появляется в зоне наиболее активного химического взаимодействия, обычно в удаленной от головки части камеры, а затем распространяется к соплу и головке по всей поверхности порохового заряда [14].

В случае газообразного окислителя и твердого горючего механизм взаимодействия иной, но реакции на поверхности контакта также играют главную роль в процессе воспламенения. Задержка воспламенения сильно зависит от количества активных центров в зоне контакта и, следовательно, от давления в камере сгорания. В связи с этим в случае газообразного окислителя задержка воспламенения обычно больше, но повышение давления в камере более резкое, чем для жидкого окислителя [15, 16].

Для аналитического описания модели воспламенения в работе [15] предполагается, что все выделяющееся в результате реакций тепло идет на

испарение и прогрев газовой смеси. Система уравнений, описывающая процесс запуска, может быть решена упрощенным методом в предположении переменной величины задержки адиабатического воспламенения. Характер выхода двигателя на режим зависит от времени пребывания газов в камере, постоянной времени, характеризующей градиент нарастания давления и являющейся функцией реакций на контактной поверхности, отношения площадей поверхности, участвующей в реакции, и полной поверхности заряда, а также времени распространения пламени.

При запуске ГРД мало вероятно появление пиков давления в камере сгорания, что существенно отличает их от запуска ЖРД и РДТТ.

Процесс горения представляет собой одну из наиболее сложных проблем ГРД и является предметом исследования ряда работ [3, 6, 10, 13—17]. После воспламенения жидкий окислитель не нуждается в непосредственном контакте с поверхностью заряда. Поэтому впрыск должен осуществляться таким образом, чтобы распыленный и испаренный окислитель мог эффективно перемешиваться в зоне горения. Зона горения представляет собой относительно узкую часть пограничного слоя S с максимальной температурой, она расположена приблизительно на расстоянии $0,1S$ от поверхности твердого заряда. Переход от ламинарного к турбулентному течению в пограничном слое происходит уже вблизи форсуночной головки; по длине камеры пограничный слой утолщается и размывается.

Тепло, выделяющееся в зоне горения, путем конвекции и излучения передается к поверхности твердого горючего и массе поступающего жидкого окислителя. Получившиеся в результате нагрева продукты испарения и разложения топлива вступают в химическое взаимодействие и, в свою очередь, поддерживают горение.

Скорость выгорания v возрастает с увеличением выделения тепла в зоне горения и уменьшением количества энергии, необходимого для испарения и разложения компонентов топлива. Для простых твердых горючих скорость горения слабо зависит от температуры и давления в камере сгорания. Перспективными с точки зрения повышения скорости выгорания и эффективности ГРД в целом являются металлизированные горючие сложного состава, кинетика горения которых сильно зависит от давления [11, 14].

Для исследования скорости выгорания и других характеристик ГРД проводились эксперименты на двигателе с использованием дымящей азотной кислоты и твердых горючих, обеспечивающих самовоспламенение [13]. При номинальном давлении в камере, равном $29,4 \text{ атм}$, тяга двигателя составляла 1700 кг , дросселирование до p_k осуществлялось путем уменьшения расхода жидкого окислителя. При использовании для впрыска окислителя центробежных форсунок скорость выгорания была значительно выше вблизи головки; в случае впрыска через струйные форсунки со сталкивающимися струями наблюдалось более равномерное выгорание твердотопливного заряда по всей длине. Так как соотношение компонентов топлива в поперечном сечении газового канала переменное (вблизи поверхности заряда имеется избыток горючего, а в центре канала — избыток окислителя), для повышения эффективности сгорания за твердотопливным зарядом устанавливался перфорированный диск. Благодаря искусственной турбулизации потока за диском происходило дополнительное перемешивание и догорание газов, что увеличивало полноту сгорания топлива на 10—15%.

При p_k , равном $29,4 \text{ атм}$, показатель степени β в уравнении (3) равнялся 0,8. В связи с этим в процессе опыта расход горючего уменьшался;

первым результатом этого явилось уменьшение суммарного расхода и снижение давления в камере. Расход окислителя увеличивался при постоянном давлении подачи окислителя, и соотношение компонентов топлива изменялось. На рис. 28 приведены зависимости давления в камере сгорания от времени опыта для нормального и форсированного режимов. Различие можно объяснить тем, что при длинном заряде двигатель начинает работать при соотношении компонентов ниже стехиометрического, а с уменьшением расхода горючего в процессе опыта соотношение компонентов топлива приближается к оптимальному, что частично компенсирует уменьшение давления в камере вследствие уменьшения секундного расхода.

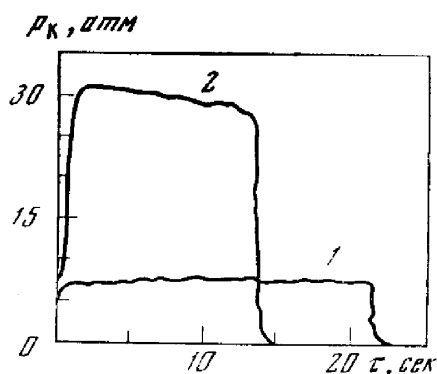


Рис. 28. Горение в камере гибридного двигателя при нормальном (1) и форсированном (2) режимах

В экспериментах фирмы «Локхид» с использованием в качестве окислителя смеси F_2 и O_2 скорость выгорания исследовалась в широком диапазоне изменения секундных расходов и p_k [17]. Увеличение количества фтора в окислителе приводило к увеличению скорости выгорания. В области малых секундных расходов скорость выгорания возрастает с расходом, но не зависит от давления в камере сгорания; при больших секундных расходах скорость выгорания почти не зависит от расхода и заметно возрастает с повышением давления. Аналогичная зависимость скорости выгорания от p_k получена и для других топлив.

Одной из серьезных проблем ГРД является значительное снижение удельного импульса при дросселировании двигателя, поскольку уменьшение тяги достигается уменьшением расхода жидкого компонента топлива. Более высокой экономичности двигателя можно достичь двухзонным впрыском окислителя — в начале и в конце камеры сгорания, однако наиболее перспективным считается использование порохов сложного состава, скорость горения которых уменьшается со снижением p_k .

Одним из возможных путей повышения эффективности гибридных топлив является использование водорода в качестве третьего компонента [13, 14].

Расчеты показывают, что при использовании легких элементов (Be, Li, B, Al) в составе твердого горючего optimum удельного импульса получается, если содержание водорода составляет 10% от суммарного расхода в случае окислителя N_2O_4 и 15–18% — для азотной кислоты. Температура в камере сгорания при этом не превышает $2500^\circ K$, что значительно облегчает условия охлаждения сопла.

Выигрыш в удельном импульсе тяги в случае высококипящих окислителей HNO_3 и N_2O_4 по сравнению с обычными гибридными топливами составляет 55–65 сек, а для криогенных топлив (например, $BeH_2-H_2-O_2$) — 100 сек, что превосходит характеристики лучших жидких топлив. Эти работы [13] проводились на двигателе тягой от 100 до 200 кг. В качестве компонентов топлива использовались HNO_3 , газообразный водород и органические твердые горючие, содержащие только элементы C, N, H.

Вытеснение азотной кислоты из бака производилось азотом, а газообразный водород подавался из газобаллонной батареи. Расход водорода

определялся при помощи звукового сопла Вентури измерением перед соплом давления и температуры газа. Подача водорода в камеру сгорания производилась через торцовое кольцо диаметром 50 мм с двумя рядами отверстий с небольшой скоростью для улучшения смешения. Сначала двигатель выходил на режим и работал на двух основных компонентах топлива, а потом в камеру подавался водород. В процессе опыта измерялись и регистрировались расход топлива и давление в камере сгорания.

Для получения различных значений коэффициента избытка окислителя использовались твердотопливные заряды длиной от 30 до 90 мм с малой, средней и большой скоростями горения. На величину удельной тяги оказывало также влияние количество впрыскиваемого водорода в смеси. Экономичность двигателя оценивалась по характеристической скорости c^* . Во всех опытах при впрыске водорода наблюдалось значительное улучшение работы двигателя. При работе на основных компонентах топлива давление в камере сгорания составляет 21 атм; имели место низкочастотные колебания давления. После подачи водорода горение стабилизировалось, а p_K возрастало до 30,8 атм.

Использование водорода или другого горючего с низким молекулярным весом в качестве дополнительного компонента топлива, кроме значительного повышения экономичности и стабильности работы ГРД, позволяет изменять тягу двигателя в широких пределах и программу его работы. По-видимому, ГРД могут конкурировать с обычными двигателями твердого топлива, если будут работать на высокоэффективных компонентах, которые в обычных условиях несовместимы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Фриденсон. Основы ракетной техники. М., Военное изд-во, 1973.
2. Л. Г. Головкин. Гибридные ракетные двигатели. М., Военное изд-во, 1976.
3. M. Dekker. Chemical rockets and flame and explosives technology. New York — London, Pergamon Press, 1969.
4. Я. М. Паушкин. Химия реактивных топлив. М., Изд-во АН СССР, 1962.
5. Missiles and Rockets, 11, 14 (1962).
6. 9th Sympos. Combustion (New York, 1962). New York — London, Acad. Press, 1963, p. 372.
7. Missiles and Rockets, 15, 31 (1964).
8. Space and Aeronautics, 41, 108 (1964).
9. VDI Z., 107, 58 (1965).
10. Missiles and Rockets, 16, 21 (1965).
11. Recherche aerospaciale, N 104, 33 (1965).
12. Missiles and Rockets, N 45, 5 (1965).
13. Ракетная техника и космонавтика, 1, 182 (1963).
14. J. Spacecraft and Rockets, 2, 452 (1965).
15. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.
16. Космонавтика (Малая энциклопедия). Под ред. В. П. Глушко. М., «Советская энциклопедия», 1970.
17. В. Н. Зрелов, Е. П. Серегин. Жидкие ракетные топлива. М., «Химия», 1975.

Глава V

ГЕЛЕОБРАЗНЫЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Под гелеобразными топливами для ракетных двигателей подразумевают топлива для ЖРД раздельной подачи или однокомпонентные топлива, загущенные специальными добавками до состояния консистентных жидкостей или упругих гелей.

Загущению может подвергаться один из компонентов топлива, чаще всего — гидразин или углеводородные горючие, реже — окислители. Они отличаются от ньютоновских жидкостей тем, что имеют свои законы течения. Для них характерно предельное напряжение сдвига, когда начинается свободное течение. Чаще всего загущение осуществляется солями высокомолекулярных кислот или высокомолекулярными соединениями, реже — твердыми высокодисперсными веществами, высокомолекулярными соединениями.

В загущенных горючих диспергируются в виде мелких частичек металлы и удерживаются во взвешенном состоянии благодаря высокой вязкости этих систем. При подаче давления инертного газа в бак горючее начинает свободно течь, и с частицами металла оно попадает в камеру сгорания, где происходит реакция с окислителем. В горючее вещество вводится металл. Таким образом, в ряде случаев можно повысить удельный импульс топлива для ЖРД [1].

К гелеобразным системам топлив можно отнести $N_2H_4-Be-O_2$, $N_2H_4-Li-F_2$. В этих случаях добавка металла в загущенное горючее повышает удельный импульс [2]; окислитель подается в камеру сгорания самостоятельно. Металл иногда целесообразно вводить в загущенный окислитель, например: $C(NO_2)_4-Al$, CH_3NO_2-Al, Be , $C_nF_{2n}-Mg, Al$ (фторуглероды являются окислителями для металлов). В этом случае можно иметь однокомпонентное топливо. В некоторых случаях для повышения прочности гелеобразные топлива армируются проволоочной сеткой или сотовыми конструкциями из алюминия, магния или бериллия, которые одновременно и являются горючими компонентами. Армированные гелеобразные топлива сгорают с торца или центрального канала заряда.

Стремление разработать гелеобразные топлива связано с тенденцией получить топливо с большим удельным импульсом, чем современные криогенные топлива водород — кислород, и более мощные, чем топлива длительного хранения для ЖРД, а также твердые топлива.

При сочетании жидкого водорода с бериллием и кислородом можно получить больший удельный импульс, чем на топливе водород—кислород. В связи с этим ставится задача о желатинизации жидкого водорода, в котором можно было бы взвесить частицы бериллия [1—4].

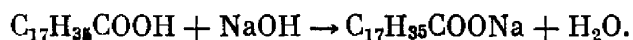
2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ СУСПЕНЗИЙ С ДОБАВКАМИ ВЕЩЕСТВ ВЫСОКОЙ ТЕПЛОТВОРНОЙ СПОСОБНОСТИ

Одним из методов получения гелеобразных топлив с высокой теплотворной способностью может быть создание суспензий частиц алюминия, бора, лития, бериллия и других веществ в нефтепродуктах. Другим путем получения дисперсий металлов может быть создание коллоидных растворов. При получении коллоидных растворов в углеводородной среде должны быть диспергированы твердые частицы с размером $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ см. В этом случае диспергированное вещество и дисперсионная среда составляют коллоидную систему как единое целое. Однако получение таких коллоидных растворов высокой концентрации является трудной задачей, поэтому проще получение суспензий порошкообразных металлов в углеводородах; предотвращение оседаний порошков достигается повышением вязкости среды. В этом случае сравнительно грубодисперсные частицы твердых веществ с размерами 0,05—0,01 мм (порошок алюминия) или 0,0005—0,020 мм (пудра алюминия, бериллия) не являются непосредственно частью коллоидной системы, а представляют наполнители коллоидного раствора [5].

Для повышения вязкости среды в углеводородах растворяют высокомолекулярные вещества или соли жирных и других органических кислот, которые образуют коллоидные системы (студни) с высокой вязкостью.

Для стабилизации суспензий предложено растворение в нефтепродуктах синтетического каучука, а также полиизобутилена с мол. весом 20000—40000. Растворение высокомолекулярных веществ в небольших количествах (2—5%) требует длительного нагревания и хорошего перемешивания. При этом получают вязкие растворы, в которых удерживаются твердые порошки в течение нескольких часов или суток.

Отвержденный керосин получается следующим образом. В керосине при нагревании растворяется 2—3% стеарина, представляющего смесь стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$ и пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$ или соответствующих синтетических жирных кислот; при 75—80° С и энергичном перемешивании в этот раствор прибавляют эквивалентное кислоте количество едкого натра в спиртовом растворе. При этом происходит образование стеарата натрия [5]:



При температуре 75—80° С стеарат натрия в керосине или бензине образует истинный раствор. Однако при охлаждении до 50—60° С раствор переходит в состояние коллоидного раствора с образованием золя, а затем геля, и вся система превращается в полутвердую нетекучую массу, характерную для студня. Загущенные нефтепродукты устойчивы при хранении, они нетекучи под действием силы тяжести, но при перепаде давления могут перемещаться по трубопроводам. При перемешивании или растирании загущенного горючего однородная структура разрушается, но потом вновь до некоторой степени может восстановиться.

Мыльные гели в углеводородах могут быть также получены растворением твердых мыл (солей высокомолекулярных органических кислот) в углеводородах при нагревании или даже при обычной температуре.

Характер загущения солями многовалентных металлов, например алюминия, иной, чем солями натрия. Алюминиевые мыла образуют в уг-

углеводородах вязкие, липкие и текучие системы с хорошо восстанавливаемой первоначальной структурой, а натриевые мыла образуют в углеводородах студни, структура которых легко разрушается в момент перекачки топлива.

В США загущенное горючее на основе бензина получило название «напалм». Для получения напалма в бензине растворяется от 4 до 11 % загущенного порошка, который представляет собой смесь алюминиевых солей олеиновой, нафтеновой кислот и кислот, входящих в состав кокосового масла [6—9]. Алюминиевые соли органических кислот получают по обменной реакции между натриевыми солями кислот и сернокислым алюминием. Отличительными свойствами напалма являются его значительная вязкость и липкость, что делает его подходящим для огнеметания и снаряжения зажигательных боеприпасов.

Для повышения эффективности (температуры горения) загущенных горючих как зажигательного средства в них иногда вводится 50—60 % магнезиевого порошка, который не осаждается благодаря высокой вязкости среды [10, 11].

При создании стабильных суспензий нужно избегать осаждения диспергированных частиц. Скорость осажденных твердых частиц с радиусом r и плотностью ρ в среде с плотностью d и вязкостью η выражается уравнением в соответствии с законом Стокса в следующем виде:

$$v = \frac{2}{9}gr^2(d - \rho)/\eta.$$

Закон Стокса справедлив для частиц правильной шарообразной формы и для среды, имеющей истинную вязкость в отличие от структурной вязкости, меняющей свое значение в зависимости от прикладываемой силы, которая встречается у коллоидных систем. В реальных суспензиях содержатся частицы, отличающиеся по форме от шарообразных. Однако закон Стокса может быть использован с известным допущением для характеристики устойчивости реальных суспензий металлов в загущенных нефтепродуктах [5].

Из уравнения Стокса следует, что скорость оседания частиц может быть уменьшена и, следовательно, увеличена стабильность суспензий за счет следующих факторов:

- 1) повышения вязкости среды, в которой диспергированы твердые частицы;
- 2) уменьшения частиц диспергированного вещества;
- 3) повышения плотности среды;
- 4) при непосредственном измельчении диспергируемого вещества в жидкой среде улучшить диспергирование возможно введением в среду поверхностно-активных веществ.

При загущении нефтяных горючих для создания нужной вязкости среды происходит образование коллоидной системы. Загущение производится растворением углеводородных высокомолекулярных веществ или солей высокомолекулярных жирных кислот с образованием коллоидных систем, называемых в зависимости от их характера золями или гелями. Эти системы в отличие от истинных растворов характеризуются структурированием системы в результате взаимодействия растворенных сольватированных частиц (макромолекул) между собой (благодаря их высокому молекулярному весу) с образованием сеток или ячеек, в которые включен растворитель. Благодаря этому резко повышается вязкость раствора по

сравнению с исходным растворителем. Такие растворы в углеводородах называются лиофильными золями.

Вязкость лиофильных зольей зависит от концентрации дисперсной фазы (растворенного вещества) и температуры. При больших концентрациях растворенного вещества начинает проявляться все более и более значительно взаимодействие между макромолекулами, и вязкость резко повышается. С изменением температуры меняется эффективная длина макромолекул, изменяется степень их сольватации растворителем, что приводит к резкому изменению вязкости с температурой.

При повышении концентрации дисперсной фазы или при снижении температуры может произойти желатинирование системы. Желатинированием называется процесс, приводящий к образованию студня или геля из золя. При желатинировании исчезают микроскопические разделения, и вся масса золя застывает в гомогенный студень, имеющий характер полутвердого тела, так как исчезает текучесть, характерная для жидких тел. В то же время золь даже при высокой вязкости сохраняет текучесть.

Процесс желатинирования состоит в соединении под действием сил притяжения отдельных коллоидных частиц в рыхло построенные агрегаты. Эти агрегаты образуют сетки, в ячейках которых находится дисперсионная среда.

Твердость образовавшегося студня тем больше, чем выше концентрация исходного раствора. Также существует определенная температура, при которой происходит переход студня в золь, принимаемая за температуру его плавления.

Студень может быть переведен в состояние золя размешиванием или другими механическими воздействиями. Это называется тиксотропным разрушением студня. В состоянии покоя такой золь вновь желатинизируется. Образование тиксотропного геля может быть объяснено возникновением взаимной связи частиц, образующих элементы структуры студня, которая легко разрушается при механическом воздействии. В результате этого студни не текут и не перемещаются под действием силы тяжести, и диспергированные в них частицы не смешиваются и не осаждаются. Однако под действием внешнего усилия, при перепаде давления, такие студни становятся текучими, так как переходят в состояние зольей.

При применении загущенных горючих, содержащих наполнители, важным вопросом является их текучесть, которая по возможности должна меньше отличаться от исходного растворителя. Высокая вязкость может препятствовать перекачиванию и распылению такого горючего при сжигании. С другой стороны, при низкой вязкости может происходить выпадение диспергированных порошков.

Вязкость характеризуется силой сопротивления тела относительному сдвигу их параллельных слоев площадью $1 \text{ см}^2/\text{сек}$. Вязкость для идеальных жидкостей не зависит от прилагаемого давления, длины и радиуса капилляра вискозиметра. Однако вязкость коллоидных систем — зольей — зависит от прилагаемой силы, под влиянием которой происходит деформация золя и истечение, так как агрегаты макромолекул коллоидной системы, их размеры и сами макромолекулы чувствительны к внешним механическим воздействиям и под влиянием механического воздействия разрушаются, а следовательно, и меняют вязкость.

В состоянии покоя происходит соединение между собой макромолекул и образование больших агрегатов, которые вызывают повышение вязкости. При механическом размешивании и быстром перемещении системы

в потоке происходит разрушение, диспергирование таких слабосвязанных агрегатов, что приводит к снижению вязкости. Этот эффект изменения вязкости коллоидной системы при механическом воздействии называется структурной вязкостью. Для характеристики вязкости коллоидных систем применяют понятие относительной вязкости.

Структурная, или кажущаяся, вязкость зависит от прилагаемой силы, характеризующейся напряжением сдвига

$$f = pr/2l,$$

где f — напряжение сдвига; p — давление, при котором начинается течение коллоидной системы; r — радиус капилляра; l — длина капилляра, из которого происходит истечение.

Кажущаяся вязкость η при постоянных значениях r и l зависит от напряжения сдвига:

$$\lg \eta = a - b \lg f \quad \text{или} \quad \lg \eta = a - k \lg p.$$

Изменение вязкости у гелей, т. е. студней, в зависимости от прилагаемого давления еще больше, чем у золь. Это связано с тем, что при приложении малых усилий вязкость студня равна бесконечности, а при повышении перепада давления начинается течение и переход его из студня в золь с малой вязкостью. Таким образом, вязкость лиофильных углеводородных золь и студней зависит от перепада давления.

Прибавление к коллоидным системам порошков, например металлов, повышает их вязкость тем в большей мере, чем выше концентрация порошка и в особенности чем меньше размеры его частиц и, следовательно, больше удельная поверхность. Если эта закономерность приложима, то выпадение твердых частиц неизбежно, хотя процесс оседания может продолжаться значительное время. В этом случае загущенное горючее будет физически нестабильно. Однако течение структурированной коллоидной системы или оседание твердых частиц в этой системе может начаться при определенном напряжении сдвига. Как в том, так и в другом случае движение среды или частицы в среде может начаться при достижении предельного напряжения сдвига.

Если сила тяжести, которая действует на частицу, будет меньше соответствующего ей предельного напряжения сдвига для лиофильного золь в случае свободного падения частиц, то осаждение частицы совсем не будет происходить, так как значение вязкости при небольших нагрузках будет отвечать бесконечности.

Особенно велико напряжение сдвига у студней, которые имеют характер полутвердого тела и не перемещаются под действием силы тяжести, т. е. небольших нагрузок. В соответствии с этим не могут перемещаться диспергированные в среде студня порошкообразные частицы под действием силы тяжести. Однако напряжение сдвига у углеводородных студней ограничивается очень незначительными силами, которые только могут воспрепятствовать перемещению вещества под действием силы тяжести, т. е. расслоению суспензии. При приложении нагрузок, измеряемых десятками долями атмосферы, начинается течение системы и переход ее из студня в золь. В состоянии покоя золь может вновь превращаться в гель.

Для образования суспензий металлов в углеводородах могут применяться методы загущения нефтепродуктов, которые дают коллоидные системы, отвечающие по характеру вязким золь (загущение каучуком,

алюминиевыми мылами) или гелям-студням (загущение натриевыми мылами).

Топливные суспензии получают диспергированием тонких порошков алюминия, бериллия, магния или бора в авиационных и ракетных керосинах JP-3, J-4, JP-5 или RP-1 в количествах до 50—60%. Стабилизация этих порошков во взвешенном состоянии достигалась желатинирующими и поверхностно-активными добавками [5, 6].

К первым относятся мыла или высокомолекулярные соединения, ко вторым — спирты и кислоты. Количество металла, которое могло находиться в суспензии, и свойства последней определяются формой и размерами частиц, их распределением по размерам, составом углеводородной среды. Топливные суспензии не обладают свойствами ньютоновских жидкостей, т. е. скорость их течения не прямо пропорциональна действующей силе. Физические параметры суспензий определяются с помощью вискозиметров различных типов. Для определения зависимости скорости сдвига или вращения шпинделя вискозиметра от напряжения сдвига или движущей силы в широкой области скоростей сдвига использовался автоматический самозаписывающий вискозиметр.

На рисунке 29 приведены кривые, характеризующие различные типы потоков ньютоновской жидкости (1) и тиксотропных суспензий (2). Кривые вначале получались путем непрерывного увеличения напряжения сдвига (восходящая кривая), а затем — путем его непрерывного уменьшения (нисходящая кривая). Скорость сдвига веществ, обладающих ньютоновскими свойствами, изменяется линейно с изменением напряжения сдвига, а вязкость — пропорционально обратной величине наклона кривой 1. В случае тиксотропных материалов необходимо приложить некоторое усилие — напряжение сдвига, прежде чем скорость перемещения станет линейной функцией напряжения сдвига (кривая 2). Величина начального усилия определяется отрезком, образующимся от пересечения экстраполированного линейного участка с осью напряжения сдвига. Скорость сдвига тиксотропных систем возрастает нелинейно с напряжением сдвига. Если напряжение сдвига, требуемое для создания данной скорости сдвига, уменьшается по мере продолжительности его действия, то такой материал является тиксотропным. Малая кажущаяся вязкость и низкое значение начального напряжения сдвига суспензии облегчают перекачку ее насосами. В то же время большая вязкость, высокое напряжение начального сдвига и тиксотропность затрудняют выпадение взвешенных частиц в осадок.

Устойчивость к осаждению определялась по седиментации частиц суспензии в 50-миллиметровых градуированных цилиндрах при температуре 30° С. Степень осаждения выражалась коэффициентом, определяемым в виде отношения высоты седиментированного слоя к начальной высоте суспензии в цилиндре. Производились также наблюдения за процессом осаждения в больших контейнерах. Суспензии готовились диспергированием высокодисперсных порошков бора, алюминия, магния и др. в авиационном керосине с добавкой желатинирующей присадки — октоата алюминия, которая получается взаимодействием 2-этилгексановой кислоты с хлористым алюминием. Считается, что в ряде случаев ацетиленовая сажа, аэрогель кремния и ряд бентонитов могут заменить аэрогель кремния. Суспензии готовятся при обычной температуре следующим образом. Загущающие реагенты тщательно смешиваются с углеводородными горючими, и затем в эту среду вводятся металлы — магний, алюминий или

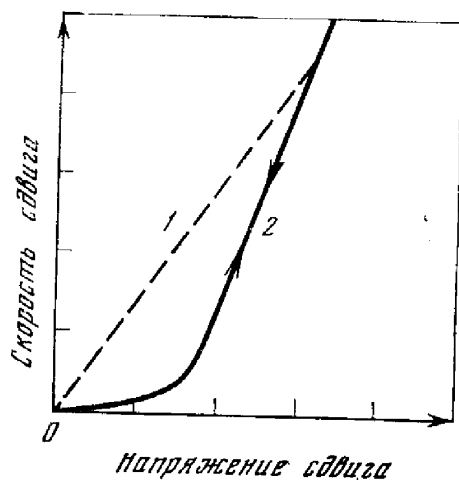


Рис. 29. Поведение идеальной (ньютоновской) жидкости (1) и тиксотропной системы (загущенного углеводорода) (2)

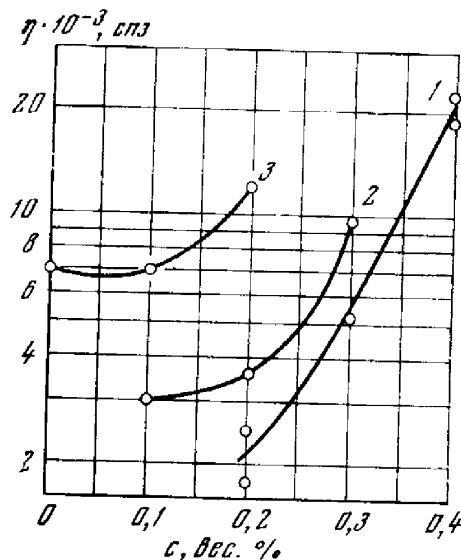


Рис. 30. Зависимость кажущейся вязкости η металлической суспензии магния в углеводородном горючем от концентрации поверхностно-активной присадки (октоат алюминия)

Содержание магния, вес. %: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30

порошок бора, гидриды металлов. Смешение ведется с помощью высокоскоростного смесителя. Для повышения текучести суспензии к ней добавляются поверхностно-активные присадки от 0,5 до 4,4% и желатинирующие присадки от 0,2 до 0,4%. Вязкость суспензии, содержащей 50—60% порошка бора, изменяется в пределах от 1,5 до 100 пПа. На рис. 30 приводится влияние концентрации присадок на кажущуюся вязкость суспензии порошка магния в авиационном керосине J-5.

При изготовлении магниевых суспензий работа проводилась с порошком магния с размерами частиц 13—24 мк, содержащим более 94% элементного магния, однако такие суспензии магния недостаточно хорошо сгорают. В связи с этим был разработан метод получения тонкодисперсных порошков магния, основанный на охлаждении паров магния (магний испаряется при 1090°С) парами керосина, и при этом одновременно получается суспензия пирофорного магния в углеводороде. В этом случае образуются частицы магния с размером порядка 0,2 мк.

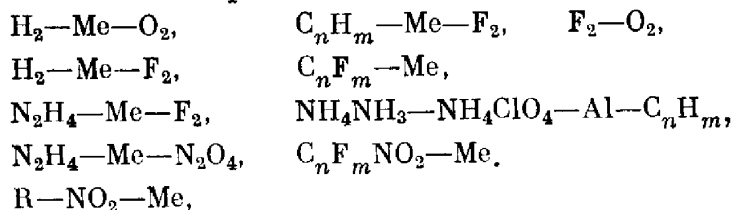
Суспензии, полученные распылением магния, дают системы высокой дисперсности со средним размером частиц 2 мк. При содержании магния 50—60% они имеют характер нетекучих паст. Чтобы получить из такой пасты жидкую суспензию, ее необходимо энергично взбалтывать с поверхностно-активными присадками, а затем пропускать через коллоидную дробилку.

При исследовании различных поверхностно-активных веществ оказалось, что наиболее подходящими соединениями являются те, которые содержат одновременно гидроксильную группу в сочетании со сложноэфирной или полиоксиэтиленовой группой. Предполагается, что эффективность этих присадок объясняется тем, что они обеспечивают максимальное взаимодействие между углеводородной средой и поверхностью диспергированного порошка. Опытные данные показывают, что суспензии,

содержащие 50 % магния со средним размером частиц 1,5 мк и 1 % поверхностно-активной присадки, являются достаточно жидкими. Таким же образом можно приготовить вполне приемлемые по текучести суспензии, содержащие 55—60 % магния. Суспензии данной рецептуры имеют тенденцию к расслаиванию после месячного хранения.

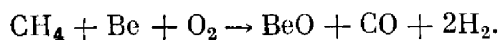
3. СОСТАВ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ

В качестве возможных рецептов гелеобразных топлив приводятся топливные системы различных типов [6, 9]:



В этих композициях фигурируют как криогенные топлива (храняемые при низких температурах, например $\text{H}_2-\text{Me}-\text{O}_2$), так и топлива, храняемые при обычных температурах. В случае криогенных гелеобразных топлив необходимо загущение жидкого водорода, что связано с необходимостью введения в жидкий водород бериллия для повышения удельного импульса.

Число рецептов гелеобразных топлив или гелеобразных горючих для ЖРД увеличивается. Помимо уже упомянутых металлизированных горючих, разрабатывается горючее на основе загущенной смеси жидкого и твердого водорода с бериллием, гелеобразного жидкого метана с бериллием. В этом случае с кислородом горение будет протекать по уравнению



Для загущения F_2O рассматривается диспергирование в этом жидком окислителе мелких кристалликов ClF_3 [12].

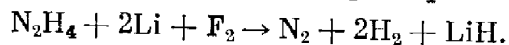
В качестве желатинирующих агентов жидкого водорода предложен аэрогель SiO_2 и сажа высокой удельной поверхности. Однако твердые неорганические добавки понижают эффективность топлива. В качестве других желатинирующих добавок для жидкого водорода предложены гидриды щелочных металлов, например LiBH_4 , NaBH_4 , $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$, LiAlH_4 , с размером частиц менее 50 мк. Эта задача несколько легче может быть решена применением шугообразного водорода (суспензия 50 % твердого водорода с 50 % жидкого) с добавкой загустителя (например, боргидрида металла) и бериллия [10, 12].

По сравнению с жидким водородом шугообразный водород имеет более высокую плотность и меньшие потери в условиях хранения (при 13,8° К и содержании 50 % твердого водорода плотность шугообразного водорода на 15,6 % выше, чем жидкого водорода при температуре кипения 20,3° К). Шугообразный водород отличается высоким теплопоглощением, поэтому потери на испарение значительно меньше, чем при хранении жидкого водорода; шугообразный водород обладает свойством суспензии, т. е. желатинирует всю систему жидкий водород—твердый водород.

Разработан способ получения суспензии твердого водорода в жидком (шуги), основанный на замораживании и оттаивании. При замораживании в результате вакуумной откачки и испарении на поверхности образуется тонкий слой твердого водорода. При прекращении откачки поверхностный слой твердого водорода разрушается, и частицы опускаются в жидкий

водород, диспергируются, образуя рыхлую массу, часть водорода при этом расплавляется [3].

Чередующимися циклами замораживания и диспергирования твердого водорода в жидком образуется шугообразный водород. Эта форма шугообразного водорода более пригодна для диспергирования в ней суспензий металлов. Другой вид гелеобразного топлива, которое более реально, — это топливо гелеобразного гидразина с металлами и различными окислителями [9, 11—14], например

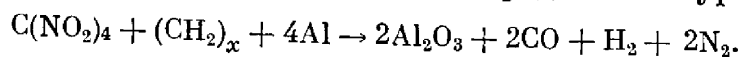


Исследования, проведенные на гидразине, показали, что при ускорении ракеты 3—6 g не наблюдается выделения металлов из гидразина, однако повышение температуры горючего до 45—60° С может вызвать разжижение геля и выпадение металла. Поэтому необходим строгий контроль тиксотропных топлив для поддержания необходимой степени вязкости и возможных химических превращений [1, 14].

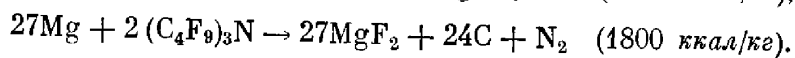
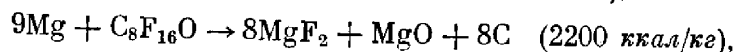
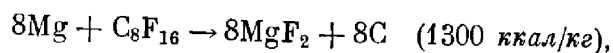
При применении фтора с тиксотропными топливами следует учесть необходимость охлаждения двигателя, так как температура горения может достигать более 4000—4400° С.

Для желатинизации гидразина предложено применять и сложные эфиры полиэтиленгликоля и жирных кислот со средним молекулярным весом 200—600. Встречаются сообщения о гелеобразном топливе на основе метилгидразина [9, 12].

В качестве другой группы опытных гелеобразных топлив предлагаются загущенные нитропарафины с металлами, загущенные нитрокрахмалом или другими веществами [8]. В США предлагается ракетное топливо, состоящее из 50—90% нитрометана с металлом, загущенное десятью или большим процентом нитроцеллюлозы. Рекомендуются и другие нитроалканы, содержащие от 1 до 4 атомов углерода с металлами, загущенные полимером с добавками тетранитрометана [9]. Процесс сгорания такого топлива с алюминием может быть представлен уравнением



В качестве окислителей для гелеобразных топлив предложены полифторпроизводные углерода, где фтор, связанный с углеродом, может рассматриваться как окислитель по отношению к металлам [10]. Иногда 20—40% металла с размером частиц 1—300 мк диспергируют в жидких фторуглеродах. Для этих целей предложены перфторбутиламин, циклический перфторэфир, перфтордиметилциклогексан и другие жидкие и олигомерные фторсоединения. В качестве примера приводятся следующие возможные реакции горения фторсоединений с металлами, содержащимися в гелеобразном топливе [5]:



В качестве гелеобразных топлив предлагаются дисперсии и растворы некоторых полимеров в концентрированной азотной кислоте, например полиэтилена, полиметилметакрилата и др. Такие системы возможны для тех полимеров, которые химически не взаимодействуют с азотной кислотой при 20—50° С.

Известны тиксотропные топлива, где в качестве окислителя предлагается перхлорат аммония, диспергированный в жидких загущенных полимерах горючих, например [14] (%): NH_4ClO_4 70, углеводородное горючее 23—24, каучук 1,2; NH_4ClO_4 74,2, ракетный керосин 24,8, хромат меди 1; NH_4ClO_4 49, NH_4NO_3 21, бутилоксалат 28,8, поливинилхлорид 1,2; NH_4ClO_4 74%, дибутилсебацат 24, поливинилхлорид 1; окислитель 65—80, углеводороды 20—35. В некоторых случаях с перхлоратами рекомендуются фторуглероды: нафтенат аммония 8—10, $\text{C}_{12}\text{F}_{26}$ 35,7, KClO_4 46,6, магний 17,7%.

В течение 60-х годов в США разрабатывались гелеобразные армированные ракетные топлива [14]. Уже в 1963 г. появились сообщения об использовании для армирования гелеобразных топлив текстильной (штапельной) крошки, измельченных металлических нитей или чешуек, проволоки, сеток, фольги, металлической губки и органического или металлического каркаса ячеистой (сотовой) структуры.

Успешная разработка РДТТ стимулировала дальнейшее изучение сотовых оболочек для зарядов ТРТ, в которые можно вводить высокоэнергетические жидкости, отвержденные до вязко-эластического состояния. Первые опыты по созданию таких зарядов были начаты в 1959 г. [2].

Заряды конструируются в виде системы сотовых ячеек со стенками из металлической фольги. Оболочка сот из алюминия, магния может армировать заряд и в некоторых случаях способствовать общему повышению скорости горения.

Несовместимые компоненты топлив предполагалось изолировать стенками ячеек, образуя в общем заряд, способный гореть с торца. Смешение и горение компонентов топлива происходит по мере выгорания стенок ячеек. Можно конструировать сотовые ячейки таким образом, чтобы фронт пламени распространялся под прямым углом по отношению к ячейке.

В опытных запусках применялись РДТТ с зарядами диаметром 5 и 12,5 см с алюминиевыми сотовыми оболочками толщиной до 0,12 мм и диаметром ячеек до 6 мм. Ячейки наполняли загущенной высокоэнергетической жидкостью. Полученный заряд был связан с корпусом и соплом, образуя систему РДТТ. Полнота сгорания зарядов была порядка 87—90% [10, 12]. Предварительные опыты показали, что в сотовой оболочке топливо может сохраняться долгое время без изменения консистенции, благодаря чему обеспечивается стабильный режим послойного выгорания, типичный для зарядов с сотовой структурой. Испытывались заряды с различной консистенцией топлива. В первых опытах отдельные сотовые ячейки наполняли высокоэнергетическим топливом и вулканизировали его до каучукообразного состояния. Такое топливо обладало тенденцией к усадке и могло разрушить ячейки вследствие объемных изменений и плохой адгезии к стенкам. Для устранения этих недостатков в США перешли на метод частичной вулканизации до состояния твердого, но достаточно пластичного геля, хорошо прилипающего к стенкам ячейки. Объемные изменения такого геля были возможны лишь в такой мере, в какой было возможно его течение в направлении оси ячейки. Благодаря этому топливо все время оставалось в контакте со стенками ячейки и создавалось достаточно стойкое препятствие против проскакивания пламени внутрь заряда.

Поскольку в заряде тепло передается в основном только вдоль стенок ячеек, выгорание топлива, примыкающего к ним, идет быстрее, чем выгорание топлива, удаленного от стенок; это приводит к образованию пирамидообразного тела в каждой ячейке и в результате — к увеличению по-

верхности и повышению скорости горения. Такое повышение скорости можно регулировать путем подбора материала оболочки (металл, пластмасса) и ее толщины. Общий вес оболочки составляет не более 3% от веса РДТТ, и вносимая ею дополнительная теплота сгорания невелика.

В зарядах описанного типа сочетаются преимущества высокоэнергетических зарядов ЖРТ с прочностью ТРТ, достаточной для преодоления перегрузок пускового периода. Хотя метод изготовления сотовых зарядов сложен и труден, связанные с созданием таких зарядов, могут превзойти их преимущества, система сотовых зарядов может оказаться перспективной, так как с ними достигается возможность хранения высокоэнергетических компонентов (окислителя и горючего) в ячейках одного заряда и регулирование в широких пределах скорости горения заряда; при этом можно использовать жидкие, полужидкие и твердые компоненты с хорошими энергетическими характеристиками, независимо от их структуры и прочности характеристик. Однако при реализации на практике гелеобразных армированных топлив возникают значительные трудности по заполнению сот (возможна последующая утечка РТ через стенки ячеек), по креплению сотовой оболочки к корпусу двигателя и по обеспечению стабильного режима выгорания заряда как системы с высокоанизотропными характеристиками горения.

В ряде запусков РДТТ такого типа использовались смесевые двухосновные топлива. В опытах, имевших целью проверку взаимной изоляции компонентов, проводилось заполнение гелеобразным горючим одних ячеек и окислительным компонентом — других, соседних с первыми; подтверждалась надежность разделения компонентов стенками сотовых ячеек. Опыты по подбору оптимальной конфигурации армирующих конструкций и оптимальной вязкости РТ показали, что можно в известных пределах варьировать эти параметры при использовании как полностью отвержденных, так и полужидких (гелеобразных) компонентов ракетного топлива [12].

В двух опытных системах ячейки тороидной формы, наполненные горючим, были заключены между ячейками с окислителем, причем в одной из систем тороидные ячейки были параллельны оси заряда, а в другой — перпендикулярны к ней, т. е. размещались в заряде в радиальных направлениях. Горение армированных топлив показало почти полное выгорание сотовой оболочки. Остаток после горения составлял 0,5% от начального веса топлива.

В качестве материала для изготовления стенок сотовых ячеек испытаны алюминий, покрытый полиэтиленом, алюминий без покрытия, магний и нержавеющая сталь. Введена теоретическая формула, позволяющая с достаточной точностью определять эффективные модули сдвига типичных сотовых конструкций [13].

В литературе приводятся сообщения [13, 14] о разработке ТРТ с таблетированными или гранулированными окислителями и о топливах на основе так называемых пластизолей и паст. Так, в ходе изучения новых методов создания зарядов на основе высокоэнергетических ТРТ предполагается возможность использования высокоактивных окислителей при условии их таблетирования [13]. В этом случае таблетки окислителя располагают слоями в оболочке РДТТ; затем их заливают горючим в виде шламообразной массы. Сообщалось о ТРТ в гранулах, покрытых металлом. По другому варианту тефлоновые шарики диаметром 4,8—9,5 мм, заполненные окислителем, помещаются в корпус двигателя и заливаются сус-

пензированным горючим, которое просачивается вниз, заполняя пространство между шариками. Через некоторое время топливо отверждается до пластичного состояния [12].

Описан способ производства топливных зарядов из жидкого пластизоля, состоящего из сферических непористых частичек органического полимера и тонко измельченного окислителя, диспергированного в высококипящей жидкости, которая представляет собой пластификатор, растворяющий при нагревании полимер и не растворяющий окислитель. Окислитель берут в количестве, которое обеспечивает активное горение полимера в удлиненном цилиндрическом корпусе. Пластизоль нагревают до растворения полимера в пластификаторе и получения пластифицированной полимерной массы, в которой равномерно диспергируют окислитель. При перемещении пластизоля в цилиндрическом корпусе происходит разогревание его вследствие трения массы о стенки. При выдавливании шнеком образуется горячая термопластическая масса, из которой после охлаждения получается твердый гель [14].

На основании рассмотренного выше материала можно заключить, что разработке гелеобразных и армированных гелеобразных топлив за рубежом уделяется значительное внимание. Пока еще ничего не известно о ракетах на таком топливе. Применение гелеобразных топлив позволяет увеличить энергетику РТ или значительно упростить и удешевить технологию их изготовления (в некоторых случаях возможно сочетание обеих этих характеристик).

Все рассмотренные гелеобразные топлива по способам применения можно разбить на следующие группы [3, 5, 12, 14].

1. Гелеобразные горючие для ЖРД, подаваемые в двигатель насосом или под давлением через форсунки с одновременной подачей из другого бака соответствующего окислителя. В основном они являются суспензиями металлов в жидком загущенном горючем. Такие топлива обладают обычно высоким импульсом, приближаясь по удельному импульсу к криогенным топливам, но превосходят их по удельному весу [15].

2. Гелеобразные монотоплива, уже имеющие в своем составе окислитель для сжигания горючих компонентов и подаваемые в двигатель через форсунки особого типа. Этот вид топлив обладает меньшим импульсом, чем первый. Преимущество таких топлив заключается в более простой и дешевой конструкции двигателя для них. Эти виды топлив должны обладать тиксотропными свойствами, чтобы можно было перекачивать их по трубопроводам.

3. Гелеобразные топлива, горящие, как ТРТ. По имеющимся в литературе сведениям [4, 13], большинство таких топлив представляет собой суспензии или шламообразные взвеси металлов и твердых окислителей в загущенном горючем или (реже) взвеси твердых горючих в желатинированном окислителе. Применяя соответствующие жидкие или твердые окислители и горючие, можно создать топлива, горящие, как ТРТ, и обладающие основными их преимуществами, но значительно превосходящие их по энергетике. Технология производства таких топлив в большинстве случаев значительно проще технологии производства ТРТ.

4. Гелеобразные топлива для РДТТ, армированные специальной металлической или пластмассовой арматурой. Такие топлива обладают повышенной прочностью. Изучение их не вышло за стадию эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. and Engng News, 39, 70 (1963).
2. *Е. Б. Волков, Г. Ю. Мазинг, Ю. Н. Шишкин.* Ракетные двигатели на комбинированном топливе. М., «Машиностроение», 1973.
3. Flight Intern., 85, 107 (1964).
4. Space Aeronautics, 42, 86 (1964).
5. *Я. М. Паушкин.* Химия реактивных топлив. М., Изд-во АН СССР, 1962.
6. Missiles and Rockets, 16, 34 (1965).
7. Weltraumfahrt, 14, 132 (1963).
8. Missiles and Space, 11, 14 (1963).
9. *С. Сарнер.* Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.
10. *В. Н. Зрелов, Е. П. Серегин.* Жидкие ракетные топлива. М., «Химия», 1975.
11. *А. Ф. Шидловский.* Основы пиротехники. М., «Машиностроение», 1973.
12. *M. Dekker.* Chemical rockets and flame and explosives technology. New York — London, Pergamon Press, 1969.
13. Space Aeronautics, 43, 9 (1965).
14. *M. Dekker.* Polimers in space research. New York, Pergamon Press, 1970.
15. *Е. С. Фриденсон.* Основы ракетной техники. М., Военное изд-во, 1973.

Часть вторая

ОКИСЛИТЕЛИ ЖИДКИХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Окислителями для жидких ракетных топлив являются вещества, которые используются в качестве компонентов топлива и обеспечивают окисление горючего в камере ЖРД. Конструкция и энергетика ЖРД в значительной степени определяются характером окислителя при одном и том же составе горючего. Топлива, содержащие в качестве окислителя жидкий кислород с температурой кипения, равной -183°C , отличаются от топлив на основе азотной кислоты, которая кипит при $+86^{\circ}\text{C}$. Перекись водорода также значительно отличается по своим свойствам от двух первых окислителей. Одно из характерных свойств перекиси водорода — способность к каталитическому распаду, который протекает в присутствии катализаторов с очень большой скоростью и с выделением значительного количества тепла. Известны окислители, которые еще более значительно отличаются по своим свойствам от первых трех, как, например, фтор и окислители на основе соединений фтора.

Различие в свойствах окислителей сказывается на характере топлив. Топлива на основе жидкого кислорода, азотной кислоты и перекиси водорода весьма значительно отличаются по энергетическим и эксплуатационным характеристикам.

Окислителями для жидких ракетных топлив могут служить жидкий кислород, перекись водорода, азотная кислота с 15—20% окислов азота, четырехокись азота, тетранитрометан, фтор, его смеси с жидким кислородом, соединениями фтора с кислородом и азотом [1—3].

1. АЗОТНАЯ КИСЛОТА, ОКИСЛЫ АЗОТА, ТЕТРАНИТРОМЕТАН

Азотная кислота. В качестве окислителя ракетных топлив обычно применяется 98—99%-ная азотная кислота, в которой растворено 15—20% N_2O_4 для повышения ее стабильности. Самостоятельным окислителем является жидкий тетроксид N_2O_4 . Физико-химические свойства окислителей на основе азотной кислоты, окислов азота и тетранитрометана приводятся в табл. 38. 100%-ная азотная кислота неустойчива и довольно быстро разлагается при комнатной температуре по уравнениям



до 98—99%-ной азотной кислоты, после чего процесс разложения в значительной степени замедляется образовавшейся водой, однако полностью не прекращается. Так как при разложении азотной кислоты выделяется газообразный кислород, то в замкнутом объеме может развиваться весьма значительное давление, достигающее десятков атмосфер.

Изменение плотности азотной кислоты в зависимости от концентрации при 20°C и температура плавления приведены ниже [1, 2]:

c , %	96	97	98	99	100
ρ	1,4952	1,4974	1,5008	1,5059	1,5129
$t_{\text{пл}}$, $^{\circ}\text{C}$	—	—	$-42,3$	—	$-41,6$

Таблица 38

Свойства окислителей на основе соединений кислорода и азота [1—4]

Окислитель	Моля. вес	ρ	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$Q_{обр},$ ккал/моль	$H^*,$ ккал/кг
HNO_3	63,02	1,51 (20° C)	—41,6	86	41,40	1470
N_2O_4	92,02	1,45 (20° C)	—11,2	21,15	—3,08	1790
N_2O_5	108	1,63 (18° C)	—30	47	0,6	1830
N_2O_3	62	1,447 (2° C)	—102	4	20,0	—
NO	30	1,27 (ж.)	—164	—151	—21,5	1610
N_2O	44	1,23 (ж.—8° C)	—102,4	—89,5	—19,5	1310
$\text{C}(\text{NO}_2)_4$	196,04	1,64 (20° C)	13,8	126,0	—8,9	1760

* Теплопроизводительность с углеводородным горючим.

Упругость пара 98%-ной азотной кислоты при 20 и 40° C составляет соответственно 37 и 116,6 мм рт. ст. Теплоемкость 98%-ной азотной кислоты равна 0,475 ккал/моль·град. Теплота образования 100%-ной азотной кислоты 42,4; 97,5%-ной 48,9 ккал/моль.

В азотной кислоте хорошо растворяется четырехокись азота. При этом снижается температура затвердевания азотной кислоты. Так, 100%-ная азотная кислота имеет температуру затвердевания —42° C, при содержании в азотной кислоте 3,4% N_2O_4 температура затвердевания —58,5° C, а при содержании 15% N_2O_4 температура затвердевания смеси —70° C.

Практическое применение в качестве окислителя находит 98%-ная азотная кислота, в которой растворены окислы азота (табл. 39).

Таблица 39

Окислители на основе азотной кислоты [2]

Состав	Содержание (%) в сортах окислителя			
	азотная кислота		азотная кислота с окислами азота	
	I	IA	III	IIIA
HNO_3	97,4 (min)	96,6 (min)	82,4—85,5	81,6—84,9
N_2O_4	0,5 (max)	0,5 (max)	14±1	14±1
H_2O	2,0 (max)	2,0 (max)	1,5—2,5	1,5—2,5
Твердые вещества (в виде нитратов)	0,1 (max)	0,1 (max)	0,1 (max)	0,1 (max)
HF	—	0,7±0,1	—	0,7±0,1

Коррозия, которую вызывает концентрированная азотная кислота в жидкой фазе и в парах, имеет большое значение при выборе материала для изготовления ракетной аппаратуры. В табл. 40 и 41 приводятся данные по коррозионной активности концентрированной азотной кислоты. Азотная кислота в отношении обычной стали обладает сильными корродирующими свойствами. Устойчивы по отношению к концентрированной азотной кислоте только хромо-никелевые стали и высококремнистое же-

Т а б л и ц а 40
Коррозия металлов в азотной кислоте (мм/год)

Материал	Конц. HNO ₃ с добавками			Примечание
	6,5% N ₂ O ₄	16% N ₂ O ₄	12% H ₂ SO ₄	
Литое железо	12,7	10,1	—	Не устойчиво
Сталь	0,25	0,76	0,025	Относительно устойчива
Нержавеющая сталь	0,010	0,010	0,015	Вполне устойчива

Т а б л и ц а 41
Влияние температуры на коррозию нержавеющей стали концентрированной азотной кислотой *

t, °C	Величина коррозии, мм/год	t, °C	Величина коррозии, мм/год
27	0,010	97	7,620
54	0,178	110	12,700
80	5,080	120	30,500

* С добавкой 6,5% N₂O₄.

Т а б л и ц а 42
Влияние добавок серной и ортофосфорной кислот на коррозию низколегированной стали при воздействии концентрированной азотной кислотой с 16% четырехоксида азота [1—3]

Содержание добавки, %	Коррозия (мм/год) в присутствии добавок	
	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
0,0	0,279	0,279
1,0	0,051	0,030
2,0	0,025	0,102

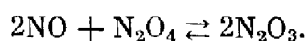
лезо. В результате коррозии, помимо разъедания металла, на дне емкости образуется обильный осадок минеральных солей.

Коррозия металлов азотной кислотой может быть снижена добавками серной, ортофосфорной (табл. 42), а также фтористоводородной кислот.

В США азотная кислота применяется в смеси с 10—25% окислов азота в системах противоздушных и тактических ракет. Концентрированная азотная кислота без добавок в ракетной технике не применяется. Это связано с тем, что азотная кислота при хранении в герметически закрытых баках ракеты медленно разлагается с выделением кислорода, который создает давление в несколько десятков атмосфер, что приводит к прорыву мембраны между баком и двигателем. Азотная кислота, содержащая 10—30% окислов азота, при хранении стабильна и не выделяет кислород, а также меньше корродирует алюминиевые баки.

Азотная кислота является окислителем с широкой промышленной базой, и производство ее в США за 10 лет возросло с 1,5 млн. *т* в 1961 г. до 10—11 млн. *т* в 1971 г.

Оксиды азота. Наряду с азотной кислотой в качестве компонента ракетных топлив может применяться N_2O_4 . Четырехокись азота в обычных условиях не является индивидуальным веществом, а представляет смесь двух равновесных форм: $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. Техническая четырехокись азота содержит не более 0,1% воды. Влажная четырехокись азота разъедает обычные виды стали. Сухая же N_2O_4 (или с влажностью менее 0,1%) практически на сталь не действует. Поэтому N_2O_4 хранят и перевозят в обычных стальных баллонах низкого давления. При 35° С упругость пара N_2O_4 составляет 2 атм [1, 3]. Четырехокись азота, как и другие окислы (NO и N_2O_3), ядовита. В промышленности четырехокись азота получается двухстадийным окислением аммиака. Окислы азота находятся в равновесной реакции [2]:



Эта система может также представлять интерес как окислитель для ракетных топлив. Трехокись азота N_2O_3 — нестойкое и легко разлагающееся при обычной температуре соединение. Однако под некоторым давлением в равновесной смеси с другими окислами азота (NO и N_2O_4) она оказывается достаточно устойчивой.

Тройная система $NO-N_2O_3-N_2O_4$, полученная растворением NO в N_2O_4 , имеет следующие температуры плавления в зависимости от содержания NO в N_2O_4 :

$c_{NO}, \%$	0	2,89	5,55	8,30	10,67	14,11	16,85	20,0
$t_{пл}, ^\circ C$	-11,3	-14,1	-17,06	-20,4	-23,51	-28,81	-33,61	-40,0

Упругость пара для 16,85%-ного раствора NO в N_2O_4 в зависимости от температуры может быть представлена уравнением

$$\lg p = 9,0347 - 1702/T \text{ (мм рт. ст.)}.$$

В справочных таблицах на окислители в США [2] указывается окислитель состава: 70% N_2O_4 и 30% NO . Этот окислитель дает удельный импульс примерно на 10 единиц выше, чем азотная кислота с тем же горючим.

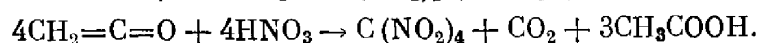
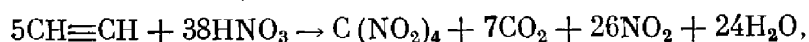
Тетранитрометан как окислитель известен несколько десятков лет и давно предлагается для получения взрывчатых смесей [1, 5]. Позже тетранитрометан в смеси с окислами азота был предложен в качестве ракетного окислителя. Температура плавления $C(NO_2)_4$ (14,2°) не позволяет применять его в чистом виде во всех эксплуатационных условиях. Он имеет высокую плотность, 1,643 при 20° С, температуру кипения 126° С и дает в паре с горючими топливо высокой теплопроизводительности (1760 ккал/кг). Тетранитрометан является слабо эндотермическим соединением, теплота образования его —8,96 ккал/моль [2, 4]. Теплота его разложения довольно значительна и составляет 102,9 ккал/г·моль, или 526 ккал/кг. Поэтому он обладает слабыми взрывчатыми свойствами.

Для того чтобы снизить температуру плавления окислителя, тетранитрометан предложено применять в смеси с окислами азота в соотношении 70% $C(NO_2)_4$ и 30% N_2O_4 [6]. Этот раствор имеет температуру затвердевания —30° С и практически взрывобезопасен.

Тетранитрометан можно получать следующими способами: 1) нитрованием тринитрометана азотной кислотой; 2) деструктивным нитрованием

ароматических углеводородов или их нитропроизводных азотной кислотой; 3) нитрованием уксусного ангидрида азотной кислотой; 4) нитрованием кетена азотной кислотой.

В период первой мировой войны получение тетранитрометана осуществлялось нитрованием уксусного ангидрида азотной кислотой; он имел ограниченное применение для получения жидких взрывчатых веществ. В настоящее время его получают нитрованием ацетилена или кетена концентрированной азотной кислотой. Суммарные реакции с ацетиленом и кетеном можно представить уравнениями [2—7]:



При нитровании кетен барботируется через слой азотной кислоты при хорошем охлаждении льдом. Нитрование ацетилена для получения тетранитрометана было изучено детально. Этот способ осуществлялся на опытных непрерывнодействующих установках [2, 5].

2. ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА

Перекись водорода (90—98 %) за рубежом применяется как однокомпонентное топливо в стартовых авиационных двигателях, главным образом как вспомогательное топливо, приводящее в действие турбонасосные установки ЖРД, и в некоторых случаях — как окислитель ракетных топлив [1—3, 8].

Физико-химические свойства перекиси водорода различных концентраций приводятся в табл. 43.

Таблица 43
Свойства перекиси водорода [1, 2, 6]

Свойство	Концентрация перекиси водорода, %		
	80	90	100
ρ	1,35 (18°C)	1,39(25°C)	1,444(18°C)
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	—22,2	—11,1	—1,7
$t_{\text{кип}}^*, ^\circ\text{C}$	—	140	151,4
$\eta_{18^\circ\text{C}}, \text{сПз}$	1,307(15,5°C)	1,30	1,307
n_D^{20}	—	1,398	1,4139
$Q^*, \text{ккал/кг}$	—	328	326
$\sigma, \text{дин/см}$	—	75,53	75,7
$Q_{\text{разл}}, \text{ккал/моль}$	—	—	23,450
$Q_{\text{обр}}^*, \text{ккал/моль}$	—	—	94,85
$C_p, \text{кал/г}\cdot^\circ\text{град}$	0,64	0,58	0,57

*1 С разложением.

*2 Теплота парообразования.

*3 Жидкой перекиси водорода.

При понижении температуры из 90—95 %-ной перекиси водорода выделяется твердая фаза. 90 %-ная H_2O_2 обладает способностью к переохлаждению. Уже освоено производство 98 %-ной перекиси водорода. Более подробно свойства 80—100 %-ной H_2O_2 приводятся в табл. 44 [1].

Таблица 44
Свойства 100%-ной перекиси водорода [1]

$t, ^\circ\text{C}$	ρ	$n, \text{спз}$	$p^*, \text{мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	ρ	$n, \text{спз}$	$p^*, \text{мм рт. ст.}$
0	1,471	1,80	0,3	40	1,425	0,94	5,3
5	1,465	1,62	0,4	50	1,413	0,82	9,9
10	1,459	1,48	0,6	60	1,402	—	17,7
15	1,454	1,36	0,9	70	1,390	—	30,5
20	1,448	1,25	1,4	80	1,378	—	50
25	1,442	1,16	2,0	90	1,366	—	79
30	1,436	1,08	2,8	100	1,353	—	122
35	1,431	1,00	3,7				

* Здесь и в последующих таблицах p — давление пара.

Таблица 45
Скорость разложения 90%-ной перекиси водорода при различных температурах [2]

$t, ^\circ\text{C}$	Скорость разложения	$t, ^\circ\text{C}$	Скорость разложения
30	1% в год	100	2% за сутки
66	1% в неделю	140	Разлагается быстро

Таблица 46
Влияние примесей на скорость разложения 90%-ной перекиси водорода при 100°C в течение суток [2]

Добавка	Количество добавки, мг/л	Потери первоначально активного кислорода, %	Добавка	Количество добавки, мг/л	Потери первоначально активного кислорода, %
Без добавки	—	2	Медь	0,1	85
Алюминий	10	2	Железо	1,0	15
Хром	0,1	96			

Перекись водорода разлагается со значительным выделением тепла и поэтому может служить удобным источником энергии.

Разложение перекиси водорода происходит в присутствии катализаторов с большой скоростью. При разложении 1 кг 90%-ной перекиси водорода выделяется 0,423 кг активного кислорода и 1700 л пара, нагретого до 740° С. Медленное разложение перекиси водорода может протекать уже при обычной температуре. Скорость этого процесса зависит от температуры (табл. 45).

Самые незначительные примеси ускоряют распад перекиси водорода (табл. 46). Пыль и грязь, которые могут попасть в продукт, также вызывают разложение перекиси водорода. Кислые растворы перекиси водорода более устойчивы в отношении разложения, чем нейтральные и щелоч-

ные. Добавлением к перекиси водорода некоторых стабилизаторов удается снизить скорость ее разложения. В качестве стабилизаторов применяются фосфорная и пиррофосфорная кислоты, их соли, борная, оловянная, уксусная, щавелевые кислоты, а также гидрооксихинолин и др. Механизм действия стабилизаторов заключается в том, что они удаляют или дезактивируют катализаторы разложения перекиси водорода.

Высокая чистота перекиси водорода в сочетании со стабилизатором является наилучшей гарантией стабильности перекиси водорода при хранении. Стабилизаторы также гарантируют сохранение перекиси водорода при попадании различных примесей. Однако при наличии больших количеств загрязнений перекиси водорода никакие стабилизаторы не могут предотвратить быстрого разложения продукта.

Для стабилизации H_2O_2 при хранении добавляется небольшое количество фосфорной кислоты, например 23 мг/л для 87%-ной перекиси водорода. Количество стабилизаторов варьируется в зависимости от степени чистоты продукта.

Большая опасность при хранении может возникнуть при попадании в емкости с перекисью водорода различных загрязнений, способных вызвать быстрый каталитический распад H_2O_2 . При этом разложение может настолько ускориться, что предохранительные клапаны уже не в состоянии регулировать давление в емкости. В этом случае целесообразно добавить к жидкой H_2O_2 дополнительное количество стабилизатора — фосфорной кислоты. Если же это окажется недостаточным, то необходимо немедленно разбавить перекись водорода до 67%-ной концентрации, при которой она уже не представляет собой опасности [1].

Перекись водорода требует осторожного обращения, так как при ее соприкосновении с горючими и загрязненными материалами иногда возможно самовозгорание. Перекись водорода при попадании на кожу может вызвать сильные ожоги.

Лучшим конструктивным материалом для хранения перекиси водорода является алюминий высокой чистоты (99,6%). Алюминиевые емкости перед наполнением должны быть хорошо очищены, промыты раствором едкого натра, затем водой и 10%-ной серной кислотой высокой чистоты в течение нескольких часов. Затем кислота смывается дистиллированной водой, после чего желательно емкость промыть еще перекисью водорода. При повторном наполнении, если емкость не была загрязнена, промывать ее не следует [2].

В связи с этим хранение больших партий перекиси водорода производится в алюминиевых бочках емкостью 100—120 кг. Перевозка осуществляется в алюминиевых цистернах емкостью 15 000 л и более, установленных на железнодорожных платформах. Цистерны снабжены предохранительными клапанами, сбрасывающими излишнее давление. Потери при хранении перекиси водорода не должны составлять более 1% в год [2].

Для хранения перекиси водорода в лабораторных условиях пригодны бутылки из химически стойкого стекла, имеющие наружную предохранительную алюминиевую оболочку. Для перекачки перекиси водорода можно применять насосы из нержавеющей стали, а в качестве прокладок — полихлорвинил. Стоек к перекиси водорода тефлон (политетрафторэтилен) и в несколько меньшей степени — полиэтилен. Некоторые нержавеющие стали с хорошо обработанной поверхностью допускают сравнительно непродолжительный контакт с перекисью водорода, измеряемый при 20° С несколькими сутками [2].

Материалами, которые вызывают немедленное интенсивное разложение перекиси водорода, являются медь, свинец и некоторые сплавы. Сравнительно непродолжительное время перекись водорода может храниться в баках из эластичной пластмассы, состоящей из поливинилхлорида и поливинилацетата. Перекись водорода извлекается из бака под действием внешнего давления, сжимающего бак [7].

Перекись водорода является сравнительно недорогим окислителем, выработка ее в капиталистических странах в 1970 г. составляла около 400 тыс. *т/год*.

3. ЖИДКИЙ КИСЛОРОД

Жидкий кислород представляет собой прозрачную жидкость с голубым оттенком и удельным весом 1,14. Температура кипения жидкого кислорода равна -183°C , температура плавления -219°C . Критическая температура для кислорода $-118,8^{\circ}\text{C}$ и соответствующее ей критическое давление 49,7 *атм*. Вязкость жидкого кислорода (концентрация 96%) при температуре кипения составляет 0,189 *спз*, скрытая теплота испарения 1,632 *ккал/моль*, теплоемкость кислорода в интервале от -173 до $+25^{\circ}\text{C}$ находится в пределах 7,0—6,9 *кал/моль*. При расчетах следует учитывать затрату тепла на испарение кислорода и нагревание его паров до $+18^{\circ}\text{C}$. Эта величина составляет 3,1 *ккал/моль* (табл. 47) [1—3].

Таблица 47
Свойства жидкого кислорода [1,2]

<i>t</i> , °C	ρ	η , <i>спз</i>	C_p , <i>кал/г·град</i>	<i>p</i> , мм рт. ст.	$\lambda \cdot 10^4$, <i>кал/см·сек·град</i>
—215	1,297	—	0,3979	3	—
—210	1,273	0,483	0,3970	11	—
—205	1,250	0,385	0,3981	32	—
—200	1,226	0,320	0,4000	79	—
—195	1,201	0,270	0,4009	171	3,97
—190	1,176	0,230	0,4025	333	3,82
—185	1,152	0,200	0,4044	600	3,66
—183	1,144	0,190	0,4059	745	3,54
—180	1,130	0,174	—	1010	3,50
—175	1,105	0,153	—	1605	3,33
—170	1,076	0,139	—	2425	3,17
—160	1,013	0,120	—	4979	2,83
—150	0,944	0,110	—	9074	2,50
—140	0,873	0,102	—	15017	2,17
—118,4	0,430	—	—	38109	—

Для получения жидкого кислорода в технике атмосферный воздух переводится в жидкое состояние при помощи чередующихся циклов сжатия и охлаждения, в результате чего температура воздуха снижается до -180°C , при которой воздух конденсируется под небольшим давлением.

Важное свойство в условиях эксплуатации — способность жидкого кислорода к сжимаемости. Специальными опытами показано, что сжимае-

мость топлива может оказать существенное влияние на устойчивость работы ЖРД. Сжимаемость жидкого кислорода является очень малой величиной, и разница в объемах жидкого кислорода с изменением давления от 1 до 70 *атм* не превышает 1%.

Жидкий кислород получается из жидкого воздуха испарением азота при температуре около -190°C , после чего остается жидкий кислород, кипящий при -183°C . Содержание кислорода в техническом жидком кислороде по объему должно быть не менее 99,0%.

Как окислитель для ракетного топлива кислород применяется в жидком виде. Однако в этом состоянии он является физически неустойчивым и химически активным с чрезвычайно низкой температурой кипения. В связи с этим хранение и транспортировка жидкого кислорода представляют серьезную техническую задачу [2]. Многие материалы, как, например, сталь и другие, обладают в условиях низких температур хладоломкостью. Лишь цветные металлы и хромо-никелевые сплавы хорошо сохраняют механические свойства при низких температурах.

В жидком состоянии при атмосферном давлении кислород сохраняет постоянную температуру -183°C благодаря тому, что происходит непрерывное испарение кислорода, связанное с поглощением тепла. Испарение 1 *кг* жидкого кислорода требует затраты 51 *ккал* тепла. Благодаря разности температур имеет место непрерывный поток тепла от окружающего пространства к емкости с жидким кислородом.

Время испарения жидкого кислорода обратно пропорционально поверхности теплопередачи и коэффициенту теплоотдачи от окружающего воздуха к жидкому кислороду. Последний в основном определяется коэффициентом теплопроводности стенки сосуда с жидким кислородом. В связи с этим для хранения жидкого кислорода применяются емкости с двойными стенками. Между стенками создается термоизоляция из малотеплопроводного материала или создается разрежение. На практике установлено, что хорошим теплоизоляционным материалом является рыхлый порошок углекислого магния, силикагель. В качестве теплоизоляции применяется также шлаковая и стеклянная вата.

Для хранения и перевозки значительного количества жидкого кислорода применяются металлические резервуары с хорошей теплоизоляцией, называемые «танками», емкостью от 10 до 20 *м*³. Более крупные резервуары для хранения жидкого кислорода имеют емкости в отдельных случаях до 40000—45000 *м*³ [2]. Для дальних перевозок больших количеств жидкого кислорода на железнодорожных платформах устанавливаются емкости, например, на 13 и 30 *т* жидкого кислорода. Потеря в таких емкостях составляет 0,11—0,12% в час от емкости цистерны [2]. Толщина слоя теплоизоляции в сравнительно небольших танках 250 *мм* и более. Форма емкости обычно цилиндрическая, так как при этом обеспечивается наименьшая поверхность охлаждения. Внутри танка поддерживается давление 1,4—1,6 *атм*, но в ряде стационарных танков до 10—15 *атм*.

Ракетная техника требует большого количества жидкого кислорода, поэтому для создания запасов этого окислителя требуются резервуары, вмещающие сотни тонн окислителя.

В литературе [2] приводится проект подземного хранилища жидкого кислорода на 1 млн. *т*. Внутренний диаметр хранилища 100 *м*, высота 120 *м*. Толщина изоляции 8—10 *м*. Количество ежедневно испаряющегося кислорода около 10—13 *т*. Для испарения всего кислорода из такого резервуара потребовались бы десятки лет.

По мере испарения жидкого кислорода в стационарных резервуарах потери его пополняются. Испарившийся газообразный кислород сжимается до 150 атм и собирается в баллонах. Газообразный кислород под давлением 150 атм хранится также в газгольдерах емкостью от 750 до 3000 м³. Газгольдеры наполняются из цистерн с жидким кислородом [2].

Разработаны установки для получения жидкого кислорода, транспортируемые по воздуху. Одна из таких установок [2] производительностью 10—15 т и более кислорода в сутки предназначена для снабжения кислородом реактивных двигателей ракет дальнего действия для восполнения потерь испарившегося кислорода.

4. ЖИДКИЙ ФТОР, ЕГО СМЕСИ С КИСЛОРОДОМ И СОЕДИНЕНИЯ ФТОРА С КИСЛОРОДОМ, АЗОТОМ И ХЛОРОМ [1, 6, 9, 10]

В последние десять — пятнадцать лет (1960—1975 гг.) жидкий фтор, его смеси с кислородом и некоторые его соединения исследовались как окислители ракетных топлив.

Среди известных соединений фтора обращают на себя внимание как ракетные окислители следующие вещества (табл. 48). Из перечисленных соединений жидкий фтор и трифторид хлора производятся в промышленном масштабе. Они применяются для фторирования урана с целью его выделения из отработанного горючего атомных реакторов и для получения фторированных углеводородов и полимеров.

Т а б л и ц а 48
Свойства фторокислителей [1, 2, 6, 9]

Окислитель	Формула	ρ	Мол. вес	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$Q_{обр},$ ккал/моль	$\eta, \text{спз}$
Жидкий фтор	F_2	1,555 (-195°C)	38,0	$-218,0$	$-188,3$	0	0,257 (-190°C)
Перхлорил-фторид	FClO_3	1,392 (25°C)	102,4	$-110,0$	$-46,8$	5,12	—
Трифторид хлора	ClF_3	1,825 (20°C)	92,46	-76	11,3	37	4,33 (20°C)
Трифторид азота	NF_3	1,55 ($-129,6^\circ\text{C}$)	71,0	$-206,63$	$-128,8$	27,2	—
Дифторид кислорода	OF_2	1,63 (-190°C)	54,0	$-233,8$	$-146,5$	$-7,6$	0,2826 (-145°C)
Тетрафторид гидразина	N_2F_4	—	104	—	-73	—	—

Рассмотрим подробно ряд фторокислителей. Фтор, его соединения с кислородом, галоидами и азотом являются энергичными окислителями, превосходящими все остальные окислители. В литературе они рассматриваются в качестве возможных окислителей ракетных топлив [3]. С углеводородами фтор дает топливные смеси, имеющие энергетические преимущества перед топливами на основе кислорода. Однако использование фтора как окислителя осложняется высокой токсичностью фтора и его продуктов сгорания, которые при стендовых испытаниях необходимо улавливать.

Таблица 49
Свойства жидкого фтора [1, 6]

$t, ^\circ\text{C}$	ρ	η , спз	C_p , ккал/моль·град	p , мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	ρ	η , спз	C_p , ккал/моль·град	p , мм рт. ст.
—215	1,679	—	13,690	7,0	—188,13	1,507	0,257	13,948	760,0
—210	1,650	—	13,640	23,9	—185	1,484	0,254	—	1073,3
—205	1,620	0,437	13,565	65,6	—180	1,446	—	—	1776,5
—200	1,588	0,349	13,593	153,9	—175	1,407	—	—	—
—195	1,555	0,299	13,738	320,9	—170	1,366	—	—	—
—190	1,520	0,263	13,890	609,4					

Таблица 50
Свойства фтора и кислорода [1, 3, 6]

Свойство	Фтор	Кислород
Молекулярный вес	38,00	32,00
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	—188,13	—182,97
Температура затвердевания, $^\circ\text{C}$	—219,62	—218,80
Критическая температура, $^\circ\text{C}$	—129,2	—118,38
Критическое давление, атм	55	50,14
Теплота плавления, ккал/моль	0,1220	0,1065
Теплота испарения при $t_{\text{кип}}$, ккал/моль	1,564	1,630
Окислительный потенциал, в	—2,85	—1,22

Фтор — желтовато-зеленый газ, в жидком состоянии желтого цвета; скрытая теплота испарения 1,851 ккал/моль. Свойства жидкого фтора приводятся в табл. 49, а в табл. 50 — в сравнении с кислородом.

Фтор примерно так же распространен в природе, как азот или сера, и значительно более распространен, чем бром. Фтор является весьма токсичным, вызывает поражение дыхательных путей. Предельные концентрации фтора в воздухе не должны превышать 0,0001 %. В чистом виде газообразный фтор поражает также поверхность кожи. Для защиты от фтора может быть рекомендован изолирующий кислородный противогаз или маска, соединенная шлангом с источником чистого воздуха.

Фтор обладает исключительной химической активностью. Так, он соединяется с такими элементами, как хлор и кислород. Хлор горит в атмосфере фтора. Углеводороды горят во фторе так же, как и в кислороде.

Промышленное производство фтора было организовано во время второй мировой войны в связи с потребностями промышленности атомной энергии. До 1940 г. фтор являлся редким химическим реагентом.

Промышленным способом производства фтора является электролиз смеси фтористого калия и фтористого водорода [1, 6]. Основным источником получения фтора является флюорит, его мировая добыча в 1970 г. превышала 3 млн. т. В химической промышленности фтористый кальций используется для производства фтористого водорода 97—99 %-ной чистоты. Элементный фтор получается электролизом раствора фтористого калия

и фтористого водорода, его очищают от HF до содержания 99,9%. Сжижение фтора производится при охлаждении его жидким азотом.

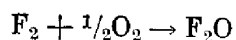
Сухой фтор по отношению к мягкой стали не более коррозионно активен, чем жидкий кислород, однако следует избегать его соприкосновения с органическими соединениями и водой. Из органических материалов только тефлон стоек во фторе до 200° С.

В ракетной технике жидкий фтор применяется пока в экспериментальных ракетных двигателях с тягой, не превышающей 5—30 т. С этой целью были разработаны способы получения, хранения и перевозки жидкого фтора, а также улавливания его продуктов сгорания [1]. Баки для хранения жидкого фтора снабжаются рубашками, наполненными жидким азотом, имеющим температуру —195,5° С, а фтор кипит при —188,3° С. Рубашка в свою очередь имеет вакуумную изоляцию. В таком баке хранится жидкий фтор от 15 до 25 суток с ежедневной потерей менее 0,75%. Материалами для баков являются нержавеющая сталь, никель или алюминий. В экспериментальных баках вместимостью 2,3 т жидкий фтор хранится до 25 суток. Конструкция бака предусматривает хранение жидкого фтора без рубашки с жидким азотом в течение 24 час. В случае необходимости жидкий фтор может транспортироваться в специальных железнодорожных цистернах вместимостью до 25 т.

Жидкий кислород с жидким фтором смешивается в любых соотношениях. Обычно рекомендуется применять смесь 30% фтора и 70% кислорода. При замене кислорода этой смесью удельный импульс топлива с ракетным углеводородным горючим возрастает с 301 до 321 сек. Однако жидкие смеси кислорода со фтором были использованы в экспериментальных стендовых ракетных двигателях. В США ожидается, что после 1980 г. жидкий фтор и его возможные смеси и комбинации будут применяться в третьих ступенях ракет [1].

Соединения фтора. Заслуживает внимания фторид кислорода, который состоит из двух элементов, являющихся сильными окислителями. Температура кипения образца, содержащего 99,8% F₂O, составляет —144,8° С, а температура плавления —223,8° С [1,9], критическая температура и давление —58,0° С и 48,7 атм.

Оксид фтора является слабо эндотермическим соединением, и теплота образования по реакции



составляет —3,39 ккал/моль, или —130 ккал/кг. Свойства 100%-ного фторида кислорода приведены ниже и в табл. 51:

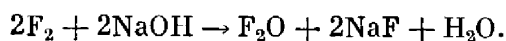
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	—145,3	Мол. вес	54,00
$t_{\text{затв}}, ^\circ\text{C}$	—223,8	$Q_{\text{обр}} (\text{ж.})$ при $t_{\text{кип}}, \text{ккал/моль}$	+3,390
$t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	—59,7	$Q_{\text{обр}} (\text{г.}), \text{ккал/моль}$	—4,39
$p_{\text{кр}}, \text{атм}$	49,5	$Q_{\text{исп}}, \text{ккал/моль}$	2,542

Термическое разложение F₂O идет медленно, и величина энергии активации его в пределах 250—270° С составляет 41 ккал/моль. При 300° С F₂O распадается с образованием фтора и кислорода. Благодаря высокой энергии активации разложения фторид кислорода может быть смешан с водородом, метаном и другими веществами без воспламенения, как это наблюдается при смешении указанных веществ со фтором, однако эти смеси взрывоопасны.

Таблица 51
Свойства окиси фтора [1,6]

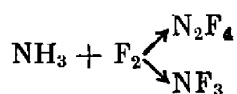
$t, ^\circ\text{C}$	ρ	$\eta, \text{снз}$	$p, \text{мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	ρ	$\eta, \text{снз}$	$p, \text{мм рт. ст.}$
—223,8	1,895	12,2	—	—170	1,638	0,4982	69,5
—210	1,829	3,19	—	—160	1,590	0,3845	208
—200	1,781	1,66	0,4	—150	1,542	0,3095	520
—190	1,734	1,00	3,5	—145,3	1,521	0,2826	760
—180	1,686	0,6825	18,4				

Концентрированные растворы щелочи быстро разрушают окись фтора. Она характеризуется сильно выраженными окислительными свойствами, аналогичными озону. Получают ее при пропускании фтора через 20—30%-ный раствор щелочи по реакции

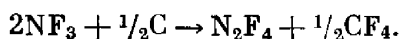


В окиси фтора содержатся примеси кислорода и фтористого водорода, которые удаляются очисткой.

Тетрафторгидразин N_2F_4 получается, наряду с трифтористым азотом, при фторировании аммиака:



В США разработан процесс получения N_2F_4 из NF_3 и угля в кипящем слое при 375°C [2]:



Выход тетрафторгидразина составляет 75%. Помимо угля, для превращения трифторида азота в тетрафторгидразин рекомендуются порошки различных металлов, как то: меди, сурьмы и др. Упругость пара тетрафторгидразина может быть найдена по формуле

$$\lg P (\text{мм рт. ст.}) = -692/T + 6,33.$$

Критическая температура N_2F_4 составляет 36°C и критическое давление 77 атм; теплота испарения 3170 кал/моль. Свойства фторидов азота приводятся в табл. 52.

Представляет интерес как окислитель трехфтористый хлор ClF_3 . Это светло-зеленый газ, температура кипения его $11,3^\circ$, температура плавления $-76,3^\circ$ [1, 2, 10]. Плотность ClF_3 в жидком состоянии (при температуре кипения) равна 1,85. Трехфтористый хлор — чрезвычайно реакционно-способное вещество. При контакте с ним загораются стеклянная вата и многие органические вещества, водой он бурно разлагается. Трехфтористый хлор в настоящее время стал уже доступным веществом и производится в промышленности [1].

Быстрое развитие исследований по химии перхлорфторида сделало FClO_3 доступным не только для изучения, но и для практического применения [11—14]. Перхлорфторид является фторангидридом хлорной кислоты. Безводная хлорная кислота HClO_4 является нестойким соединением и поэтому не может пока найти применения [15] в отличие от перхлорил-

Таблица 52
Свойства фторидов азота [1, 2, 6]

Свойство	NF_3	N_2F_4
Молекулярный вес	71,008	104,016
Температура кипения, °C	—129,01	—73
Температура затвердевания, °C	—206,79	—168
Критическая температура, °C	—39,26	36
Критическое давление, атм	44,72	77
Теплота образования (г.), ккал/моль	30,4	1,7
Теплота испарения, ккал/моль	2,769	3,170
Теплота плавления, ккал/моль	0,09511	—

фторида. Резкое отличие исключительно устойчивого FClO_3 от других неустойчивых оксифторидов хлора вызвало к нему особый интерес. Высокая симметрия молекулы и близкая величина электроотрицательностей фтора и ClO_3 -группы объясняют устойчивость перхлорфторида и его химическое поведение. Он является пока единственным реагентом для перхлорирования (введения ClO_3 -группы) органических соединений и в то же время обладает свойствами избирательного фторирующего реагента. Самостоятельный интерес могут представить реакции окислительной димеризации и оксофторирования, осуществляемые при помощи FClO_3 . Тот факт, что молекула перхлорфторида состоит из атомов наиболее электроотрицательных элементов, обуславливает его поведение как сильного окислителя [1].

Впервые перхлорфторид получили Энгельбрехт и Атцвангер в 1952 г. электролизом насыщенного раствора перхлората натрия в безводном HF [1, 14, 15].

Подробнее других способов изучены реакции перхлоратов с фторсульфоновой кислотой. Этот способ получения FClO_3 , предложенный в 1956 г. Барт-Веренальпом, в настоящее время, по-видимому, наиболее прост и удобен. Растворы перхлората калия во фторсульфоновой кислоте нагревают при различных температурах. Выделение перхлорилфторида начинается при 50° C, реакцию доводят до конца, постепенно поднимая температуру до 85 или 100° C. Выходы перхлорилфторида колеблются в пределах 50—80%. При необходимости фторсульфоновая кислота может быть успешно регенерирована для повторного использования. Большое удобство этого метода состоит в том, что реакцию можно проводить в обычной стеклянной аппаратуре, кроме того, исходные вещества доступны и дешевы. В табл. 53 приведены свойства перхлорилфторида.

С целью увеличения выхода перхлорилфторида в реакции перхлората калия с фторсульфоновой кислотой изучали влияние различных фторсодержащих добавок — BF_3 , HF , SbF_5 — и фторидов других металлов. Так, SbF_5 , добавленная в количестве 5—25 частей на 100 частей фторсульфоновой кислоты, повышает выход FClO_3 до 90% и выше. Добавлением BF_3 и HF также удастся повысить выход до 85%. Однако введение этих веществ сказывается отрицательно на других сторонах реакции: затрудняет регенерацию фторсульфоновой кислоты, а BF_3 и HF требуют проведения реакции под давлением.

Таблица 53
Свойства перхлорилфторида FClO_3 [1—4]

$t, ^\circ\text{C}$	ρ	$n, \text{спз}$	$C_p, \text{кал/г}\cdot^\circ\text{град}$	$p, \text{мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	ρ	$n, \text{спз}$	$C_p, \text{кал/г}\cdot^\circ\text{град}$	$p, \text{мм рт. ст.}$
—140	1,981	—	0,205	—	—20	1,597	0,267	0,238	2267
—130	1,952	—	0,206	0,9	—10	1,559	0,240	0,244	3194
—120	1,923	—	0,207	3,3	0	1,518	0,219	0,249	4372
—110	1,894	—	0,208	9,7	10	1,478	0,200	0,255	5380
—100	1,864	—	0,210	24,8	20	1,434	0,184	0,261	7600
—90	1,833	0,765	0,212	50,7	25	1,414	0,177	0,264	8611
—80	1,802	0,620	0,215	116,1	30	1,389	0,170	0,268	9709
—70	1,770	0,521	0,217	229,7	40	1,339	0,158	0,277	12180
—60	1,737	0,444	0,220	389,4	50	1,287	1,148	0,290	15040
—50	1,700	0,384	0,225	648,9	60	1,239	0,139	0,307	18320
—46,67	1,691	0,367	0,226	760,0	70	1,162	—	0,335	22010
—40	1,669	0,337	0,229	1025	80	1,078	—	0,395	26150
—30	1,634	0,298	0,234	1556					

Самый высокий выход перхлорилфторида (97%) был достигнут при использовании в качестве фторирующего средства смеси фторсульфоновой кислоты с SbF_5 . В реакцию вступают перхлораты калия, натрия, лития, магния, бария, кальция, серебра и сама хлорная кислота. При температуре 100—135° С время реакции составляет всего 1—10 мин, что позволяет вести процесс непрерывно в насадочной колонке. Чистота получаемого продукта после обычной очистки составляет 98% и выше, в качестве незначительных примесей присутствует воздух.

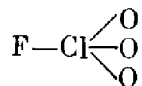
Перхлорилфторид в обычных условиях представляет собой бесцветный газ. При охлаждении до —46,8° С он конденсируется в бесцветную жидкость. В отличие от других соединений фтора с кислородом и хлором (F_2O , ClF_3) перхлорилфторид обладает исключительной термической и гидролитической стойкостью. Сухой перхлорилфторид практически устойчив при нагревании до 500° С, не гидролизуетсся сколь-нибудь существенно. Свойства перхлорилфторида [1, 13] приведены ниже:

$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	—46,68	ρ (тв., —190° С)	2,19
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	—147,75	$Q_{\text{пл}}, \text{кал/моль}$	916
$t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	95,17	$Q_{\text{обр}}, \text{кал/моль}$	$5,12 \pm 0,68$
$p, \text{атм}$	53,0	σ (—55,6° С), дин/см	21,3
Константа Трутона	21,97	C_p/C_v (24° С)	$1,12 \pm 0,01$
$Q_{\text{исп}}$ (ккал/моль)		Энтропия (25° С)	66,51
при $t_{\text{кип}}$	4,6		
25° С	3,5		

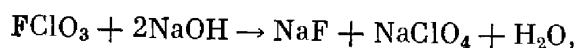
Перхлорилфторид не взрывается при детонации, однако образует взрывчатые смеси с органическими веществами, что следует учитывать при работе с ним. Для хранения FClO_3 как в жидком, так и в газообразном состоянии не требуется добавка ингибитора. Сухой перхлорилфторид не вызывает коррозии большинства обычных металлов. Он не взаимодействует с нержавеющей сталью, медью, алюминием, из органических материалов

к нему химически довольно устойчивы тефлон, политрифторхлорэтилен и этиленпропиленовый каучук. Влажный перхлорилфторид заметно реагирует с вакуумной смазкой и ртутью.

Перхлорилфторид плохо растворим в воде, несколько лучше — в органических растворителях. В обычных условиях (25° С, 760 мм рт. ст.) растворимость его колеблется в пределах 1,5—5,5 г/л. Наиболее высокая растворимость — в диоксане, нитробензоле, диметилформамиде. Структура FClO_3 следующая:



Гатти, Сикре и Шумахер изучали кинетику термического разложения перхлорилфторида при 470—500° С и в интервале давлений 5—1000 мм рт. ст. Они нашли, что реакция мономолекулярна и гомогенна; энергия активации равна $58,4 \pm 2$ ккал/моль [14, 15]. Гидролиз FClO_3 под действием воды даже при 250—300° С протекает очень медленно. Количественный гидролиз осуществляется концентрированными растворами щелочей при той же температуре по уравнению

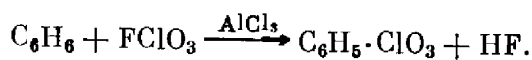


однако в спиртовом растворе КОН перхлорилфторид легко расщепляется при 25° С с образованием KClO_4 и KF . Эту реакцию можно использовать для качественного определения FClO_3 .

Перхлорилфторид довольно легко реагирует с жидким аммиаком или его водным раствором по уравнению



Реакция протекает количественно за несколько часов. В присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса (обычно AlCl_3) перхлорилфторид реагирует с ароматическими соединениями по типу реакций электрофильного замещения, давая перхлорилароматические соединения, например перхлорилбензол:



Перхлорилирование нитробензола и некоторых других ароматических соединений с электроотрицательными заместителями осуществить не удалось.

Перхлорилароматические соединения устойчивы при перегонке в вакууме и с паром, однако могут детонировать при сильном ударе или высокой температуре. Такие восстановители, как литийалюминийгидрид, хлористое олово в соляной кислоте, цинк в соляной кислоте, не восстанавливают группу ClO_3 , а на палладиевом катализаторе перхлорилароматические соединения легко гидрируются. Токсичность перхлорилфторида близка к токсичности хлора, но без его раздражающего действия. По запаху он обнаруживается в концентрации 10 ч. на млн., что значительно ниже допустимой концентрации при длительном воздействии.

В связи с тем, что перхлорилфторид является сравнительно новым веществом, возможности практического использования его изучены еще недостаточно. Шире других рассматриваются перспективы использования перхлорилфторида в качестве окислителя. Предлагается использовать перхлорилфторид как окислитель для высокотемпературного резания ме-

таллов в специальных камерах [1]. Перхлорилфторид является в настоящее время единственным агентом для получения перхлорилароматических соединений. Последние могут найти применение для получения взрывчатых веществ, красителей и лекарственных препаратов [16—18].

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.
2. Я. М. Паушкин. Химия реактивных топлив. М., Изд-во АН СССР, 1962.
3. Космонавтика (Малая энциклопедия). Под ред. В. П. Глушко. М., «Советская энциклопедия», 1970.
4. Справочник физико-химических величин, т. 3. М., «Химия», 1970.
5. Е. Ю. Орлова. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. М., «Химия», 1973.
6. M. Dekker. Chemical rockets and flame and explosives technology. New York — London, Pergamon Press, 1969.
7. Я. М. Паушкин. Нефтехимическая наука и промышленность. Минск, «Наука и техника», 1972.
8. Л. Г. Головков. Гибридные ракетные двигатели. М., Военное изд-во, 1976.
9. А. В. Фокин, Б. В. Бочаров. Вопросы ракетной техники, № 7, 27 (1966).
10. И. В. Никитин, В. Я. Росоловский. Успехи химии, 39, вып. 7, 1161 (1970).
11. D. E. Smith. Science, 140, 899 (1963).
12. H. H. Rogers. J. Electrochem. Soc., 116, 2002 (1969).
13. Aviation Week Space Technol., 92, 93 (1970).
14. A. Engelbrecht, H. Atzwanger. Monatsh. Chem., 83, 1087 (1952).
15. В. Я. Росоловский. Химия безводной хлорной кислоты. М., «Наука», 1966.
16. Труды Всесоюзного симпозиума по неорганическим фторидам. М., «Химия», 1970.
17. И. Л. Кнулянец, А. В. Фокин. Покорение неприступного элемента. М., Изд-во АН СССР, 1963.
18. А. В. Фокин, В. В. Студнев. Сб. «Реакции и методы исследования органических соединений», вып. 24. М., «Химия», 1976, стр. 7.

Часть третья

ГОРЮЧЕЕ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

В качестве горючих жидкостных ракетных двигателей применяются различные по своей химической природе вещества, которые при обычной температуре могут находиться в газообразном, жидком или твердом состоянии, однако в двигатель горючее подается в виде жидкого вещества. В случае низкокипящих (криогенных) веществ это достигается с помощью переохлаждения (например, метана, водорода), твердые вещества подаются в виде расплава (литий) или суспензий в жидком горючем. Практически в современных ЖРД применяются жидкий водород, углеводороды и нефтепродукты, гидразин и его производные. Можно предложить следующую классификацию горючих для ЖРД [1, 2].

1. Горючие на основе водорода: жидкий водород, суспензия твердого водорода в жидком водороде (так называемый шугообразный водород), суспензии металлов в жидком водороде, суспензии металлов в углеводородах.

2. Соединения водорода с азотом и их производные: аммиак, гидразин, монометилгидразин, диметилгидразин.

3. Горючие на основе сжиженных газообразных углеводородов: жидкий метан, жидкий этилен, жидкие этан и пропан.

4. Индивидуальные углеводороды высокой плотности на основе циклических и полициклических углеводородов, в том числе гомологи циклогексана, декалина и др.

5. Нефтяные фракции, отвечающие спецификациям ракетных углеводородных горючих; среди них нередко применяются авиационные и ракетные керосины.

6. Газообразные и жидкие гидриды бора: диборан B_2H_6 , алкилдекаборан $B_{10}H_{11}-R$ и др.

7. Суспензии металлов в гидразине.

8. Жидкие нитросоединения и нитроэфиры.

По мере усовершенствования горючих для ракетных и реактивных топлив могут найти применение ряд других горючих, например высшие жидкие алкилпроизводные алюминия (которые используются как промежуточные вещества в производстве спиртов) или их растворы в углеводородах. Горение высших алкилпроизводных в высотных условиях (30—50 км от поверхности Земли) может быть более устойчивым. Возможно появление других элементоорганических соединений в качестве компонентов или присадок, улучшающих полноту горения (например, жидких алкилпроизводных ферроцена, где элементоорганические производные железа могут способствовать горению).

С развитием криогенной техники возможно применение твердых суспензий метана и углеводородов с высокой плотностью в жидком водороде, а также суспензий ацетилен. В конце XX в. предполагается использование металлического водорода с плотностью 0,64—0,8 г/см³ [1а] (обычный жидкий водород имеет плотность 0,07 г/см³). Суспензии металлического водорода в углеводородах сделали бы возможным существенно поднять теплоту сгорания таких топлив в несколько раз.

Глава I

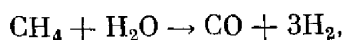
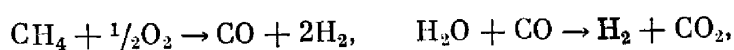
ЖИДКИЙ ВОДОРОД И СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА С АЗОТОМ

Жидкий водород является эффективным ракетным горючим и применяется в современных ракетах в паре с жидким кислородом. Вероятно, он найдет применение и со фтором [1, 2].

Перевод в конденсированное состояние, транспорт и хранение жидкого водорода были решены в начале 50-х годов. В 1959 г. в США после накопления больших запасов этого горючего начали разработку ракет-носителей с использованием в качестве топлива H_2-O_2 . Были построены три ракеты-носителя «Сатурн-1» и затем разработан усовершенствованный вариант этой ракеты — ракета-носитель «Сатурн-5». Последняя используется для вывода на орбиту космических кораблей «Аполлон». Двигатели верхней ступени ракеты-носителя работали на жидких H_2-O_2 .

В 1960 г. выпуск жидкого водорода в США составлял 14 *т/сутки*, а в 1970 г. — около 160 *т/сутки*, или около 60 тыс. *т/год*. Помимо двигателя ракеты «Сатурн-5» разрабатывается новый двигатель на жидких кислороде и водороде с тягой 230 *т*, который может включаться и выключаться более 500 раз.

Водород получается методом частичного окисления метана или его конверсией с водяным паром:



а также электролизом воды.

Жидкий водород на заводах хранится в специальных баках емкостью более 100 *м³* каждый и в сферических хранилищах объемом около 400 *м³*. Потери в них на испарение составляют от 0,06 до 0,24% в сутки. Трубопроводы соединяют систему хранилищ с заводом для возврата газообразного водорода, трубопроводы для жидкого водорода выполнены с вакуумной изоляцией. Для перекачки жидкого водорода применяются специальные насосы, а для транспортировки к местам использования на заводе имеются автоприцепы с баками емкостью 30 *м³*, где жидкий водород хранится при $-252,8^\circ C$. Для одного испытания двигателя обычно требуется более 200 *м³* жидкого водорода.

Возможность применения жидкого водорода изучается в США более 20 лет [2]. Производству жидкого водорода, содержащего взвесь кристаллического водорода, и применению его в качестве топлива для космических ракетных двигателей уделяется много внимания.

Описаны свойства жидкого водорода, содержащего 50 вес. % кристаллического водорода. При длительном хранении в космосе суспензия H_2

дает 18,5% экономии в потерях водорода по сравнению с хранением жидкого водорода при 1 атм с отдувкой газов. Подсчитано, что потеря жидкого водорода при хранении в условиях космоса не превышает 7—10% в год.

Водород известен в двух модификациях — *o*- и *n*-водорода. При низких температурах преобладает *n*-водород.

Водород не вызывает коррозии, но приводит к разрушению многих материалов вследствие их хрупкости при низких температурах. Резервуары для хранения рекомендуется изготавливать из малоуглеродистых сталей с высоким содержанием никеля, монель-металла и некоторых нержавеющей сталей. В качестве изоляционных материалов для резервуаров лучше всего применять пенопласты.

Разрабатывается применение гелеобразного водорода, который представляет собой смесь твердого и жидкого водорода, загущенного пироуглеродическим порошком двуокиси кремния [3, 4]. Гелеобразующим агентом для жидкого водорода является пироуглеродическая окись кремния с размером частиц 7 мк. В качестве гелеобразующей добавки исследованы также высокоэнергетические твердые горючие с низким удельным весом, например NaBH_4 . Их можно получать в виде частиц с высокой степенью дисперсности, что необходимо для образования гелей. Даже при 20%-ном содержании NaBH_4 в геле рабочие характеристики жидкого водорода (в случае его использования с жидким кислородом) понижаются не более чем на 4,5%, в паре с жидким фтором — не более чем на 2,5%. В результате предварительных исследований получен целый ряд гелеобразующих добавок, хотя размер частиц их несколько выше требуемого. Так же получены гели жидкого водорода с LiBH_4 и LiAlH_4 . Гелеобразующими горючими добавками могут быть следующие вещества: бораны, метан, гидразин и гидриды некоторых легких металлов. Окончательный выбор гелеобразующего агента (из этого числа) зависит от сравнительной оценки таких их свойств, как низкий удельный вес, энергетические характеристики и способность образования частиц размером менее 50 мк [4]. Свойства жидкого водорода приведены ниже [1—3]:

Мол. вес	2,016	$Q_{\text{исп}}$ (при $t_{\text{кип}}$), ккал/моль	0,216
$t_{\text{затв}}$, °C	—259,21	Давление пара жидкости, мм рт. ст	$p = 4,66687 -$
$t_{\text{кип}}$, °C	—252,76		$-44,9569/T +$
$t_{\text{кр}}$, °C	—239,97	$\eta \cdot 10^6$, снз	$+ 0,020537T^2$
$P_{\text{кр}}$, атм	12,81	при $t_{\text{кип}}$	131
$P_{\text{кр}}$	0,0310	$t_{\text{затв}}$	240
Тройная точка, °C	—259,20	ρ (при $t_{\text{кип}}$)	0,07097
Давление в тройной точке, мм рт. ст	54,0	$V_{\text{мол}}$, см ³ /моль	24,747—
$Q_{\text{обр}}$, ккал/моль			$-0,08005T +$
г., 25° C	0	C_p (ж.), кал/моль·град	$+ 0,012716T^2$
ж., при $t_{\text{кип}}$	—1,885	при $t_{\text{затв}}$	3,31
$Q_{\text{пл}}$ (при $t_{\text{затв}}$), ккал/моль	0,028	—253,2° C	4,50

Соединения водорода с азотом, амины, гидразины. Соединения водорода с азотом широко применяются в ракетной технике. К ним относятся аммиак, гидразин, монометилгидразин и диметилгидразин (табл. 54—56).

Таблица 54
Свойства гидразина [1,2]

$t, ^\circ\text{C}$	ρ	η , спз	C_p , кал/моль·град	p , мм рт.ст.	$t, ^\circ\text{C}$	ρ	η , спз	C_p , кал/моль·град	p , мм рт.ст.
0	1,025	1,312	23,29	2,67	40	0,991	0,738	23,86	33,83
5	1,021	1,211	23,35	3,85	50	0,983	0,653	24,02	56,93
10	1,017	1,119	23,41	5,46	60	0,974	0,582	24,20	92,40
15	1,013	1,038	23,47	7,64	70	0,965	0,522	24,40	145,2
20	1,008	0,964	23,55	10,53	80	0,957	0,472	24,61	221,5
25	1,004	0,900	23,62	14,35	90	0,948	0,429	24,82	329,0
30	1,000	0,840	23,69	19,31	100	0,940	0,391	25,06	477,1
35	0,996	0,785	23,77	25,70	110	0,931	0,359	25,30	676,8

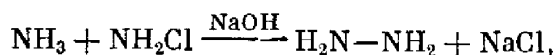
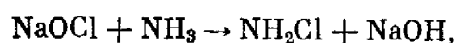
Таблица 55
Свойства жидкого аммиака

$t, ^\circ\text{C}$	ρ	η , спз	C_p , кал/г·град	p , атм	$t, ^\circ\text{C}$	ρ	η , спз	C_p , кал/г·град	p , атм
-77,76	0,734	—	—	—	20	0,610	0,141	1,127	8,74
-70	0,725	—	1,042	0,11	25	0,603	0,135	1,135	10,23
-60	0,714	—	1,048	0,22	30	0,595	0,129	1,143	11,90
-50	0,702	—	1,055	0,42	40	0,580	0,117	1,161	15,85
-40	0,690	—	1,062	0,73	50	0,563	—	1,178	20,73
-33,42	0,682	0,266	1,065	1,03	60	0,545	—	1,213	26,7
-20	0,665	0,209	1,078	1,94	70	0,526	—	1,246	33,7
-10	0,650	0,187	1,087	2,97	80	0,506	—	1,292	42,9
0	0,638	0,169	1,098	4,38	90	0,483	—	1,356	53,4
10	0,625	0,155	1,112	6,27	100	0,457	—	1,442	64,7

Таблица 56
Свойства несимметричного диметилгидразина [2]

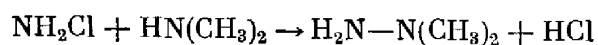
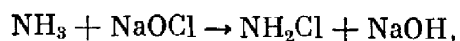
$t, ^\circ\text{C}$	ρ	η , спз	C_p , кал/ /моль·град	p , мм рт.ст.	$t, ^\circ\text{C}$	ρ	η , спз	C_p , кал/ /моль·град	p , мм рт.ст.
-57,2	0,87	5,7	36,37	—	20	0,79	0,54	39,04	110
-50	0,86	3,8	36,62	0,7	25	0,786	0,51	39,20	130
-40	0,85	2,4	36,96	2	30	0,78	0,48	—	190
-30	0,84	1,7	37,31	5	40	0,77	0,41	—	300
-20	0,83	1,3	37,66	11	50	0,76	0,36	—	450
-10	0,82	1,0	38,00	23	60	0,75	0,31	—	670
0	0,81	0,78	38,35	41	70	0,74	0,28	—	1000
10	0,80	0,64	38,70	70					

Гидразин получают путем синтеза Рашига [5]:

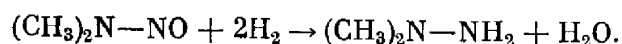
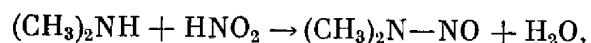


Температура плавления гидразина $1,53^\circ \text{C}$, давление пара твердого гидразина при 0°C равно $2,60 \text{ мм рт. ст.}$ Плотность твердого гидразина составляет $1,146$ при -5°C , а плотность жидкости определяется уравнением $\rho = 1,0253 - 0,00875 T$. Удельную теплоемкость жидкого гидразина можно вычислить по формуле $C_p = 24,696 - 0,0218 T + 0,000061 T^2$.

В промышленности применяются два метода получения несимметричного диметилгидразина (НДМГ) [1, 2]. Синтез через стадию образования хлорамина



аналогичен синтезу Рашига для гидразина, причем он особенно пригоден для получения алкил- и диалкилгидразина. Другой метод получения несимметричного диметилгидразина основан на восстановлении нитрозо-диалкилгидразина [1, 2]:



Монометилгидразин (ММГ) можно получить общими для алкилгидразинов методами, рассмотренными в случае несимметричного диметилгидразина. Удельная теплоемкость его равна $32,25 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$ при 25°C , давление пара $49,63 \text{ мм рт. ст.}$ при 25°C и 400 мм рт. ст. при 70°C , вязкость $19,0 \text{ сПз}$ при -55°C и $0,78 \text{ сПз}$ при 25°C , а плотность $0,938$ при -50°C и $0,897$ при 0°C [2].

Свойства симметричного диметилгидразина: температура замерзания $-8,92^\circ \text{C}$; температура кипения $81,5^\circ \text{C}$; теплота плавления $3,296 \text{ ккал/моль}$; теплота испарения $9,40 \text{ ккал/моль}$ при 25°C , теплота образования $12,2 \text{ ккал/моль}$; теплоемкость $40,88 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}$ при 25°C , давление пара $70,1 \text{ мм рт. ст.}$ при 25°C , плотность при 20°C равна $0,827$ [2].

Тетраметилгидразин имеет температуру замерзания -22°C ; температуру кипения 125°C ; плотность $0,8895$ при 25°C ; коэффициент вязкости $0,75 \text{ сПз}$ при 25°C ; давление пара $8,8 \text{ мм рт. ст.}$ при 25°C .

Гидразин, монометилгидразин и несимметричный диметилгидразин широко используются в качестве ракетных горючих. Следовало бы отдать предпочтение гидразину в связи с его лучшими энергетическими характеристиками — более высокой плотностью и отсутствием в его составе углерода, — но он имеет сравнительно высокую температуру замерзания. Поэтому в качестве высокоэффективных долгохраняемых ракетных горючих часто используются смесевые горючие. В стратегической ракете США «Титан-II» используется смесь 50% гидразина и 50% несимметричного диметилгидразина, получившая название аэрозина. Свойства этой смеси приведены в табл. 57. Коэффициент теплопроводности этой смеси при 25°C равен $0,000606 \text{ ккал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$.

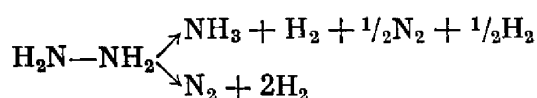
Диметилгидразин применяется в США в качестве пускового горючего в ракетах противовоздушной обороны, добавляется к керосинам, применяемым в ЖРД с азотной кислотой для активизации процесса горения.

Таблица 57
Свойства аэрозина [2, 4]

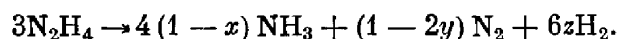
$t, ^\circ\text{C}$	ρ	$\eta, \text{спз}$	$C_p, \text{кал/г}\cdot^\circ\text{град}$	мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	ρ	$\eta, \text{спз}$	$C_p, \text{кал/г}\cdot^\circ\text{град}$	мм рт. ст.
-10	0,930	1,78	0,680	26	30	0,894	0,83	0,698	166
0	0,921	1,41	0,684	46	40	0,885	0,74	0,702	259
10	0,912	1,15	0,689	69	50	0,875	0,65	0,707	378
20	0,903	0,97	0,693	104	60	0,866	0,58	0,711	541
25	0,899	0,89	0,695	131	70	0,857	0,53	0,716	745

Смесь 40% диметилгидразина и 60% диэтилендиамина получила название хайдина. Эти горючие с азотной кислотой, содержащей 15% окислов азота, развивают следующие значения удельного импульса (*сек*) при перепаде $p/p_0 = 50$ [2,4]: керосин 247, аэрозин 257, хайдин 253. Термическое разложение этих горючих важно с точки зрения безопасности их эксплуатации и условий хранения. Особый интерес представляет термическое разложение гидразина и несимметричного диметилгидразина, поскольку эти соединения были предложены в качестве однокомпонентных ракетных топлив.

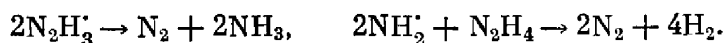
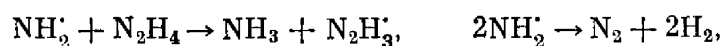
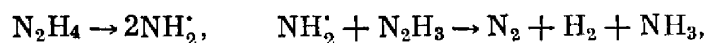
Термическое разложение гидразина изучалось весьма подробно. Оно происходит при 250—310° С в соответствии с уравнением реакции



которая является гетерогенной. В результате разложения аммиака образуется водород. Для быстропротекающей реакции разложения гидразина в ракетных двигателях на однокомпонентном топливе применяются специальные катализаторы. В качестве катализаторов разложения гидразина используются смеси окислов, например $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$, $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{MoO}_3$. Особенно эффективен катализатор Shell-430, который представляет собой окись алюминия, пропитанную иридием [2]. Катализаторы Н-7, НА-3 состоят из металлических никеля и кобальта, осажденных на окись алюминия; перед применением эти катализаторы требуют подогрева до 316—426° С. Разложение гидразина может быть описано уравнением



Механизм термического разложения и разложения со взрывом включает реакции с участием свободных радикалов [2]:



Температура воспламенения гидразина на воздухе равна 270° С. Катализаторами этого процесса служат платина, окись железа, железо и нержавеющая сталь, причем наиболее эффективны железо и окись железа. В присутствии активной окиси железа гидразин воспламеняется на воздухе

при комнатной температуре (23°C). Смесевое горючее, состоящее из 50 вес. % несимметричного диметилгидразина и 50 вес. % гидразина, имеет температуру самовоспламенения 270°C , т. е. по существу такую же, как и гидразин.

Аммиак более стабилен на воздухе и не воспламеняется ниже 850°C . Аммиак, гидразин, несимметричный диметилгидразин и смесевое горючее из 50% гидразина и 50% несимметричного диметилгидразина не чувствительны к удару. Гидразин в незамкнутом объеме не чувствителен к статическому разряду с энергией выше 2,63 Дж. Несимметричный диметилгидразин наиболее подвержен медленному окислению на воздухе при комнатной температуре, тогда как для гидразина наиболее характерны каталитические реакции. Метилгидразин в отношении чувствительности к каталитическим реакциям напоминает гидразин.

При работе с аммиаком в основном следует принимать такие же меры предосторожности, как и в случае любого другого горючего. Влажный аммиак не оказывает коррозионного действия на железо, сталь и алюминий. В качестве материала для контейнеров рекомендуется применять стали. К металлам, которые медленно корродируют (скорость коррозии меньше $0,05\text{ мм/год}$) при действии безводного аммиака при обычных температурах, относятся чугун, нержавеющая сталь, монель-металл, никель, алюминий, золото, платина, тантал, титан и цирконий. Аммиак быстро реагирует с медью, латунью, цинком, бронзой и многими сплавами. Из неметаллических материалов можно применять тефлон, асбест, стекло, керамику, каучуки и некоторые пластические материалы. В общем выбор металлических материалов для гидразина более сложен, чем для метилпроизводных гидразина, так как гидразин менее стабилен. Метилгидразины оказывают более сильное действие на эластомеры и другие органические материалы.

Наиболее подходящими для работы в контакте с гидразином являются следующие неметаллические материалы: тефлон, полиэтилен, стекло, силиконовые каучуки, синтетические каучуки, поливинилхлорид и некоторые сополимеры.

Контейнеры для несимметричного диметилгидразина следует изготавливать из малоуглеродистой стали, а также нержавеющих сталей. Наилучшими неметаллическими материалами для работы в контакте с несимметричным диметилгидразином являются тефлон, полиэтилен, каучук и графит.

Аммиак как жидкое ракетное горючее применяется в паре с жидким кислородом (США) и другими окислителями. Гидразин в качестве компонента ракетного горючего аэрозина используется в паре с четырехокисью азота. В таком сочетании гидразин немного эффективнее несимметричного диметилгидразина. Гидразин применяется также в качестве однокомпонентного топлива во вспомогательных двигателях.

Несимметричный диметилгидразин более стабилен и менее взрывоопасен, чем гидразин и метилгидразин. Он широко применяется с азотнокислотными окислителями и с четырехокисью азота, образуя самовоспламеняющиеся топлива, и используется в топливах с жидким кислородом [2].

В ракетных топливах нередко применяются амины, так как на их основе с азотнокислыми окислителями получают самовоспламеняющиеся топлива. Органические амины можно рассматривать как производные аммиака, точно так же, как метилгидразины являются производными гидразина (табл. 58—62).

Таблица 58
Свойства алкиламинов

Свойство	Метил-амин	Диметиламин	Триметил-амин	Этиламин	Триэтиламин
Мол. вес	31,059	45,086	59,113	45,086	101,194
$t_{кип}$, °C	—6,32	6,88	2,87	16,6	89,5
$t_{затв}$, °C	—93,46	—92,19	—117,1	—81,0	—114,8
$t_{кр}$, °C	156,9	164,6	161,0	—	262
$p_{кр}$, атм	73,6	51,7	41	—	30
ρ	0,656	0,649	0,627	(0,679)	0,723
$Q_{обр}$, ккал/моль	8,7	6,2	10,6	19,6	39,9
$Q_{пл}$, ккал/моль	1,466	1,420	1,564	—	—
$Q_{исп}$, ккал/моль	6,169	6,330	5,482	6,70	—
$t_{воспл}$, °C					
на воздухе	430	402	190	—	—
в кислороде	400	346	175	—	—

Таблица 59
Свойства жидкого триметиламина

t , °C	ρ	C_p , кал/ /моль·град	η , спз	p , мм рт. ст.	t , °C	ρ	C_p , кал/ /моль·град	η , спз	p , мм рт. ст.
—110	—	27,6	—	—	0	0,657	31,3	—	700
—90	—	27,8	—	—	10	0,646	—	0,202	1000
—70	—	28,2	—	—	20	0,633	—	0,185	1400
—50	—	28,9	—	—	25	0,627	—	0,177	1700
—40	0,705	29,3	—	—	30	0,621	—	0,169	1900
—30	0,693	29,8	—	—	40	0,609	—	0,153	2500
—20	0,681	30,2	—	290	50	0,597	—	—	3300
—10	0,669	30,8	—	480	60	0,586	—	—	4200

Таблица 60
Свойства триэтиламина

t , °C	ρ	η , спз	p , мм рт. ст.	t , °C	ρ	η , спз	p , мм рт. ст.
—40	—	1,67	—	50	—	—	200
—70	0,784	1,18	—	60	—	—	300
0	—	—	18	70	—	—	400
10	—	—	30	77	—	0,51	—
20	0,729	—	50	80	—	—	580
25	0,723	—	65	100	—	—	1000
30	—	—	83	110	—	0,44	—
40	—	—	130				

Таблица 61
Свойства некоторых полиаминов

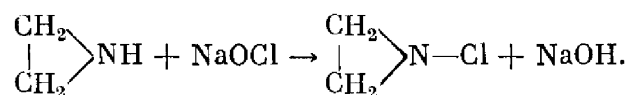
Свойство	Этиленди- амин	Диэтилен- триамин	Свойство	Этиленди- амин	Диэтилен- триамин
Мол. вес	60,102	103,172	ρ при t , °C	—	0,959
$t_{\text{кип}}$, °C	116,9	206,7	15,5	—	0,955
$t_{\text{затв}}$, °C	10,8	—39	20	0,900	0,950
$Q_{\text{обр}}$, ккал/моль	8,8	40,5	25	—	—
$Q_{\text{пл}}$, ккал/моль	4,63	—	η (спз) при t , °C	—	8,2
$Q_{\text{исп}}$, ккал/моль	10,0	12,3	15,5	—	7,2
			20	1,60	—
			25	1,54	—

Таблица 62
Свойства гидридов азота [2—5]

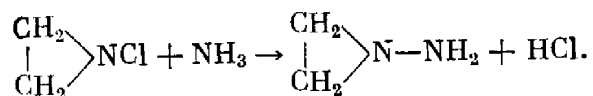
Свойство	Аммиак	Гидразин	Несимметрич- ный диме- тилгидразин	Монометил- гидразин	Смесь гидразина и несимметричного диметилгидразина *
Мол. вес	17,032	32,048	60,102	46,075	45,484
$t_{\text{затв}}$, °C	—77,76	1,53	—57,2	52,4	—7,3
$t_{\text{кип}}$, °C	33,42	113,5	63,1	87,5	70,1
$t_{\text{кр}}$, °C	132,4	380	250	—	334
$P_{\text{кр}}$, атм	112	145	53,5	—	115,4
ρ	0,603	1,004	0,784	0,784	0,899
$Q_{\text{обр}}$ (ж.), ккал/моль	17,13	12,05	—11,3	—13,1	—12,85
$Q_{\text{пл}}$, ккал/моль	1,352	3,025	2,407	2,491	—
$Q_{\text{исп}}$, ккал/моль	0,305	10,70	8,366	9,648	10,78

* При соотношении 50 : 50 (вес. %).

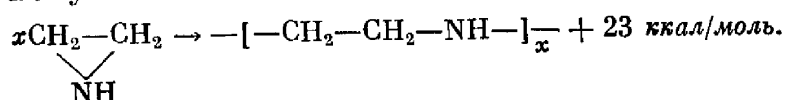
Среди циклических аминов большой интерес представляет этиленимин [7]. Это легкокипящее соединение, которое применяется главным образом для получения полимера — полиэтиленимина, но предлагалось как горючее. Этиленимин получается из этаноламина. Для этого водный раствор этаноламина смешивается с эквивалентным количеством 95%-ной серной кислоты и упаривается при перемешивании в вакууме до 160° С. Раствор сульфита моноэтанолamina подается в кипящий раствор щелочи в куб установки; выход составляет 91 %. Этиленимин представляет собой легкокипящую жидкость с $t_{\text{кип}} = 55 \div 56^\circ \text{C}$, $t_{\text{пл}} = -78^\circ \text{C}$ и удельным весом $\rho = 0,837$, вязкость 0,418 спз. Теплота его образования — 26 ккал/моль. При взаимодействии этиленимина с гипохлоритом образуется этилен-N-хлоримин:



Из последнего получается этиленгидразин [2]:



Этиленимин и этиленгидразин рекомендуется использовать для производства высокоэффективных ракетных топлив. Полимеризацией этиленими-на получается полиэтиленимин [2, 6, 7]:



Полиэтиленимин применяется для получения анионообменных смол, пленок, мембран, как отвердитель эпоксидных смол. Мономер этиленимин чрезвычайно токсичен, но его полимеры безопасны [5].

Низкая теплота образования, достаточно высокий удельный вес, способность к самовоспламенению с окислителями делают этиленимин и этиленгидразин привлекательными горючими для ЖРД. Однако препятствием к их использованию является высокая токсичность этих соединений, хотя она, по-видимому, не выше, чем у фтора и других фторокислителей, применение которых ожидается в недалеком будущем [2, 8, 9].

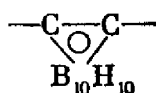
ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Рожков, О. А. Алиматов, А. А. Ильинский. Получение жидкого водорода. М., «Химия», 1967.
- 1а. Aviation Week Space Technology, 104, N 1 (1976).
2. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.
3. Космонавтика (Малая энциклопедия). Под ред. В. П. Глушко. М., «Советская энциклопедия», 1970.
4. M. Dekker. Chemical rockets and flame and explosives technology. New York — London, Pergamon Press, 1969.
5. Я. М. Паушкин. Химия реактивных топлив. М., Изд-во АН СССР, 1962.
6. П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин. Химия этиленими-на. М., «Наука», 1966.
7. Сб. Методы синтеза и использования полиэтиленими-на в народном хозяйстве. М., «Наука», 1976.
8. Е. С. Фриденсон. Основы ракетной техники. М., Военное изд-во, 1973.
9. В. Н. Зрелов, Е. П. Серегин. Жидкие ракетные топлива. М., «Химия», 1975.

Глава II

ГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ И БОРА

В связи с разработкой высокоэнергетических топлив для ЖРД, ТРТ и ГРД стали привлекать внимание как горючие элементы и их соединения, которые при сгорании с кислородом или фтором выделяют наибольшее количество тепла. Среди них — соединения бериллия с водородом (BeH_2), бора с водородом (B_2H_6 , B_5H_9 , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$), лития с водородом (LiH), органические соединения гидридов бора, главным образом карбораны



Многие из гидридов металлов и неметаллов до недавнего времени не получались в полупромышленных или промышленных масштабах и были редкими лабораторными препаратами. Теперь многие из этих соединений стали доступны в связи с потребностями в ракетной технике [1, 2]. Рассмотрим эти соединения и перспективы их применения.

1. ГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

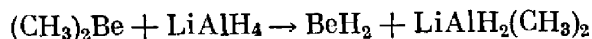
Среди гидридов металлов представляют определенный интерес гидриды бериллия, лития и их более сложные соединения с другими элементами. В топливных парах с кислородом и фтором они дают больший энергетический эффект, чем исходные металлы. Гидрид бериллия до недавнего времени был известен либо в виде растворов в эфирах, с которыми он образует комплексные соединения, либо в виде твердых бесцветных полимеров, содержащих обычно небольшое количество растворителя. Свойства ряда гидридов металлов приводятся в табл. 63.

Таблица 63
Свойства твердых гидридов [3, 4]

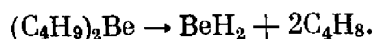
Свойство	LiH	BeH ₂	MgH ₂	Свойство	LiH	BeH ₂	MgH ₂
Мол. вес.	7,948	11,029	26,336	C_p , кал/г·град	0,842	1,0	0,324
$t_{\text{пл}}$, °C	—	686	—	$Q_{\text{обр}}$, ккал/моль	21,63	1,0	18,2
$t_{\text{разл}}$, °C	972	240	280	$Q_{\text{пл}}$, ккал/моль	7,0	—	—
$\rho_{20^\circ\text{C}}$	0,816	0,59	1,42				

Гидриды лития и магния бурно реагируют с водой, поэтому их часто используют как источники водорода. Порошкообразный гидрид лития может воспламеняться самопроизвольно во влажном воздухе или при действии небольших количеств воды, но реакция замедляется до некоторой степени образованием защитной пленки. Большой интерес как энергетический компонент представляет гидрид бериллия.

Топливная комбинация $H_2-BeH_2-O_2$ (удельный импульс 500 сек в пустоте), а также введение BeH_2 в состав топлив для гидридных двигателей может дать наибольший теоретический удельный импульс. Препаративно гидрид бериллия получается восстановлением алкильных соединений бериллия



или пиролизом ди-*tert*-бутилбериллия



Однако ни одна из этих реакций не дает достаточно чистого гидрида бериллия. Известен целый ряд жидких элементоорганических соединений бериллия, но они содержат относительно мало металлического бериллия. Например, диэтилбериллий содержит бериллия 13,4%, дипропилбериллий 9,5% и дибутилбериллий 7,3%.

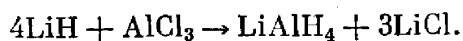
Метилгидридбериллий CH_3HBe содержит 36% бериллия. Известен твердый метиленбериллий $BeCH_2$ с температурой разложения 220—230° С. Простые гидриды металлов дают ряд сложных гидридов (табл. 64).

Таблица 64

Свойства некоторых сложных гидридов металлов [2—4]

Свойство	$LiAlH_4$	$LiBH_4$	$Be(BH_4)_2$	$Mg(AlH_4)_2$	$Al(BH_4)_3$
Мол. вес.	37,952	21,792	38,717	86,344	71,536
$t_{пл}, ^\circ C$	—	280	—	—	64,5
$t_{кип}, ^\circ C$	—	—	91,3	—	44,5
$t_{разл}, ^\circ C$	137	280	123	140	—
ρ	0,917	0,66	0,604	1,046	0,538
$C_p, кал/г \cdot град$	0,545	0,907	—	—	0,65
$Q_{обр}, ккал/моль$	28,0	45,522	25,8	36,5	74,7

Литийалюминийгидрид применяется в промышленности и используется как восстановитель. Его получают по реакции



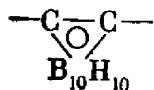
Литийалюминийгидрид отделяется от хлористого лития эфиром.

2. ГИДРИДЫ БОРА И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Бор и гидриды бора — бороводороды — как горючие для реактивных двигателей привлекают внимание с конца 40-х годов, т. е. более 25 лет. В этот период разрабатывалась технология получения этих веществ и их производных. Интерес к бороводородам возрастал или уменьшался по

мере появления новых видов авиационной техники, ракет и космических аппаратов.

Среди бороводородов стабильными в отсутствие кислорода являются: диборан B_2H_6 — газообразное вещество; декаборан $B_{10}H_{14}$ — твердое вещество; декаборинены $B_{10}H_{13}-R$ — твердые и жидкие вещества; низко- и высокомолекулярные карбораны, производные декаборана, имеющие формулу



Кроме того, имеется ряд нестабильных соединений бора с водородом, которые не представляют интереса для технических целей.

При разработке технологии производства бороводородов и их производных предполагалось использовать их для следующих целей: для авиационных горючих с высокой теплотворной способностью около 15 000 ккал/кг (1946—1955 гг.); твердых ракетных топлив (в виде компонентов) (1955—1965 гг.); связующих твердых ракетных топлив в соединениях с каучуками; ускорителей горения твердых ракетных топлив; компонентов криогенных топлив (например, диборан с окисью фтора для космических полетов).

Применение диборана, по-видимому, является реальным, и B_2H_6 предполагается использовать в США для космических полетов как долгохраняемое топливо в условиях космоса. В связи с тем, что декаборан в результате почти 25-летних исследований стал доступным, хотя и очень дорогим веществом, были сделаны новые открытия по синтезу производных этого соединения, жидких алкилпроизводных и нового класса веществ — карборанов. Карбораны имеют устойчивое карборановое кольцо с сопряженной системой связей.

Диборан является первым гидридом бора, который был получен Шлезингером [1, 4] из галогенидов бора при их восстановлении. Хотя диборан является чрезвычайно токсичным соединением и легко самовоспламеняется на воздухе, однако он достаточно устойчив и, как указывалось, предполагается его применение в качестве криогенного горючего. Рассмотрим физико-химические свойства диборана (табл. 65).

Таблица 65

Физико-химические свойства диборана B_2H_6 [1—3]

$t, ^\circ\text{C}$	ρ	$\eta, \text{сПз}$	$C_p, \text{кал/г}\cdot^\circ\text{град}$	$p, \text{мм рт.ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	ρ	$\eta, \text{сПз}$	$C_p, \text{кал/г}\cdot^\circ\text{град}$	$p, \text{мм рт.ст.}$
—260 ($t_{\text{пл}}$)	—	—	0,019	—	—92,5 ($t_{\text{кип}}$)	0,430	87,8	0,655	760
—250	—	—	0,063	—	—80	0,414	84,6	0,670	1 820
—230	—	—	0,200	—	—60	0,386	79,5	0,715	3 420
—195	0,580	—	—	—	—40	0,355	74,5	0,780	6 760
—160	—	—	0,650	1,2	—20	0,318	69,3	0,853	11 900
—140	0,490	—	0,650	27	0	0,272	64,2	—	19 500
—130	0,478	97,5	0,650	63	+15	0,206	60,3	—	27 400
—110	0,453	92,4	0,650	240	16,7 ($t_{\text{кр}}$)	—	—	—	30 000
—100	0,440	89,8	0,650	475					

По температуре кипения ($-92,5^{\circ}\text{C}$) и температуре плавления (-260°C) диборан подходит как криогенное горючее, а энергетические показатели его с окисью фтора очень высоки. В жидком виде диборан может храниться только при очень низких температурах.

В качестве стабильного боргидрида представляет интерес декаборан как возможный компонент топлив и исходное вещество для получения его производных. Декаборан плавится при температуре $98,7^{\circ}\text{C}$, плотность жидкого декаборана при 100°C составляет 0,78, температура самовоспламенения на воздухе равна 147°C . Давление пара декаборана в зависимости от температуры приведено ниже:

$t, ^{\circ}\text{C}$	15,5	25	55	65	93,7	100	122
$p, \text{ мм рт. ст.}$	0,04	0,05	0,3	1,4	12,7	19,0	51,2

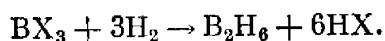
Все бораны очень токсичны. Опасные концентрации создаются еще до того, как они обнаруживаются по запаху, поэтому при работе с ними необходимо применять специальные индикаторы для открытия небольших концентраций в воздухе. Сравнение физико-химических свойств двух бороводородов приводится в табл. 66.

Таблица 66
Свойства некоторых боранов [1, 2]

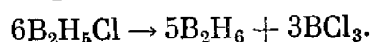
Соединение	$t_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$	$Q_{\text{обр}}^*, \text{ ккал/моль}$
B_2H_6	$-165,5$	$-92,5$	9,8 (г.)
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	98,78	219	6,9 (тв.)

* При температуре $298,15^{\circ}\text{C}$.

Бораны получают несколькими методами. Известен ряд способов получения диборана. Впервые открытый Шлезингером и Бургом [4, 5] метод получения диборана был основан на гидрировании галогенидов бора водородом по суммарному уравнению

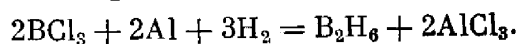


Гидрирование треххлористого бора проводится в мощном электрическом разряде. Газообразные продукты реакции направляются в конденсатор, охлаждаемый жидким воздухом, где конденсируются и отделяются от водорода. Диборан выделяется из конденсата нагреванием до температуры 0°C при давлении 2 атм. Хлордиборан диспропорционирует по реакции



Выход диборана при пересчете на прореагировавший треххлористый бор составляет 80%, конверсия треххлористого бора — около 25%.

Предложен способ гидрирования восстановлением паров галогенидов бора водородом в присутствии металлов при повышенных температурах [4]:



Реакция проводилась следующим образом: смесь газообразного BCl_3 и H_2 при избытке водорода пропускалась через слой алюминиевых гранул,

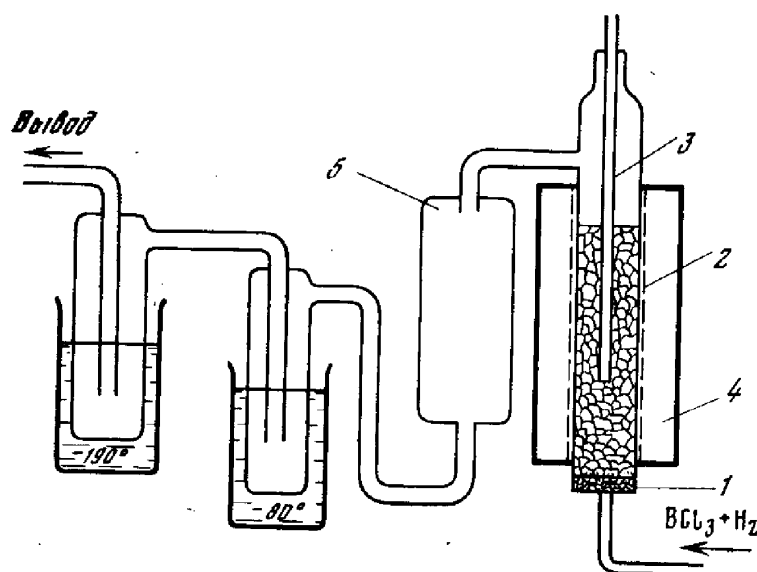


Рис. 31. Схема лабораторной установки для получения диборана

1 — стеклянная вата; 2 — алюминиевые гранулы; 3 — термопара; 4 — печь; 5 — ловушка для хлористого алюминия

помещенных в трубке из стекла «пирекс», при 350°C . Установка для получения диборана этим способом изображена на рис. 31. Продукты реакции конденсировались в двух ловушках с температурой -80 и -190°C . Диборан и хлордиборан вместе с непрореагировавшим трихлоридом бора собирались главным образом в первой ловушке и затем отделялись разгонкой от BCl_3 . Зависимость выхода диборана и конверсии треххлористого бора от условий проведения реакции видна из табл. 67.

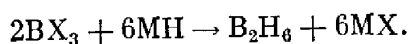
Таблица 67

Выход B_2H_6 и конверсия BCl_3 в зависимости от условий реакции [1, 2]

$t, ^{\circ}\text{C}$	Соотношение $\text{H}_2 : \text{BCl}_3$	Время контакта, сек	Продукты конденсации, мол. %			Степень конверсии BCl_3 , %
			B_2H_6	HCl	BCl_3	
320	3 : 1	12	3,5	1,3	95,2	6,7
350	3 : 1	12	5,8	0	94,2	11
360	4 : 1	5	2,9	4,1	93	6
450	6 : 1	6	17,2	3,9	78,9	30
450	6 : 1	15	8,8	1,7	89,5	16,4
475	6 : 1	6	12,4	1,7	85,9	20,4
500	6 : 1	4	6,7	0,9	92,4	12,5

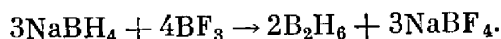
Таким же образом со смесью треххлористого бора и водорода взаимодействуют магний, цинк и натрий (расплавленный), хотя первые два металла дают более низкий выход диборана. Для лучшего удаления твердых продуктов реакции рекомендуется применение контактной массы, содержащей помимо металлов различные соли, способные к образованию жидких эвтектик, или соединений с галоидными солями применяемых металлов. Эти жидкие продукты постепенно стекают с контактной массы, что устраняет необходимость в последующем отделении галогенида металла от газообразных продуктов реакции. Для реакции гидрирования галогенидов бора, в частности фтористого бора в присутствии расплавленного натрия, предложена специальная аппаратура.

Получение диборана восстановлением галогенидов бора гидридами металлов осуществляется по реакции

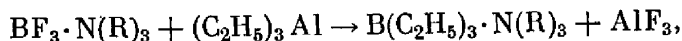


Реакция проводится в присутствии растворителей при средних температурах или в присутствии водорода при повышенных температурах. Например, насадка из порошкообразного гидрида натрия помещается в реактор и через нее пропускается смесь BCl_3 с водородом в отношении 1 : 2 при температуре 180 или 200—220° С. В продуктах реакции обнаруживается значительное количество диборана. Присутствие водорода необходимо для удаления диборана из зоны нагрева во избежание его пиролиза: водород может быть заменен азотом. Образующиеся гидриды бора могут быть выделены конденсацией газообразных продуктов реакции при температурах порядка —190° С, а затем путем разгонки и дробной конденсации получают B_2H_6 , B_4H_{10} , B_6H_{10} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$.

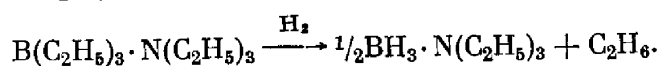
Разработаны варианты проведения реакции восстановления трехфтористого бора гидридами металлов в среде безводного эфира. Восстановление трехфтористого бора гидридом натрия идет спокойнее, но, чтобы достигнуть хорошего выхода (более 50%), реакцию необходимо вести при повышенных температурах (до 100° С). Диборан получают также по реакции



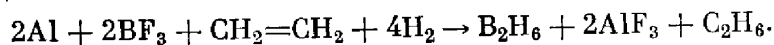
Диборан может быть получен из фтористого бора, триэтилалюминия и водорода в присутствии третичного амина. Комплекс фтористый бор—триалкиламин обрабатывается триэтилалюминием, получаемым из этилена, алюминия и водорода:



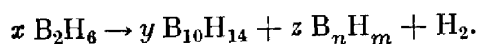
а из образующихся триалкилбора и амина при эквимолярном отношении при температуре 200—220° С под давлением в присутствии водорода регенерируется N-триалкилборан $\text{BH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$:



Общее уравнение синтеза диборана из исходных продуктов имеет такой вид:



Декаборан представляет собой твердое соединение сложного строения. Структура его показана на рис. 32. Единственный способ получения декаборана — пиролиз диборана (120—240° С) и других бороводородов. Получение декаборана в больших количествах [2, 4] ведут в циркуляционных системах при атмосферном или повышенном давлениях с быстрым охлаждением продуктов реакции, конденсацией образующегося декаборана и возвратом непрореагировавшего диборана совместно с образовавшимся по реакции водородом. Разбавление диборана водородом способствует протеканию процесса за счет уменьшения образования твердых бороводородов. Указывают, что при циркуляции диборана в течение 1 час ($\frac{1}{2}$ час при 240° С и $\frac{1}{2}$ час при 230° С) получен декаборан с выходом 78,3%, причем в реакцию вступает 90% взятого диборана [2, 4]:



Через подогреватель, нагреваемый горячим маслом, диборан сверху поступает в реактор. Реактор представляет собой трубку диаметром 50 мм и длиной 1200 мм, снабженную нагревательной обмоткой, защищенной от конвекции стеклянной рубашкой. Продукты реакции, выходящие из нижней части реактора по обогреваемой трубе, поступают в первичный конденсатор, охлаждаемый водой с температурой 30° С. Газы в конденсаторе движутся снизу вверх. Декаборан, оседающий на стенках, удаляется с помощью скребка, падает вниз и собирается в приемнике. Из первичного конденсатора продукты реакции поступают в хвостовой конденсатор, охлаждаемый до -80° С. Здесь отделяется пентаборан, поступающий затем в сборник. Несконденсировавшиеся газы собираются в емкости, откуда при помощи газодувки возвращаются в реактор. Скорость циркуляции 9—10 л/мин.

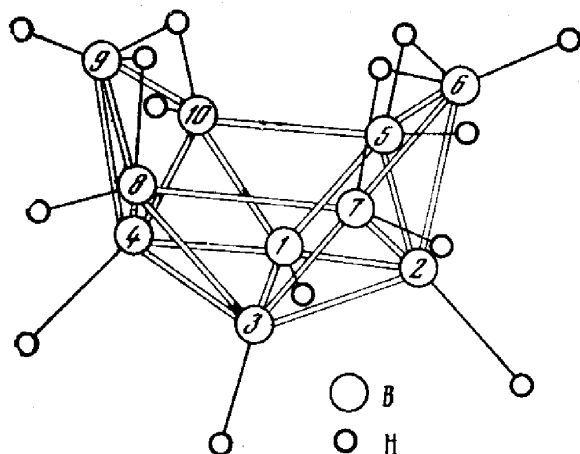


Рис. 32. Структура декаборана

Высокий выход декаборана в пересчете на прореагировавший диборан достигается при работе с постоянной добавкой диборана по мере его расходования. Оптимальной температурой является 180—185° С, так как уже при 200° С количество твердых побочных продуктов резко возрастает, а при более низкой температуре степень конверсии невелика.

При проведении пиролиза в аппарате, где диборан пропускают через узкий (8—10 мм) зазор между горячей и холодными (20° С) стенками, были получены следующие результаты:

Температура стенки, °С	150	200	230	250	275	280
Количество вступившего в реакцию B_2H_6 , %	0,7	36,4	47,5	65,0	75,5	70
Выход $B_{10}H_{12}$, %	5,4	51,1	61,6	68,0	77,0	72

Пиролиз диборана с образованием декаборана при повышенных давлениях идет при более низких температурах.

Получение декаборана пиролизом диборана в присутствии растворителя может быть осуществлено по непрерывной схеме. В реактор, пред-

Т а б л и ц а 68

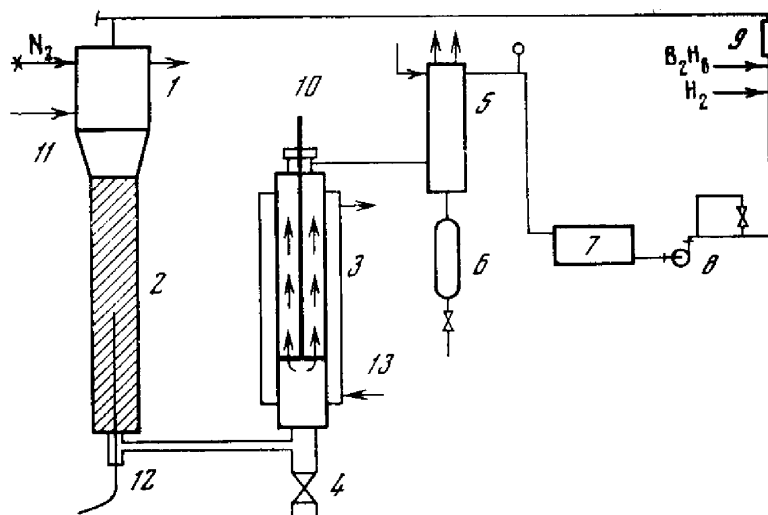
Получение декаборана в циркуляционной системе [1, 4]

Время контакта, сек	Степень конверсии B_2H_6 , %	Выход $B_{10}H_{12}$, %	Время контакта, сек	Степень конверсии B_2H_6 , %	Выход $B_{10}H_{12}$, %
22	62	41—52	6	71—88	50—60
12	68—70	42—52	4	72—77	50—56

П р и м е ч а н и е. Температура 180—185° С; избыточное давление 0,7—0,77 атм; концентрация диборана в поступающей смеси 26—44%; выход $B_{10}H_{12}$ в пересчете на прореагировавший B_2H_6 .

Рис. 33. Схема пилотной установки для получения декаборана

1 — подогреватель; 2 — реактор;
3 — конденсатор; 4 — приемник
реакционной смеси; 5 — второй
конденсатор при -80°C ; 6 —
сборник декаборана; 7 — емкость;
8 — газодувка; 9 — расходомер;
10 — мешалка; 11 — подача
хладоагентов; 12 — термопара;
13 — подача воды в холодиль-
ник



ставляющий собой трубу с насадкой из колец Рашига, со скоростью $1,6 \text{ л/мин}$ подается диборан под давлением 28 атм . Температура в реакторе 82°C . Подача диборана регулируется так, чтобы отходящие газы содержали 55% водорода. Бороводороды, образовавшиеся при пиролизе, поступают в холодильник, где кристаллизуется декаборан. После отделения декаборана на фильтре маточник через нагреватель возвращается на орошение реактора (табл. 68, 69).

Таблица 69

Получение высших бороводородов в циркулирующем растворителе [4]

Время *, час	Содержание бороводородов, %		Время *, час	Содержание бороводородов, %	
	B_4H_{10}	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$		B_4H_{10}	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$
0,5	6,9	3,7	3,0	6,8	29,3
1,0	8,0	11,3	4,5	7,4	36,2
2,0	5,2	18,5	6,0	6,9	42,6

* С начала процесса.

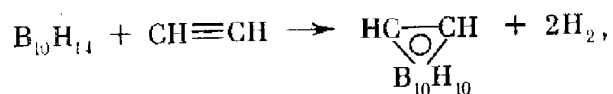
Выделение декаборана из смеси твердых продуктов пиролиза бороводородов производится экстракцией углеводородами. Установка получения декаборана показана на рис. 33.

При получении декаборана сконденсировавшуюся смесь жидких и твердых бороводородов разбавляют циклогексаном и затем упаривают. При этом твердые бороводороды выпадают в осадок. После отделения осадка маточник, представляющий собой раствор декаборана в циклогексане, охлаждают до 10°C и отфильтровывают выпавший декаборан. Декаборан-сырец растворяют в пентане при $16,5^{\circ}\text{C}$, отфильтровывают нерастворившиеся твердые бороводороды и охлаждают раствор.

3. КАРБОРАН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

При взаимодействии декаборана с ацетиленом или его гомологами получается новое соединение, которое называется карбораном и имеет карборановое кольцо, обладающее специфическими свойствами. Реакция

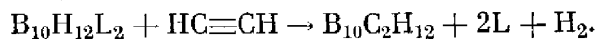
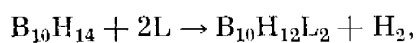
проходит по уравнению [5—8]



При этом образуется устойчивое карборановое ядро.

Карборан и его производные образуют особый класс борорганических соединений, которые стабилизируются благодаря делокализации валентных электронов и проявляют свойства, характерные для ароматических соединений.

Карборановое ядро получается в результате вытеснения группировкой $-\text{C}\equiv\text{C}-$ лигандов из соединений $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{L}_2$. Карборан легко получается при действии ацетилена и его производных на декаборан в присутствии органических оснований. Реакция идет в две стадии:



Основание регенерируется и, таким образом, играет роль посредника в реакции. Наиболее подходящими являются основания Льюиса (L), легко образующие с декабораном соединения $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{L}_2$, например диметилформамид, диметиланилин и др. Могут быть применены также тетрагидрофуран, диоксан и др. С алифатическими аминами выход низкий, так как основным продуктом взаимодействия их с аминами является не $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{L}_2$.

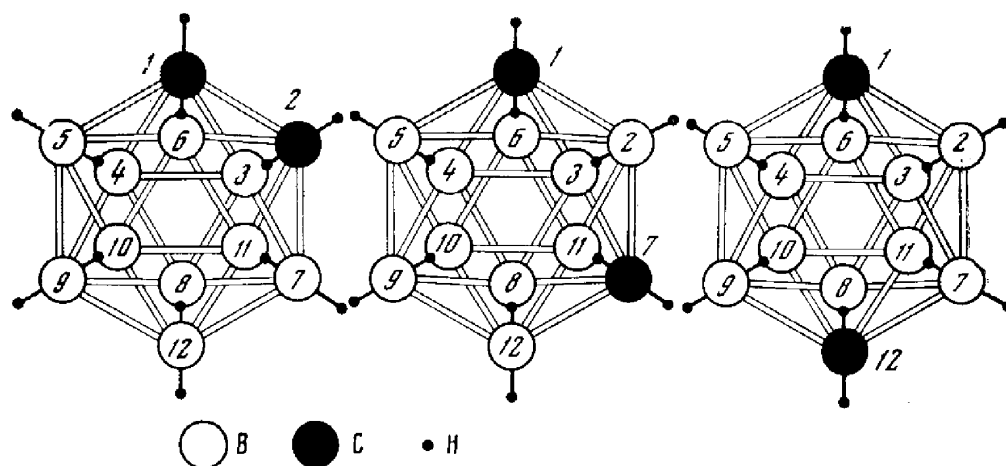
Через раствор декаборана в смешанном катализаторе (диэтилсульфид и пропиловый эфир) сначала при 40°C , а затем при 90°C пропускают ацетилен. По окончании поглощения отгоняют растворитель, при охлаждении остаток растворяют в метиловом спирте, подкисляют конц. соляной кислотой и добавляют ацетон. Реакционную массу выливают в большой объем воды, полученный осадок растворяют в щелочи и снова разбавляют водой. Выпавший осадок экстрагируют пентаном. Пентановый раствор упаривают досуха. Выход целевого продукта 65—70%.

Так же как ацетилен, реагируют замещенные ацетилены $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$, в том числе и содержащие функциональные группы. При этом соединения, в которых R — алкильные группы, например бутин-2 (диметилацетилен) или гексин-3 (диэтилацетилен), инертны так же, как и соединения с внутренней циклической связью. Соединения с тройной связью, в которых радикал разветвлен, реагируют медленнее, чем соединения с нормальными радикалами.

Реакция декаборана с замещенными ацетиленами широко используется при получении производных карборана, которые могут служить исходными продуктами для получения термостойких полимеров. Так получают изопропенилкарборан по реакции декаборана в присутствии ацетонитрила с изопропенилацетиленом. Описан процесс получения изопропенилацетилена на пилотной установке [4].

Применение диметиланилина в качестве катализатора позволяет повысить выход изопропенилкарборана до 78%. Реакцию проводят в толуоле при 90°C . Реакционную смесь обрабатывают, не отгоняя растворителя, сначала раствором щелочи для отделения непрореагировавшего декаборана, а затем кислотой — для отделения диметиланилина. Изопропилкарборан — жидкое вещество.

Как указывалось выше, радикалы в производных ацетилена могут содержать функциональные группы. Так, при реакции декаборана со слож-

Рис. 34. Структура изомерных карборанов $B_{10}C_2H_{12}$

ными эфирами ацетиленовых спиртов (например, бутиндиола) и ацетилендикарбоновых кислот получают соответствующие производные карборана, которые легко омыляются, превращаясь в карборандиолы и карборандикарбоновые кислоты. И те и другие служат исходными веществами для получения термостойких полимеров [8].

Реакция может быть проведена также с *бис*-(галогеналкил)ацетиленами и хлорангидридами ацетиленовых кислот. Естественно, что ее нельзя провести с соединениями, содержащими функциональные группы, которые могут взаимодействовать с пропаргиловым спиртом или с ацетилендикарбоновой кислотой. Из соединений, содержащих две тройные связи, например из диацетилена или пропаргилового эфира, могут быть получены соединения с одним и двумя карборановыми ядрами в молекуле. Карборан образует три изомера: *о*-, *м*- и *п*-изомеры.

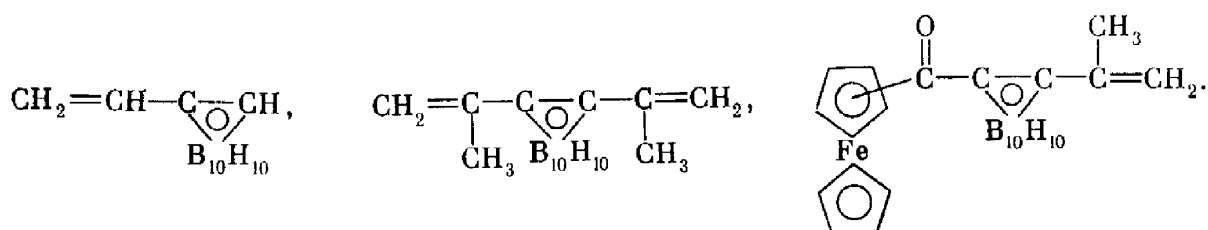
Карбораны $B_{10}C_2H_{12}$ представляют собой бесцветные кристаллические вещества с характерным запахом. Температуры плавления их следующие: *о*-изомера $287-293^\circ C$, *м*-изомера $263-265^\circ C$ и *п*-изомера $259-261^\circ C$ [9]. Температура плавления смеси *о*- и *м*-карборана изменяется линейно. *м*-Карборан более летуч, чем *о*- и *п*-карбораны, поэтому они могут быть разделены. Для превращения *о*-карборана в *м*-карборан необходимо нагревание при $465-500^\circ C$ в течение 24 час. Изомеризация происходит без выделения летучих продуктов [4].

При нагревании до $400-700^\circ C$ производные *о*-карборана также изомеризуются в соответствующие *м*-производные. Все карбораны $B_{10}C_2H_{12}$ нерастворимы в воде, но хорошо растворяются во многих органических растворителях, а также в жидком аммиаке. Каждый из них имеет характерный ИК-спектр. Наиболее изученным из всех изомеров является *о*-карборан. В дальнейшем изложении поэтому он будет именоваться просто «карборан» [4, 10]. Структура изомерных карборанов показана на рис. 34.

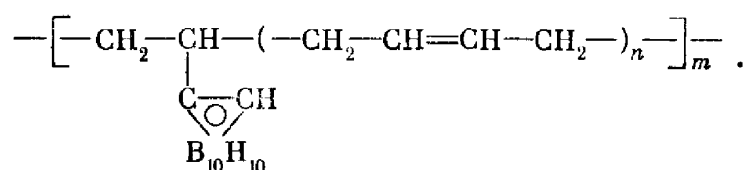
На основе производных карборанов получают жидкие вещества, термостойкие полимеры или каучукообразные вещества. Стоимость карборана и его производных очень высокая, так как синтез, исходящий из галогенидов бора, многостадийный.

Производные карборана, содержащие двойные связи, могут быть использованы для сополимеризации с диеновыми мономерами; таким образом получены каучукоподобные продукты. В качестве мономеров предлагались производные декаборана, содержащие двойные связи,

ферраценовое ядро, фтор и др.:



Сополимеры с диеновыми углеводородами имеют каучукоподобные свойства, например



Декаборановые полимеры и каучуки достаточно хорошо освещены в ряде монографий [8, 10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Паушкин. Успехи химии, 22, 114 (1953).
2. Ja. M. Paushkin. The chemical composition and properties of fuels for jet propulsion. Oxford — London — New York — Paris, Pergamon Press, 1962.
3. Сб. «Гидриды металлов». Под ред. Моллера. М., Атомиздат, 1973.
4. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.
5. Ракетные топлива (по материалам зарубежной печати). Под. ред. Я. М. Паушкина и А. З. Чулкова. М., «Мир», 1975.
6. А. Ф. Жигач, Д. С. Стасевич. Химия гидридов. Л., «Химия», 1969.
7. Р. Греймс. Карбораны. М., «Мир», 1974.
8. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Борорганические полимеры. М., «Наука», 1975.
9. Б. М. Михайлов. Химия бороводородов. М., «Наука», 1967.
10. В. Джерард. Химия органических соединений бора. М., «Химия», 1966.

Глава III

НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК РАКЕТНОЕ ГОРЮЧЕЕ

Низкомолекулярные нитропарафины применяются главным образом как промежуточные продукты органического синтеза и растворители. Наиболее важная реакция нитропарафинов — их взаимодействие с альдегидами и кетонами и особенно с формальдегидом с образованием нитроспиртов, из которых могут быть получены ракетные топлива, взрывчатые вещества, аминоспирты или сложные эфиры [1, 2]. Из высших нитропарафинов восстановлением получают амины, аминоспирты и другие продукты. Физико-химические свойства нитропарафинов приводятся в табл. 70.

Таблица 70
Физико-химические свойства нитропарафинов

Нитропарафин	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{20^\circ\text{C}}$	$Q_{обр}, \text{ ккал/моль}$
Нитрометан	—29	101,7	1,139	21,28
Нитроэтан	—90	114	1,052	33,48
1-Нитропропан	—108	132	1,003	40,05
2-Нитропропан	—93	120	0,992	43,78
1-Нитробутан	—	153	0,975	46,03
2-Нитробутан	—	140	0,968	49,61
1-Нитропентан	—	173	0,9475	—
2-Нитропентан	—	153	—	—
3-Нитропентан	—	153	—	—

Низшие нитропарафины имеют слабый запах, сравнительно малую ядовитость и высокую растворяющую способность. Нитросоединения высокомолекулярных парафиновых углеводородов представляют собой бесцветные маслообразные жидкости, но на воздухе постепенно желтеют. Высококипящие моонитропарафины, содержащие до 12—18 атомов углерода, могут перегоняться в высоком вакууме.

Парофазное нитрование низших парафинов от метана до пентана в промышленных условиях, разработанное Хэссом [3] с сотрудниками, проводится в различных условиях, в зависимости от применяемых углеводородов и необходимости получить тот или иной состав продуктов реакции. Условия проведения реакций следующие [1—3].

1. Температура реакции от 350 до 500° С.
2. Избыток парафинового углерода по отношению к азотной кислоте в зависимости от нитруемого углеводорода 2 : 1, 5 : 1, 10 : 1 и более. Избыток необходим для того, чтобы избежать взрыва и осуществить более полное использование кислоты.
3. Концентрация азотной кислоты 35—75 %, но большей частью применяется 50—75 %-ная кислота.
4. Нитрование проводится при атмосферном давлении или под давлением 1—10 атм.

5. Необходимое условие успешного проведения процесса — точное регулирование температуры и небольшое время контакта нитрующего агента с углеводородами, измеряемое десятими долями секунды.

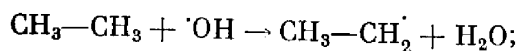
Особенностью процесса парофазного нитрования является то, что он проходит в условиях, способствующих испарению и интенсивному разложению азотной кислоты, а также окислению и деструкции парафинов. Считается, что эта реакция протекает по радикально-цепному механизму и состоит из ряда стадий, осложняющихся еще окислением углеводородов.

При нитровании этана, как предполагают, протекают следующие акты реакции:

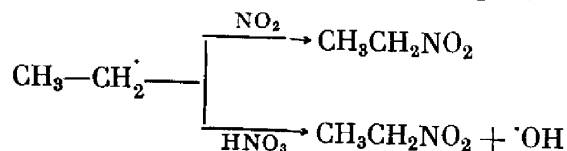
- 1) образование радикалов при разложении азотной кислоты:



- 2) образование углеводородного радикала:



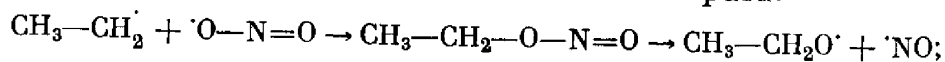
- 3) взаимодействие углеводородного радикала с NO_2 или HNO_3 :



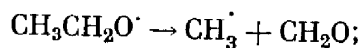
В последнем случае регенерируется радикал гидроксила.

Деструктивное нитрование с образованием низших нитропарафинов протекает следующим образом:

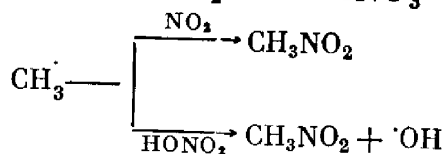
- 1) соединение радикалоподобного окисла NO_2 , выделяемого азотной кислотой в нитритной форме, с углеводородным радикалом с последующим разложением промежуточного алкилнитрата:



- 2) распад оксирадикала



- 3) взаимодействие вновь образованного, в данном случае метильного, радикала с NO_2 или HNO_3



Таким образом, в продуктах нитрования этана появляется нитрометан, и при нитровании пропана помимо нитропропана образуются нитроэтан и нитрометан. Степень использования азотной кислоты в реакции нитро-

вания достигает 30—40 %, около 5 % ее восстанавливается до азота и закиси азота, а остальное — до окислов азота, которые выделяются и регенерируются в азотную кислоту.

Рассмотрим нитрование отдельных низших парафиновых углеводородов.

Метан из низших парафинов нитруется труднее всего, и данные об этом процессе пока ограничиваются научными исследованиями. Нитрование нужно проводить примерно при 10-кратном молярном избытке метана с 35—40 %-ной азотной кислотой при давлении 1—7 атм и малом времени контакта, 0,1—0,2 сек. Повышенное давление благоприятствует процессу; нержавеющая сталь как материал реактора инициирует разложение нитрометана. Поэтому поверхность реактора должна покрываться керамикой, золотом или другими материалами. В зависимости от условий реакции при нитровании метана выход может быть следующим [3]:

Давление, атм	7	7	7	7	7	70
Температура, °C	400	420	440	460	480	444
Выход, %	5	22	28	32	38	27

Учитывая, что образующиеся окислы азота при восстановлении азотной кислоты могут быть регенерированы, выход нитрометана на азотную кислоту, если основываться на приведенных данных, может быть выше 50 %. В настоящее время нитрометан получается как побочный продукт при нитровании пропана. Однако при расширении потребностей в нем может возникнуть необходимость производства нитрометана на основе метана и нитроэтана.

Лучшими условиями для нитрования этана являются температура 455—470° C, давление 7 атм, молярное отношение $C_2H_6 : HNO_3 = 10 : 1$ и время контакта 0,3 сек. Изменение давления при нитровании этана с 1 до 7 атм приводит к повышению выхода от 9 до 30 %. В качестве продуктов реакции получается 27 % нитрометана и 73 % нитроэтана, выход которых на азотную кислоту составляет 30—33 %, но с учетом регенерации азотной кислоты из окислов азота он может быть повышен до 70 %.

В качестве промышленного сырья для нитрования применяется главным образом пропан, из которого получают все нужные нитропарафины, которые сейчас используются в промышленности. Влияние температуры и молярного отношения пропан : азотная кислота на превращение азотной кислоты в нитропарафины приводится на рис. 35. Нитрование проводится с 67 %-ной азотной кислотой в реакторе с расплавом солей в пределах 372—444° C при времени контакта от 0,67 до 1,62 сек и молярном отношении $C_3H_8 : HNO_3$ от 1 : 1 до 10 : 1. Выше 430° C получается много нитропарафинов с молекулярным весом ниже нитропропана.

Нитрование пропана в промышленности проводится при 430—450° C и давлении 7 атм. В поток углеводорода, который проходит через реактор, впрыскивается при хорошем распылении 75 %-ная азотная кислота. Размещение форсунок вдоль реактора и дозировка кислоты регулируются так, чтобы теплота испарения и разложения азотной кислоты компенсировалась теплотой реакции. При общем молярном отношении $C_3H_8 : HNO_3 = 5 : 1$ на каждом участке это отношение не превышает 25 : 1.

В результате реакции нитрования получается смесь нитропарафинов, состав которой зависит от соотношения реагентов, времени контакта и температуры процесса (табл. 71). Влияние времени контакта и температуры реакции приводится на рис. 36. Считают, что, варьируя условия реакции,

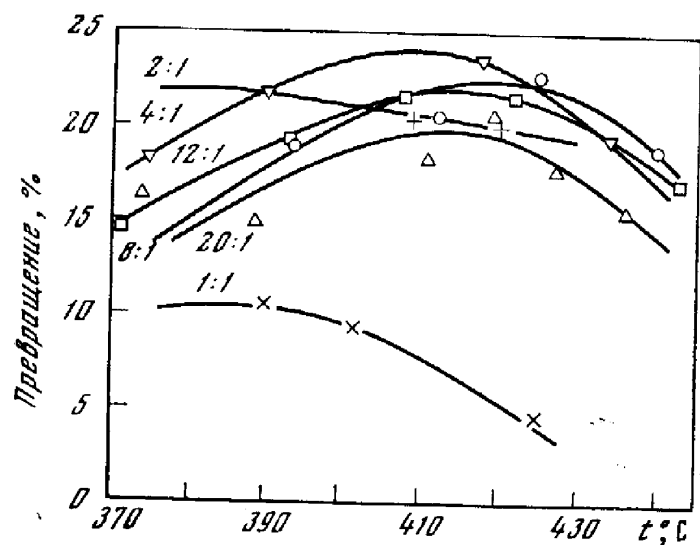


Рис. 35. Влияние температуры реакции на процесс превращения азотной кислоты в нитропарафины при нитровании пропана

На кривых приведены молярные отношения пропана к азотной кислоте

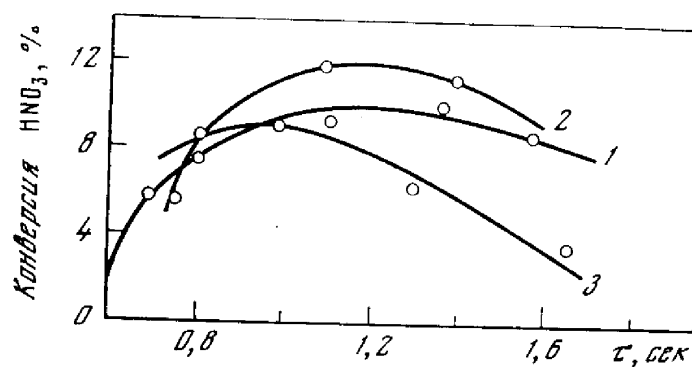


Рис. 36. Влияние времени контакта и температуры нитрования на полезную степень превращения азотной кислоты при молярном соотношении циклогексан : азотная кислота = 1,8 : 1

Температура, °C: 1) 370—375; 2) 400—410; 3) 420—425

содержание нитрометана в продуктах реакции нитрования пропана можно повысить до 50% [4].

Технологическая схема установки для нитрования пропана азотной кислотой с производительностью по нитропарафинам 5000 т/год приводится на рис. 37.

Таблица 71

Выход продуктов нитрования пропана (в %) в зависимости от температуры реакции

Соединение	430—450° C	505—510° C	790—795° C
Нитрометан	25	22	32,2
Нитроэтан	10	16,6	24,2
1-Нитропропан	25	13,2	24,2
2-Нитропропан	40	48	19,3

Азотная кислота из емкости 1 подается кислотным насосом 2 под давлением в нитратор 3, где распыляется в трех-пяти точках в потоке пропана и образовавшихся продуктов реакции. Пропан подается из емкости пропана 4 через испаритель 5 и подогреватель 6. Продукты реакции, пройдя холодильник 7 и конденсатор 8, попадают в абсорбер 9, из верхней части которого выходят газообразные продукты реакции, и поступают в емкость 10 на отделение окиси азота от пропана и газов нитрования. Окись

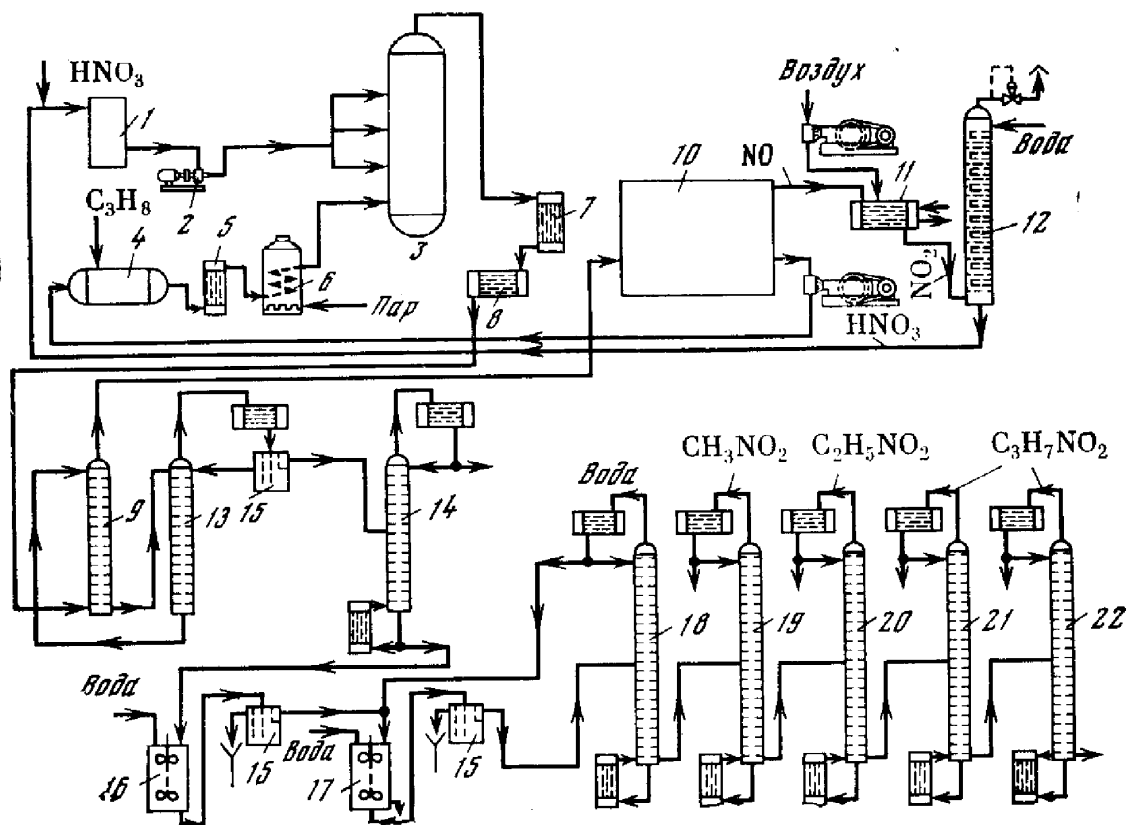


Рис. 37. Технологическая схема установки для нитрования пропана азотной кислотой

азота поступает в окислитель 11, где воздухом окисляется в двуокись азота, адсорбирующуюся водой в колонне 12, и HNO_3 поступает в реактор. Продукты реакции, пройдя отпарные колонны 13 и 14, поступают в декантатор 15 и на промывку в аппараты 16 и 17, а затем в колонну 18, где отгоняется вода. Затем последовательно в колонне 19 отбирается нитрометан, в колонне 20 — нитроэтан, в 21 — 2-нитропропан, в 22 — 1-нитропропан. В качестве агента нитрования можно применять окислы азота. Нитрование пропана двуокисью азота при 360°C и 10 атм с избытком пропана дает смесь нитропарафинов состава (%): 20—25 нитрометана, 5—10 нитроэтана, 40—45 2-нитропропана и 20 1-нитропропана. Выход нитропарафинов на прореагировавший пропан составляет 75—80%, а на двуокись азота — 90%.

При парофазном нитровании *n*-бутана при 420°C получается смесь, состоящая из (%): 10,5 нитрометана, 15,8 нитроэтана, 5,3 1-нитропропана, 44,2 2-нитробутана и 24,3 1-нитробутана.

В промышленности из 2-нитропропана жидкофазным нитрованием азотной кислоты получается 2,2-динитропропан, который применяется как присадка к дизельному топливу для повышения цетанового числа. Нитрование ведется под давлением 60—80 атм при $204\text{—}232^\circ\text{C}$, выход 50%.

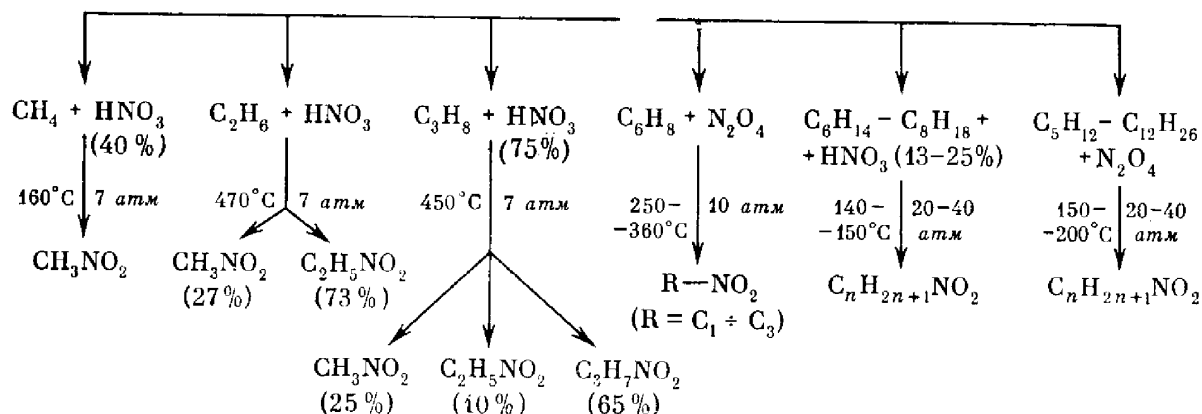
Для нитрования *n*-пентана рекомендуется температура 400°C , молярное отношение пентан : азотная кислота = 2 : 1 и 68%-ная азотная кислота. В продуктах реакции содержится (%): 21,6 1-нитропентана, 20,8 2-нитропентана, 23 3-нитропентана, 12,5 1-нитробутана, 13,8 1-нитропропана, 7 нитроэтана и 1 нитрометана [5].

Сравнивая нитрование парафиновых углеводородов в сопоставимых условиях, получаем, что выход нитропарафинов по азотной кислоте

увеличивается следующим образом (%): метан 13, этан 30, пропан — бутан 33—45.

Смесь газов и паров, полученная после нитрования, подвергается разделению. Из нее выделяются не вошедшие в реакцию углеводороды, образовавшиеся окислы и нитропарафины. Нитропарафины разделяются далее вакуумной перегонкой на отдельные компоненты в присутствии борной кислоты, которая препятствует их разложению.

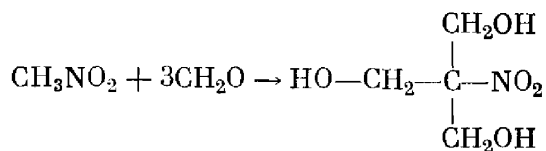
Известные методы нитрования парафинов могут быть представлены в виде следующей схемы:



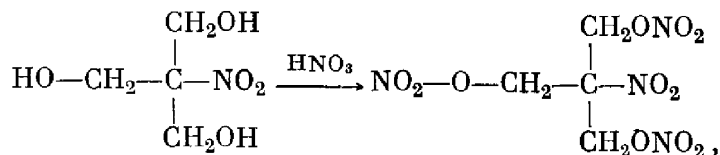
Рассмотрим наиболее интересные реакции нитропарафинов.

Получение нитроспиртов является одним из важнейших методов переработки нитропарафинов. Нитроспирты получают при взаимодействии нитропарафинов с альдегидами и кетонами в присутствии щелочных катализаторов — раствора бикарбоната натрия, щелочи, анионитов [1].

Из нитрометана и формальдегида получается триметилонитрометан:

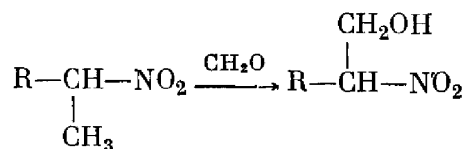


При обработке многоатомных нитроспиртов смесью азотной и серной кислот получают взрывчатые вещества нового типа, например тринитрометилонитрометан:



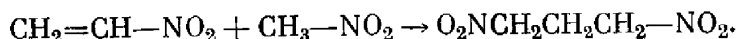
который имеет преимущества перед нитроглицерином [6].

Вторичные нитропарафины с формальдегидом дают моонитроспирты:

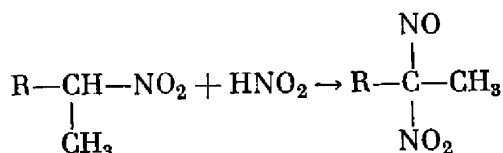


Молекулярный вес полученных нитроспиртов зависит от исходных нитропарафинов и альдегидов.

Нитропарафины присоединяются к нитроолефинам по двойной связи, находящейся по соседству с электрофильной группой:

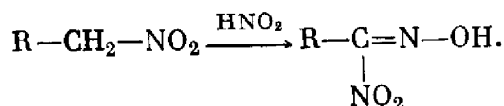


При действии азотистой кислоты на вторичные нитропарафины получают нитрозосоединения, например

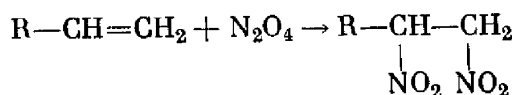


Эти вещества могут существовать в полимерной форме.

Из первичных нитросоединений получают нитроловые кислоты:



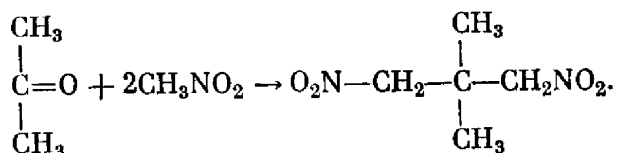
Галоидирование нитропарафинов происходит с замещением атомов водорода в α -положении к нитрогруппе. Обзоры работ по алифатическим полинитросоединениям приведены в работах [7, 8]. В них приводятся общие и специальные методы получения и физико-химические свойства этих соединений. Все алифатические полинитросоединения представляют собой чрезвычайно взрывоопасные вещества и в большинстве случаев не получают непосредственно из нефтехимического сырья, за исключением динитропроизводных, которые можно синтезировать из олефинов и N_2O_4 по реакции [9]



Полинитросоединения находят применение в области взрывчатых веществ и в ракетных топливах.

Из разветвленных олефинов, например 2,3-диметилбутана-2, получается 2,3-диметилнитробутан-2,3.

Между нитрометаном и ацетоном протекает следующая реакция [10, 11]:



Реакция проходит в присутствии вторичных аминов и других основных катализаторов. Динитропарафины получают в результате конденсации натриевой соли ациформы с галоидопроизводными нитропарафина. Таким образом, существует ряд методов, при помощи которых из моонитропарафинов легко могут быть получены динитропарафины.

Представляют интерес неопределенные нитросоединения как мономеры для полимеризации и сополимеризации (табл. 72). Синтез неопределенных нитросоединений осуществляют дегидратацией нитроспиртов и нитродиола,

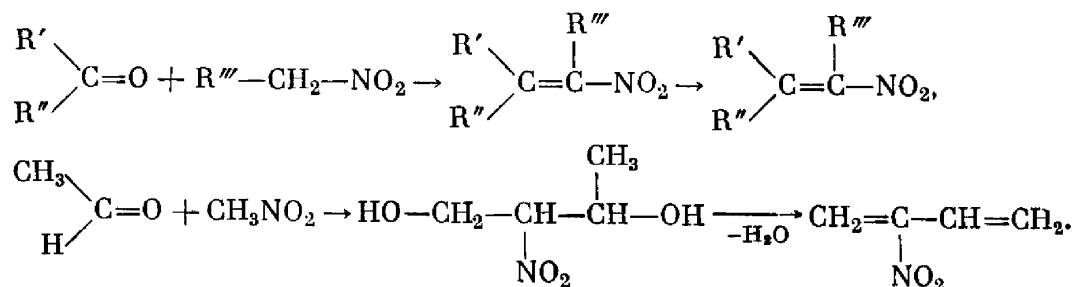
Таблица 72

Характеристика непредельных нитросоединений

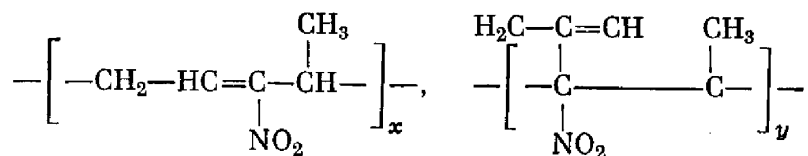
Соединение	Выход *, %	$t_{\text{кип}}$, °C (мм рт.ст.)	$\rho_{20^\circ \text{C}}$	n_D^{20}	Мол. вес
1-Нитропропен-1	50	28 (3)	1,0512	1,4545	87,08
1-нитро-2-метилпропен-1	25	57 (12)	1,0510	1,4510	101,11
3-нитропентадиен-1,3 (смесь <i>цис</i> , <i>транс</i> -изомеров)	40	38 (3)	1,0498	1,4900	513,12

* В пересчете на нитрометан.

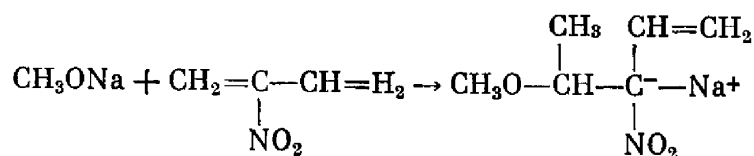
полученных по реакции Андри (альдегидонитропарафиновой конденсацией) в присутствии основных агентов:



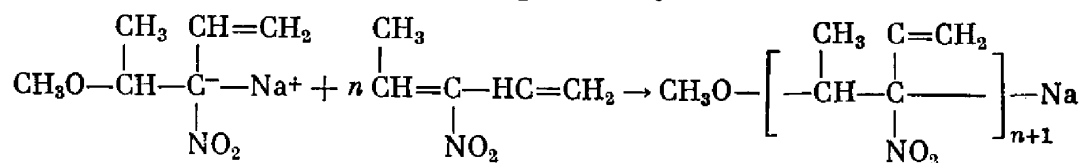
Полимеризация 3-нитропентадиена-1,3, инициированная метилатом натрия, в среде диметилформамида протекает в основном по связям 3, 4 в тетрагидрофуране, по 1,4 — в бензоле с образованием следующих структур [8]:



Суммируя все сказанное выше, можно предположить следующий механизм полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 на метилате натрия. Иницирование состоит во взаимодействии метилата натрия с 3-нитропентадиеном-1,3 по схеме

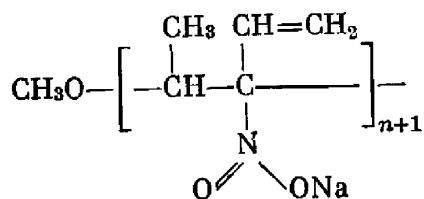


Рост цепи происходит при последовательном присоединении молекул мономера к образовавшемуся карбаниону:



Активные центры, однако, нестабильны, и со временем происходит их

изомеризация в форму, которая, по-видимому, не способна к дальнейшему продолжению роста цепи:

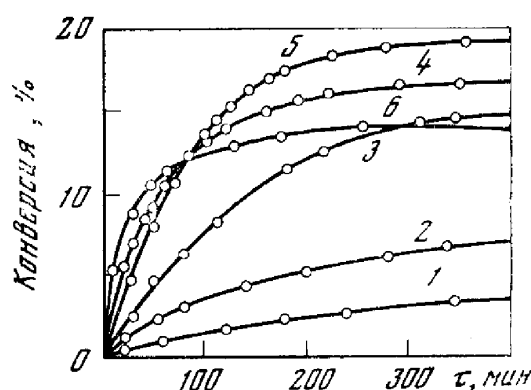


Роль реакции изомеризации наименее значительна при низких температурах в средах с умеренной сольватирующей способностью. Кинетические кривые полимеризации 3-нитропентадиена-1 приводятся на рис. 38.

Рис. 38. Кинетические кривые полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 в присутствии метилата натрия в различных растворителях

$t = 10^\circ \text{C}$, концентрация моль/л:
мономера 2, инициатора 0,025,
спирта 1,24

1 — циклогексан; 2 — бензол; 3 —
тетрагидрофуран; 4, 5 — циклогексан
с добавлением диметилформамида;
6 — диметилформамид



На основании температурной зависимости экспериментальных констант скорости полимеризации 3-нитропентана-1,3 в интервале температур $(-10) \div (+25)^\circ \text{C}$ при концентрации мономера 2 моль/л и метилата натрия 0,025 моль/л была вычислена энергия активизации; величина ее равна 5,8 ккал/моль.

В работе [14] впервые был получен поли-3-нитропентадиен-1,3 с характеристической вязкостью 0,11—0,5 и показана возможность получения высокомолекулярных растворимых каучукоподобных полимеров на основе нитроолефинов 1-нитропропена-1 и 1-нитро-2-метилпропена-1 (в присутствии литийалкила).

Из этих соединений впервые были получены высокомолекулярные полимеры с характеристической вязкостью от 0,1 до 0,6.

Полимеры на основе 3-нитропентадиена-1,3 — белые порошкообразные продукты, а поли-1-нитропропан-1 и поли-1-нитро-2-метилпропен-1 — каучукообразные вещества. Последние хорошо растворимы в бензоле, толуоле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и др. Поли-3-нитропентадиен-1,3 хорошо растворим при комнатной температуре в целом ряде органических растворителей, имеет температуру стеклования -70°C .

Значительный интерес для современной промышленности представляет получение нитроформа, тетранитрометана, октогена и др. [10—13]. Этот вопрос рассмотрен во второй части монографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Паушкин, С. В. Адельсон, Т. П. Вишнякова. Технология нефтсхимического синтеза, ч. II. М., «Химия», 1975.
2. А. В. Топчиев. Нитрование углеводов и других органических соединений. М., Изд-во АН СССР, 1949.
3. H. Hass. *Industr. and Engng Chem.*, 28, 339 (1936).
4. D. Coldizon, L. Albeight. *Industr. and Engng Chem.*, 50, 991 (1958).
5. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.
6. В. В. Перекалин, А. С. Сопова. Непредельные нитросоединения. М.—Л., «Химия», 1966.
7. N. Kornblum. *Org. Reactions*, 12, 1011 (1962).
8. T. Denis, G. Burnet. *Industr. and Engng Chem.*, 5, 166 (1966).
9. A. Wettelholm. *Tetrahedron*, 19, 1933 (1963).
10. С. С. Новиков, Г. А. Шехгеймер. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. М., «Химия», 1974.
11. К. В. Алтухов, В. В. Перекалин. Успехи химии, 45, 2050 (1976).
12. Е. Ю. Орлова. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л., «Химия», 1973.
13. Е. Ю. Орлова, Н. А. Орлова, В. Ф. Жилин. Октоген — термостойкое взрывчатое вещество. М., «Недра», 1975.
14. В. П. Алания, Л. В. Слободских. Высокомолекулярные соединения, 12, 787 (1970).

Глава IV

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГОРЮЧИЕ

В настоящее время трудно провести принципиальную грань между газотурбинными топливами для авиации и углеводородными горючими для ракетных двигателей. Последние отличаются от первых лучшей очисткой, более четким фракционным составом, а в некоторых случаях включают непредельные углеводороды или являются синтетическими углеводородными полициклическими продуктами.

В результате исследований последних лет для ракетных и воздушно-реактивных двигателей был разработан ряд топлив на основе нефтепродуктов прямой гонки, термического и каталитического крекинга, узких фракций и индивидуальных углеводородов. Одно из существенных требований, предъявляемых к реактивным топливам, — возможность получать их в весьма больших количествах для удовлетворения потребностей авиации и ракетной техники.

1. НЕФТЯНЫЕ ГОРЮЧИЕ

Помимо доступности в больших количествах, к реактивным и ракетным топливам предъявляется ряд требований, касающихся их эксплуатационных характеристик по теплотворной способности, низкотемпературным и антикоррозионным свойствам, стабильности и т. д. В табл. 73 приводятся технические условия на ряд реактивных топлив, которые выпускаются из нефтей Советского Союза [1—3]. Пределы изменения элементного состава реактивных топлив приводятся ниже:

Топливо	Содержание, %	
	С	Н
Т-1	85,01—86,04	13,38—13,68
Т-2	85,5—85,72	14,22—14,34
ТС-1	85,75	14,05

Высота некоптящего пламени не должна быть меньше 20—25 мм.

Топлива Т-1 и ТС-1 представляют собой лигроино-керосиновые фракции, получаемые прямой перегонкой нефтей. Топливо Т-1 отличается от топлива ТС-1 большей плотностью, более тяжелым фракционным составом, большей вязкостью, меньшим содержанием серы. Топлива Т-1 и ТС-1 являются продуктами прямой перегонки нефти, поэтому они стабильны и могут храниться в складских условиях в течение нескольких лет. Термическая стабильность топлива Т-5, Т-6, Т-7 определяется при 150° С в течение 1 час в миллиграммах осадка на 100 мл топлива или в бомбе

Таблица 73

Технические условия на реактивные топлива [4—7]

Показатель	Топливо					
	Т-1	ТС-2	Т-2	Т-5	Т-6	Т-7
Плотность	0,80—0,85	$\geq 0,775$	$\geq 0,775$	≥ 845	0,84	0,775
Температура фракционной перегонки, °C ($\leq$)						
начало перегонки	150	150	≥ 60	195	195	150
перегонка 50% состава	225	195	195	—	—	195
90% »	270	230	250	—	—	230
98% »	280	250	280	315	315	350
Остаток и потери, %	2	2	2	2	—	—
Вязкость кинематическая, <i>сст</i>						
при 20° C ($\leq$)	1,5	1,25	1,05	5,0	4,5	1,25
0° C ($\leq$)	4	2,5	—	—	—	—
—40° C ($\leq$)	16	8,0	6,0	60	60	8
—50° C ($\leq$)	25	—	—	—	—	—
Кислотность, <i>мг КОН/10 мл топлива</i> ($\leq$)	1,0	1,0	1,0	1,0	6,5	0,5
Температура начала кристаллизации, °C ($\leq$)	—60	—60	—60	—60	—60	—60
Температура помутнения, °C ($\leq$)	—50	—50	—	—	—	—
Иодное число, <i>г J₂/100 г топлива</i> ($\leq$)	2	3,5	3,5	3,0	1,0	0,5
Содержание ароматических углеводородов, % ($\leq$)	25	22	22	22	10	22
Содержание фактических смол, <i>мг/100 мл топлива</i> ($\leq$)						
на месте производства	8	7	7	8	6	4
потребления	11	10	10	11	—	—
Общее содержание серы, % ($\leq$)	0,1	0,25	0,25	0,1	0,05	0,05—0,001
в том числе меркаптановой	—	0,01	0,01	—	—	—
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	—	Нет	—	Нет	—	—
Теплота сгорания низшая, <i>ккал/кг</i> ($\geq$)	10250	10250	10250	10250	10300	10300
Зольность, % ($\leq$)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,003	0,003
Содержание механических примесей и воды	—	Нет	—	Нет	—	—

при 150° C в течение 4 час; осадок не должен превышать 6 мг в 100 мл топлива.

При практическом использовании реактивных топлив в авиационных двигателях большое значение имеет изменение свойств топлив в широком диапазоне температур, что может быть связано с применением топлив в зимних и летних условиях, а также с нагреванием топлив в двигателях в условиях применения.

Значения плотности и вязкости топлив в зависимости от температуры приводятся в табл. 74 и 75. Содержание влаги в перечисленных топливах

Таблица 74

Изменение плотности реактивных топлив в зависимости от температуры [4]

t, °C	Плотность топлива			t, °C	Плотность топлива		
	T-1	ТС-1	T-2		T-1	ТС-1	T-2
—40	0,8636	0,8240	0,8128	80	0,7778	0,7342	0,7223
—20	0,8496	0,8100	0,7988	100	0,7636	0,7212	0,7083
0	0,8335	0,7947	0,7832	120	0,7496	0,7072	0,6943
20	0,8210	0,7796	0,7663	150	0,7286	0,6832	0,6733
40	0,8074	0,7650	0,7512	175	0,7111	0,6657	0,6558
60	0,7921	0,7498	0,7363	200	0,6936	0,6482	0,6383

Таблица 75

Изменение вязкости реактивных топлив в зависимости от температуры

t, °C	Вязкость, сст			t, °C	Вязкость, сст		
	T-1	ТС-1	T-2		T-1	ТС-1	T-2
—50	14,93	7,92	4,76	60	0,92	0,81	0,73
—40	8,59	5,15	4,41	80	0,75	0,69	—
—20	4,13	2,82	2,13	100	0,64	0,56	—
0	2,47	1,82	1,47	120	0,54	0,49	—
20	1,63	1,27	1,13	140	0,46	0,43	—
40	1,21	0,99	0,89	150	0,45	0,42	—

Таблица 76

Назначение топлив для воздушно-реактивных и ракетных двигателей [5—9]

Фракции	Сорт топлива	Максимальная скорость полета, км/час	Максимальная высота полета, км
Бензино-керосиновые	JP-3	800	10
	JP-4	600—800	11
Керосиновые	JP-1	1200—2400	15—25
Керосино-газойливые	JP-5	1000—4600	30—40
	JP-6	1000—4600	30—40
	JP-7	1000—4600	30—40
	RP-1	1000—4600	30—40

находится в пределах от 0,012 до 0,005%. Назначение реактивных топлив приводится в табл. 76.

В США имеется несколько спецификаций на реактивные топлива [1, 2, 4] (табл. 77, 78). Топливо JP-1 представляет собой узкую керосиновую фракцию, топлива JP-2 и JP-4 — широкие керосиновые фракции

специальной очистки. Применение имеет топливо JP-3 широкого фракционного состава с упругостью пара 267—374 мм рт. ст., но повышенная упругость пара затрудняет применение этого топлива на больших высотах при низком давлении. Этим недостатком не обладают топлива JP-4 и JP-5, имеющие упругость пара 107—160 мм рт. ст. Они получают путем прямой гонки продуктов термического и каталитического крекингов, гидрокрекингом. Температура начала кристаллизации топлива JP-5 повышена до -40°C и фракционный состав его более тяжелый по сравнению с другими топливами.

Для самолетов с турбовинтовыми двигателями могут применяться топлива широкого фракционного состава. Топливо JP-4 рекомендуется для сверхзвуковой авиации при скоростях полета до 1800 км/час, топливо JP-5, как более тяжелое, — для скоростей до 3600 км/час, при этом часть топлива может подаваться в двигатель в испаренном виде в связи со значительным разогревом самолета и его баков при аэродинамическом торможении. Ниже приведены некоторые характеристики реактивных топлив:

Топливо	$t_{\text{кип}}, ^{\circ}\text{C}$	ρ	$t_{\text{замерз}}, ^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{вспышки}}, ^{\circ}\text{C}$
JP-6	120—290	0,78—0,84	—51	—
RP-1	195—275	0,80—0,82	—40	93
JP-7	200—320	0,84—0,86	—40	88

Топливо RP-1 (ракетный керосин) рекомендуется для ракетного двигателя, например двигателя первой ступени ракетносителя «Аполлон». Реактивные горючие JP-6 и JP-1 представляют собой термически стабильные керосины специальной очистки. JP-6 рекомендуется для скоростей полета 1800—2400 км/час (тяжелый керосин) для самолетов с прямоточным двигателем и скоростей 2400—3600 км/час; JP-1 представляет собой горючее с малым содержанием ароматических углеводородов, обладающее высокой полнотой сгорания.

Все новые реактивные топлива сверхзвуковой авиации и ракетных двигателей отличаются более высокой температурой замерзания, утяжеленным фракционным составом и повышенной химической стабильностью. Характеристика топлив для сверхзвуковой авиации и ракетных двигателей (США) приводится в табл. 79.

В ракетах ПВО США принят в качестве горючего авиационный керосин широкого фракционного состава JP-4 с азотной кислотой и окислами азота. В баллистических ракетах США средней дальности и межконтинентальных ракетах (США) в качестве горючего в паре с кислородом применяется ракетный керосин JP-1.

В США для двигателей, использующих в качестве окислителей азотную кислоту с окислами азота, испытано горючее на основе продуктов пиролиза под названием «Н—Х». Его характеристики приведены ниже:

Плотность при 20°C	0,94
Вязкость при 21°C , <i>сст</i>	1,714
Температура, $^{\circ}\text{C}$	
начало перегонки	122
перегонка 50% состава	165
конец перегонки	220
Температура замерзания, $^{\circ}\text{C}$	—73

Это горючее имеет большую реакционную способность по отношению к азотной кислоте, чем керосин JP-3 и JP-4, так как содержит в своем

Таблица 77
Характеристика реактивных топлив США [5—8]

Показатель	JP-1	JP-3	JP-4	JP-5	JP-6
Плотность при 20° С	0,78—0,83	0,72—0,83	0,74—0,82	0,78—0,85	0,78—0,85
Температура фракционной перегонки, °С					
начало перегонки ($\geq$)	—	70	65	—	121
перегонка 10% состава ($\leq$)	210	—	121	210	176
20% » »	—	116	144	—	—
50% » »	—	177	187	—	218
90% » »	225	243	243	—	260
конец перегонки ($\leq$)	300	315	288	288	—
Остаток и потери, % ($\leq$)	3	3	3	3	3
Вязкость кинематическая, <i>сст</i>					
при —34° С	10	—	—	16,5	—
—40° С	—	—	—	—	15
Бромное число, <i>г Br₂/100 г топлива</i> ($\leq$)	—	5	5	5	—
Температура кристаллизации, °С ($\leq$)	—60	—60	—60	—40	—54
Содержание углеводов, % ($\leq$)					
ароматических	20	25	25	25	25
олефиновых	5	5	5	5	5
серы	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4
в том числе меркаптановой	0,005	0,005	0,001	0,001	0,001
Теплота сгорания, <i>ккал/кг</i> ($\geq$)	10160	10270	10220	10160	10220
Содержание смол, <i>мг/100 мл топлива</i> ($\leq$)					
фактических	5	7	7	7	5
потенциальных	8	14	14	14	10
Давление насыщенных паров, <i>мм рт. ст.</i>	—	260—380	100—150	—	—
Температура вспышки, °С ($\geq$)	40	—	—	60	—

Примечание. В США применяются также и топлива более высокой очистки — JP-8 и JP-9. В некоторые топлива вводится антиокислитель в количестве ~24 г на 1 м³; высота не коптящего пламени для топлива JP-5 составляет ≥ 20 мм.

составе непредельные углеводороды. Большую химическую активность имеет горючее, полученное из каменноугольной смолы и содержащее двухатомные фенолы.

Керосин RP-1, широко используемый в американских ЖРД в качестве горючего компонента топлив в паре с кислородом, представляет собой специальный керосин с повышенным содержанием циклических нафтеновых углеводородов и сниженным содержанием парафиновых. Как показали исследования, циклические углеводороды обладают повышенной термической стабильностью и дают меньше отложений, чем парафиновые, при охлаждении двигателя. Когда керосин RP-1 вырабатывался в небольших

Таблица 78

Характеристика ракетного горючего JP-5 [8]

$t, ^\circ\text{C}$	ρ	η , сст	C_p , ккал/г·град	$\lambda \cdot 10^3$, кал/см·сек·град	ρ , мм рт. ст.
—40	0,867	16,4	—	—	—
—30	0,860	10,0	—	—	—
—20	0,852	6,7	—	—	—
—20	0,845	4,7	0,448	0,335	—
0	0,838	3,6	0,457	0,333	—
10	0,831	2,8	0,466	0,331	—
20	0,824	2,3	0,475	0,329	—
25	0,820	2,2	0,480	0,328	—
30	0,816	1,85	0,484	0,327	—
40	0,809	1,59	0,493	0,325	—
50	0,802	1,37	0,502	0,324	—
60	0,795	1,20	0,511	0,322	5
70	0,788	1,07	0,520	0,320	9
80	0,780	0,96	0,529	0,318	13
90	0,773	0,86	0,538	0,316	21
100	0,766	0,79	0,547	0,314	30

Таблица 79

Характеристика топлив для сверхзвуковой авиации и ракетных двигателей [5—8]

Топливо	$\rho_{15,5^\circ\text{C}}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Температура вспышки, $^\circ\text{C}$	Температура замерзания, $^\circ\text{C}$	η , сст
JP-5	0,788—0,845	176—288	60	—48	16,5 (—34° C)
JP-6	0,78—0,84	121—188	—	—53	—
JP-X	0,876—0,976	239—283	—	—60	—
RP-1	0,842—0,863	204—315	88	—40	—
JP-1	0,802—0,876	193—274	43	—40	1,25—3,18 (20° C)

количествах, его свойства были достаточно стабильными, однако с расширением производства физические и химические свойства этого горючего стали меняться от партии к партии в весьма широких пределах.

Повышение содержания парафиновых углеводородов в керосине RP-1, обладающих более низкой термической стабильностью, чем циклические углеводороды, ведет к увеличению склонности керосина RP-1 к коксообразованию, а следовательно, и к ухудшению охлаждающих свойств [4, 5]. Удельный вес керосина RP-1 при 15° C находится в пределах 0,801—0,875, а при температуре 38° C — 0,800—0,785, максимальная вязкость при 38° C составляет 3,185 сст, минимальная 1,250 сст. Теплотворная способность $Q \simeq 10\,300$ ккал/кг.

Помимо общих физико-химических свойств большое значение для ракетных керосинов имеет такое свойство, как сжимаемость. Сжимаемость

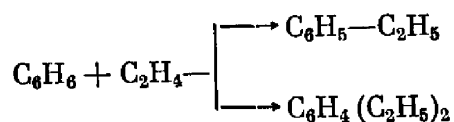
и термическое расширение образцов керосинов из различных нефтей отличаются при высоких температурах более чем на 30% при одном и том же молекулярном весе.

Керосин RP-1 используется в двигателе в качестве охлаждающего агента. Проходя через рубашку двигателя, он нагревается, однако его максимальная температура никогда не достигает 300° С. Широкие пределы изменения плотности керосина RP-1 осложняют процесс заправки ракет, регулировку двигателей и т. д. В связи с этим были проведены исследования по изысканию синтетических горючих, которые имели бы более стабильные характеристики, чем керосин RP-1, но имели бы близкие к нему свойства. Проведенные исследования показали, что заменителем керосина RP-1 могут служить циклические углеводороды — декалин и алкилдекалины, гомологи циклогексана.

2. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Среди индивидуальных углеводородов, пригодных в качестве горючего для ракетных двигателей, перспективным является диэтилциклогексан, который наиболее дешев и прост в производстве. Были предложены также полициклические углеводороды, например гидрированные димеры циклопентадиена и метилциклопентадиена.

Для производства стирола промежуточным продуктом является этилбензол, который получается алкилированием бензола этиленом. Наряду с этилбензолом получается 10—15% диэтилбензола как побочного продукта:



Гидрированием диэтилбензол может превращаться в соответствующие гомологи циклогексана (табл. 80).

Таблица 80

Свойства некоторых нафтенон [2]

Углеводород	ρ	$t_{\text{кин}}, ^\circ\text{C}$	Q , ккал/моль
1,2-Диэтилциклогексан	—	176,1	1510
1,3-Диэтилциклогексан	0,7986	173,5	1511
1,4-Диэтилциклогексан	0,806	174,6	1511
Декалин (<i>транс</i>)	0,872	185	1497,1

Примечание. Здесь и далее Q — теплота сгорания.

Диэтилциклогексан — бесцветная жидкость с эмпирической формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ и мол. весом 140; плотность соответствует плотности керосина RP-1 0,80—0,81, теплота сгорания 10 328 ккал/кг и несколько выше, чем керосина RP-1, температура замерзания ниже -80°C , температура вспышки 47°C ; диэтилциклогексан коксуется меньше, чем керосин RP-1.

Для ракетных двигателей рекомендуется также смесь полициклических нафтен, получаемая гидрогенизацией ароматических углеводов. Полициклические нафтен имеют следующие свойства:

Плотность	0,87—0,89
Температура кипения, °C	201—275
Температура заморзания, °C	—60
Теплотворная способность, ккал/кг	10 200

Повышенными энергетическими характеристиками обладают также полизамещенные моноцикланы. К этим углеводородам относятся: 1,2,4,6-тетраэтил-, 1,2,4,5-тетраметил-, 1,2,3,4-тетраизопропил-, 1,3,4,5-тетрагексил-, 1,2,3,4,5,6-гексаметил-, 1,1,2,4-тетрабутил-, 1,2,3,4,4-гексапропил-, 1,1,2,4,6-пентагексил- и 1,1,3,3,4,4-гексаметилциклогексаны [4, 5].

Были синтезированы углеводороды с высокими энергетическими характеристиками из группы высших изопарафинов и алкилпроизводных дициклогексила и др. [5]. Эти углеводороды, как было показано позднее, обладают высокой термической стабильностью, небольшой яркостью пламени и хорошими свойствами при низких температурах.

Таблица 81

Энергетические характеристики изопарафиновых и алкилбициклановых углеводородов [4]

Углеводороды	Q, ккал/кг	$\rho_{20^\circ \text{C}}$
Изопарафиновые		
4,8,12-триметилгексадекан	10 470	0,8027
2,3,6,10,15,19-гексаметилтетракозан	10 420	0,8093
Алкилбициклановые		
1,1-ди(этилциклогексил)этан	10 260	0,8931
2,2-дициклогексилэтан	10 310	0,9133

Алкилбициклановые углеводороды были предложены для использования в качестве высокоэнергетических реактивных топлив (табл. 81). Исходным сырьем для получения этих топлив служили соответствующие ароматические углеводороды. Так, для получения 1,1-ди(этилциклогексил)этана служил этилбензол, который конденсировался с ацетальдегидом до образования 1,1-ди(этилфенил)этана. Последний подвергался гидрированию с образованием 1,1-ди(этилциклогексил)этана. Синтез проходит по уравнениям

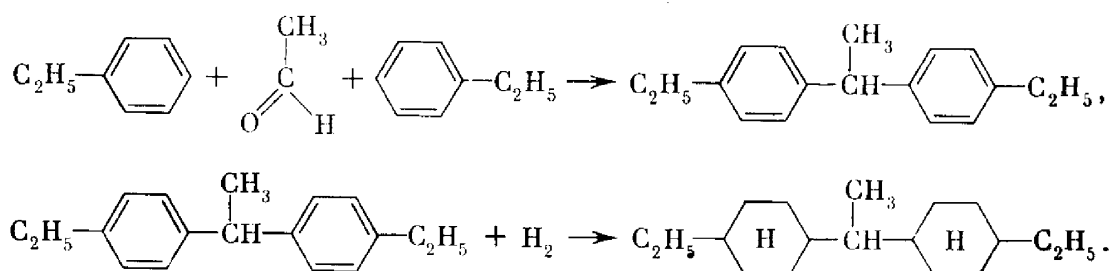


Таблица 82

Характеристика реактивных топлив на основе диалкилциклогексилалканов [5]

Показатель	I	II	III	IV
Плотность при 20° С	0,8526	0,8686	0,8786	0,8736
Температура фракционной перегонки, °С				
начало перегонки	282	286	297	285
перегонка 10% состава	296	302	323	311
20% »	297	303	325	313
50% »	298	305	326	314
90% »	300	306	328	318
конец перегонки	303	307	331	319
Теплота сгорания, ккал/кг	10 280	10 330	10 250	10 325
Люминометрическое число	70,6	62,2	73,8	69,1
Отношение Н : С	0,158	0,158	0,159	0,157
Температура кристаллизации, °С	—54	—11	—56	—33
Вязкость при 99° С, сст	2,0	3,0	2,5	3,1

Примечание. I — ди(2,6-этилциклогексил)метан; II — ди(2,4,6-триметилциклогексил)метан; III — ди(1,1-диэтилциклогексил)метан; IV — ди(1,1-диметилциклогексил)этан.

Характеристика реактивных топлив, полученных на основе диалкилциклогексилалканов, приведена в табл. 82. Топлива имеют высокую температуру начала кипения, 282—297° С, перегоняются в узких пределах. Эти топлива предполагают использовать для перспективных сверхзвуковых самолетов, в топливных баках которых температура к концу полета может достигать ~200° С, и ракет [5, 6].

Еще большими энергетическими возможностями обладают реактивные топлива, полученные на основе изолированных полициклических нафтеновых углеводородов. Характеристика этих топлив приведена в табл. 83.

Таблица 83

Характеристика реактивных топлив на основе полициклических нафтеновых углеводородов [5—8]

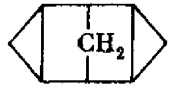
Показатель	1,3,5-Трициклопентилциклогексан	Циклопентилдициклогексан	Циклогексилциклооктан
$\rho_{20^\circ \text{С}}$	0,943	0,926	0,871
$t_{\text{кип}}, ^\circ \text{С}$	115(0,5) *1	116(0,6)—126(0,95)	118—119(5,5)
$Q^{*2}, \text{ккал/кг}$	10 150	10 250	10 200
$t_{\text{кр}}, ^\circ \text{С}$	4—7	5	—50
ЛЧ	62,4	57,2	70,8
Отношение Н : С	0,144	0,148	0,156
η при 99° С, сст	5,75	3,20	1,95

*1 В скобках указано давление в мм рт. ст.

*2 Теплота сгорания.

Таблица 84

Характеристика горючих на основе индивидуальных углеводородов
полициклической структуры [4—8]

Формула	Название	Плот- ность	Теплотворная способность, ккал/кг	$t_{\text{кип}}$, °C	$t_{\text{пл}}$, °C
	Спиро(4,5)декан	0,8839	10 280	189	—
	Спиро[4,5] (бицикло[3,1,0]гексан)декан	0,9187	10 200	66—69 (11) *	—
	Диспиро(5,1,5,0)тридекан	0,92	10 180	60(0,8)	Жидкий
	Тетрацикло(3,3,2,1,0,0)- нонан	0,991	10 200	45(9)	—50
	Трицикло(7,1,0,0)декан	0,922	10 300	44(4)	Жидкий

* В скобках приведено давление в мм рт. ст.

Топлива обладают высокой температурой кипения и, следовательно, низкой испаряемостью. Некоторые из них имеют температуру кристаллизации, достигающую -50°C . Приведенные в таблице данные показывают, что на базе полициклических нафтенных углеводородов могут быть получены перспективные высокоэнергетические реактивные и ракетные топлива. Эти топлива отличаются высокой термической стабильностью.

В последнее время большое внимание уделяется получению реактивных топлив на основе спиранных углеводородов. Характеристика этих высокоэнергетических перспективных топлив приведена в табл. 84. Они имеют высокую термическую стабильность при нагревании до 260°C [5].

Высокоэнергетическое реактивное топливо с температурами кипения $180\text{—}212^{\circ}\text{C}$, плотностью 0,921, теплотой сгорания 10 200 ккал/кг, температурой вспышки 63°C и температурой кристаллизации -40°C было получено гидрированием димеров алкилированных циклических диенов, синтезированных на основе циклопентадиена, метилциклопентадиена и их смесей.

Таким образом, использование синтетических углеводородов позволяет получить для перспективных сверхзвуковых реактивных самолетов высокоэнергетические высокостабильные топлива с хорошими характеристиками горения, обеспечивающими улучшение технических характеристик двигателей и повышение дальности полета.

3. СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГОРЮЧИХ

Стабильность при хранении

Стабильностью топлива называется его способность сохранять свойства в условиях хранения и эксплуатации. Стабильность зависит от температуры, времени нагревания, давления и состава топлива [10].

В связи с очень большим расходом реактивных топлив возникает потребность создания запасов топлив для гражданской, военной авиации и ракетной техники, поэтому желательно повысить продолжительность допустимого хранения реактивных топлив на базе крекинга и прямой гонки, что делается за рубежом при помощи антиокислительных добавок.

Топливо в двигателях может нагреваться в топливной системе и теплообменниках, что иногда приводит к выпадению осадков и забиванию топливных фильтров. Поэтому для топлив, применяемых в сверхзвуковой авиации, требуется высокая стабильность при температуре по крайней мере 150° С. Топлива прямой гонки более или менее стабильны до 100° С. Стабильность большинства топлив при 150—200° С недостаточна.

В топливе при хранении под влиянием кислорода воздуха могут протекать процессы окисления, полимеризации и конденсации с образованием смол, которые представляют собой продукты уплотнения. Вначале смолы остаются в растворе, изменяя цвет топлива, а затем образуют осадки, которые могут засорить топливные фильтры или форсунки.

При стендовых испытаниях ракетных двигателей на поверхности элементов охлаждения двигателя в случае малостабильного топлива образуются осадки, что может привести к прогару стенки двигателя.

Связь между химическим составом топлива и его стабильностью недостаточно хорошо изучена. Известно, однако, что топлива, содержащие непредельные углеводороды крекинга, а также много сернистых соединений, недостаточно стабильны. Качество (по содержанию смол) и стабильность топлива определяются различными методами [11, 12].

Стабильность полученного топлива на заводе по изменению, происходящему в топливе при хранении или термической обработке (например, после нагревания при 200° С), определяется по «фактическому» содержанию смол и образованию осадка. Содержание смол в реактивных топливах, содержащих продукты крекинга (топливо JP-3), не должно превышать 20 мг на 100 мл топлива.

Важную роль играет материал, с которым соприкасается топливо в процессе изготовления и при хранении. Так, медь в значительной степени влияет на стабильность топлив в результате того, что в топливе образуются, хотя и в ничтожной концентрации, растворимые соединения меди, которые являются катализаторами окисления топлив.

Влияние отдельных углеводородов и их смесей на стабильность топлив недостаточно хорошо известно, хотя, как указывалось, основной причиной малой стабильности является наличие в топливе непредельных соединений. Так, топливо с высоким содержанием непредельных углеводородов наиболее легко окисляется под влиянием молекулярного кислорода и образует смолы.

Окисление непредельных углеводородов сопровождается накоплением продуктов уплотнения и окислительной конденсацией с образованием смол. Чем выше непредельность смеси углеводородов, тем больше склонность к смоло- и осадкообразованию. Циклические олефины более склонны к реакциям окисления, чем олефины с открытой цепью. Наиболее

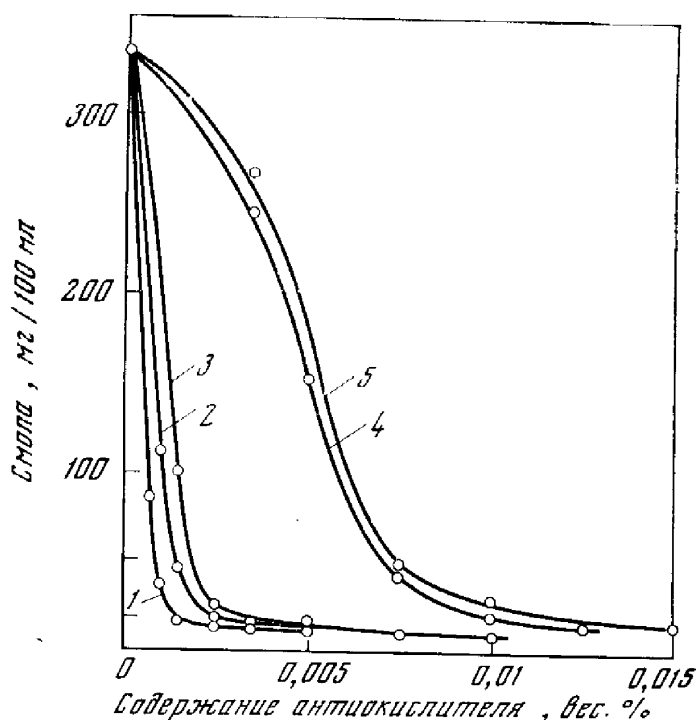


Рис. 39. Влияние антиокислительных присадок на смолообразование в реактивном топливе, содержащем продукты крекинга, при 16-часовом ускоренном испытании

1 — N-бутиламинофенол; 2 — N, N'-ди-втор-бутил-п-фенилендиамин; 3 — бутилированный 4-метоксифенол; 4 — 2,6-ди-трет-бутил-п-крезол; 5 — 6-трет-бутил-п-крезол

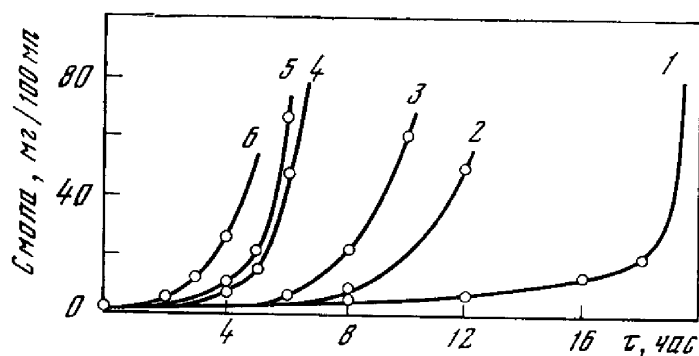


Рис. 40. Влияние различных антиокислителей, взятых в количестве 0,0033%, на кинетику образования смол в топливе

1 — n-бутиламинофенол; 2 — ди-втор-бутил-п-фенилендиамин; 3 — бутилированный 4-метоксифенол; 4 — 2,6-ди-трет-бутил-п-крезол; 5 — 6-трет-бутил-п-крезол; 6 — контрольный опыт

легко изменяются диолефины и ароматические олефины, подвергаясь окислению и другим химическим превращениям.

Окисление парафиновых углеводородов при обычных температурах хранения (20°C) протекает чрезвычайно медленно; окисляемость их увеличивается по мере повышения молекулярного веса. В продуктах окисления парафинов преобладают спирты, кислоты, карбонильные соединения. Образование продуктов конденсации при окислении смол протекает в минимальном количестве. Наличие третичных атомов углерода увеличивает склонность парафинов к окислению с образованием гидроперекисей.

Нафтеновые углеводороды по своей окисляемости близки к парафиновым углеводородам. Нафтеновые углеводороды с боковыми цепями окисляются легче. В продуктах окисления содержится небольшое количество продуктов уплотнения, т. е. смол. Ароматические углеводороды с боковыми цепями значительно менее стойки, в особенности при наличии третичных атомов, которые легко присоединяют кислород с образованием гидроперекисей. Способность ароматических углеводородов к окислению возрастает с увеличением числа и длины боковых цепей. Нафтено-ароматические углеводороды, например тетралин, активно реагируют с кислородом с образованием гидроперекисей.

Эффективность антиокислителей на топливе JP-3 при 16-часовом ускоренном испытании на смолы приводится ниже:

Антиокислитель	Относительная эффективность
N-Бутиламинофенол	1,0
Ди-втор-бутил- <i>n</i> -фенилендиамин	0,55
2,6-Ди-трет-бутил- <i>n</i> -крезол	0,14
6-Трет-бутил- <i>n</i> -крезол]	0,11

На рис. 39 приводится влияние различных антиокислителей на стабильность реактивных топлив.

Сернистые соединения, в частности меркаптаны, в ряде случаев увеличивают скорость окисления углеводородов, хотя известно, что ряд сульфидов и дисульфидов повышает стабильность смазочных масел. Меркаптаны значительно увеличивают смолообразование в топливах.

Присутствие в топливе небольшого количества реакционноспособных веществ (фенолы, аминафенолы и др.), которые могут реагировать с промежуточными реакционноспособными продуктами окисления, обрывает процесс окисления, и автокаталитическая реакция не протекает. В присутствии антиокислительных присадок (ингибиторов окисления) увеличивается стабильность реактивных топлив. Эффективными антиокислителями для бензино-лигроиновых фракций термического крекинга являются диоксинафталины, их эфиры и гомологи.

На рисунке 40 приводятся данные по кинетике образования смол в топливе в присутствии различных антиокислителей, взятых в количестве 0,0033%. Из испытанных присадок наиболее эффективен *n*-бутиламинофенол. Для повышения эффективности антиокислительных присадок к ним добавляются дезактиваторы меди. Так, к *n*-бутиламинофенолу (0,0033%) добавляется дезактиватор дисалицилиден-1,2-пропандиамин (0,0013%).

Термическая стабильность

В современных реактивных двигателях — турбореактивных, прямоточных и жидкостных — топливо используется для охлаждения двигателя, а в турбореактивных двигателях также и для охлаждения масла двигательной системы [5, 12].

Топливо может нагреваться в баках самолета при высоких скоростях полета и в топливной системе охлаждения двигателей. При прохождении топливной системы двигателя топливо нагревается еще примерно на 100—150° С. Образование смолистых веществ и осадков происходит в результате воздействия повышенных температур и кислорода воздуха на топливо.

Одной из причин, приводящих к образованию осадков, являются процессы окисления наиболее реакционноспособных сернистых и азотистых веществ, а также процессы уплотнения растворимых в топливе смол. Проведенные исследования показали, что почти у всех топлив максимум осадкообразования и накопления смол достигается при температуре около 130—150° С, после чего выпадение твердых частиц уменьшается (рис. 41 и 42). Однако осадкообразование зависит и от вида топлива.

Испытуемое топливо заливается в бак экспериментальной установки, из которого перекачивается насосом под давлением 10 атм со скоростью 1,8—2,0 кг/час через специальный фильтр с размером пор 20 мк. Перед

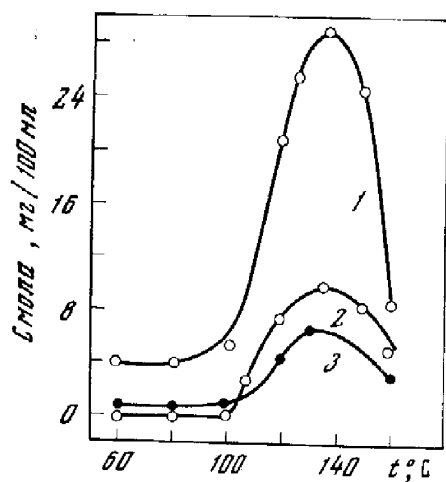


Рис. 41. Влияние температуры на термическую стабильность топлив
1 — T-1; 2 — T-2; 3 — T-3

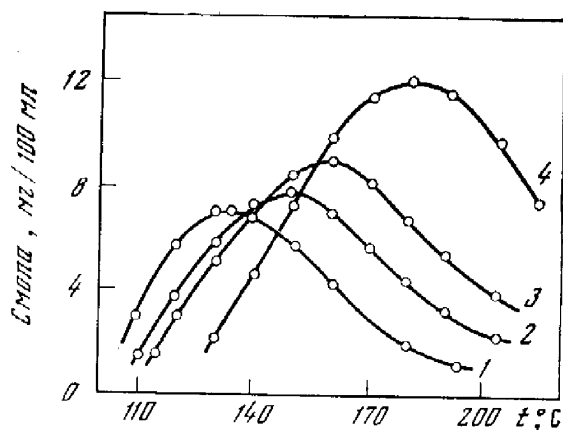


Рис. 42. Влияние температуры на термическую стабильность различных топлив:
1 — T-2; 2 — ТС-1; 3 — T-1; 4 — T-5

фильтром топливо подогревается до температуры 150°C . Перепад давления до и после фильтра изменяется по мере отложения на его поверхности осадков. По этой методике топливо считается стабильным, если в течение 5 час перепад давления не превысит 50 мм рт. ст. По спецификациям на газотурбинное топливо в США топливо считается стабильным, если при 5-часовом прокачивании топлива, нагретого до 149°C , через фильтр со скоростью 2,7 кг/час предельный перепад давления не превысит 305 мм рт. ст. Осадкообразование различных топлив при определении термической стабильности приводится в табл. 85 и 86. Для каждого топлива существует температура максимального осадкообразования: для топлива T-2 135°C , ТС-1 150°C , T-1 160°C и для T-5 150°C [13].

Значительный интерес представляет состав получаемых осадков. Исследования показали, что содержание кислорода в образующихся осадках составляет 20—50 %, серы 5—10 %. Это говорит о том, что осадки образовались главным образом за счет растворимых смол, кислородных и сернистых соединений топлива. Так, в топливе ТС-1 при содержании серы 0,2—0,25 % количество серусодержащих соединений достигает 1—1,2 %.

Осадки являются продуктом глубоких окислительных превращений малостабильных углеводородов, сернистых, кислородных и азотистых соединений. Осадкообразование протекает за счет окисления этих соединений кислородом воздуха и процессов уплотнения продуктов окисления до смолистых, а затем до твердых отложений.

В состав золы входят металлы и главным образом медь в количестве от 20 до 65 %. Металлы переходят в состав осадков за счет коррозии.

Характеристика термической стабильности топлив на лабораторной стендовой установке дает правильную сравнительную оценку их поведения на двигателе. Для получения топлив, обладающих высокой термической стабильностью, возможно несколько путей:

- 1) удаление реакционноспособных сернистых и смолистых веществ, способствующих образованию осадков;
- 2) подбор наиболее благоприятного углеводородного состава, включающего наиболее стабильные углеводороды;

Таблица 85

Образование осадков и смолистых отложений топлив при определении термической стабильности (120° С)

Топливо	Образование осадков, мг/100 мл			Образование отложений, мг/м ²
	без металла	сталь X18	бронза	
T-1	5	7	24	1000
T-2	Нет	Нет	24	1200
TC-1	2	—	—	—

Таблица 86

Состав осадков, выпадающих при нагревании топлив до 150° С

Топливо	Состав осадков, %					
	C	H	N	S	O	зола
T-1	33,73	3,41	5,99	1,03	46,56	7,28
TC-1	29,10	3,36	8,14	0,67	49,68	7,05

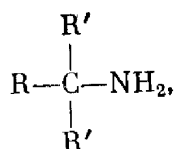
3) введение присадок, повышающих термоокислительную стабильность топлив;

4) введение присадок, которые диспергируют осадки до состояния, при котором они не задерживаются фильтром.

Очистка авиационных топлив серной кислотой, сернистым ангидридом или адсорбционными агентами — силикагелем, окисью алюминия — и в особенности гидроочистка повышают термическую стабильность топлив. Наиболее совершенным способом очистки авиационных топлив считается гидроочистка.

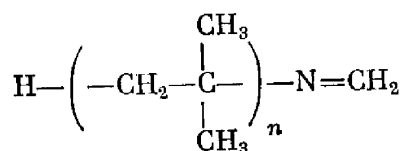
Другой возможностью снижения осадкообразования является введение в топливо присадок, тормозящих окислительные процессы, так как образование нерастворимых смол является следствием окислительных процессов [12а]. Присадки, уменьшающие осадкообразование, можно разделить на следующие группы.

1. Алифатические амины, например



где R — C₈H₁₇—, C₂₀H₁₄—, R' — CH₃—, C₃H₇—

2. Формальдины типа



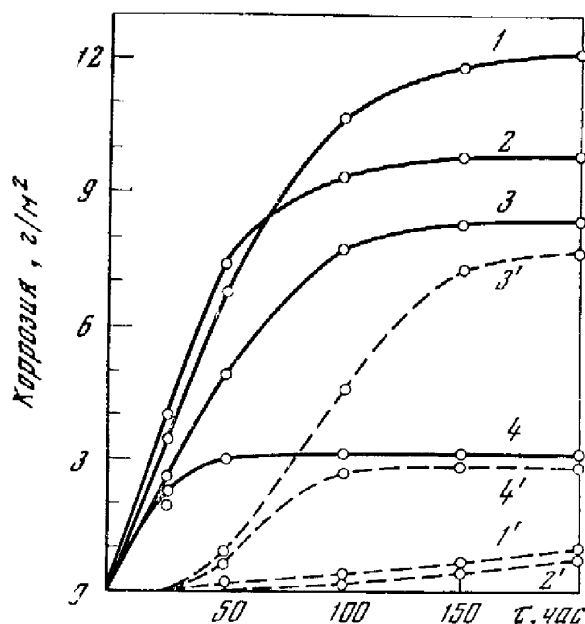


Рис. 43. Влияние продолжительности контакта сернистых реактивных топлив с бронзой ВБ-24 и медью М-1 на величину их коррозии при температуре окружающей среды

1 — Т-1; 2 — ТС-1; 3, 4 — Т-2; 1—4 — бронза ВБ-24; 1'—4' — медь М-1

крупных частиц и нерастворимой смолы и остаются в топливе в виде тончайших дисперсных частиц, которые легко фильтруются, не засоряя фильтра. Наиболее стабильными в отношении образования смол являются топлива, полученные гидрокрекингом (например, топливо JP-5), стабильные при 200—250° С относительно длительное время.

Интенсивность химической коррозии деталей топливной аппаратуры во многом зависит также от продолжительности их контакта с реактив-

3. Продукты конденсации триэтанолamina со спиртами или жирными кислотами и другие соединения, содержащие аминогруппу.

Экспериментальная проверка различных присадок, включающих более 100 соединений, показала, что наиболее эффективными являются алифатические амины с радикалами $C_{10}-C_{40}$, меньшей эффективностью обладают присадки, относящиеся к группе триэтанолamina и неполных сложных эфиров многоатомных спиртов с жирными кислотами. Влияние присадок на осадкообразование в топливах приводится в табл. 87. Другой группой присадок, снижающих осадкообразование, являются алкиламинофенолы.

Одним из направлений повышения качества топлива в связи с образованием осадков является введение в топливо специальных диспергирующих добавок, которые предотвращают выпадение осадков в виде

Таблица 87

Влияние присадок на термическую стабильность топлив при 120° С в контакте с бронзовой пластинкой

Топливо	Присадка	Образование осадка, мг/100 мл
Т-2 в смеси с 30% крекинг-компонента	Без присадки	9
	Алифатические амины *	1
	Полиэтиленполиамин	6
	Соли триэтанолamina и жирных кислот	2—3
ТС-1, содержащее 0,045% меркаптановой серы	Без присадки	20
	Алифатические амины	3
	Моногексиланилин	4
	Аминоэтилалкилимидазолин	1

* $C_{10}-C_{40}-NH_2$.

ным топливом, содержащим сернистые соединения. На рис. 43 показано влияние продолжительности контакта меди и бронзы ВБ-24 с сернистыми топливами при температуре окружающего воздуха. В этих условиях медь не подвергается коррозии в топливах Т-2 в течение 25 час, в топливах ТС-1 — в течение 50—100 час. После 25 час в сернистых топливах Т-2 развиваются процессы коррозии меди.

Причиной осадкообразования при низких температурах может быть выпадение кристаллов льда. При охлаждении керосина, содержащего 0,005% воды, до -16°C может выделиться в виде льда около 0,004% воды. При расходе топлива 4500 л/час на фильтре за час может скопиться до 180 г кристалликов льда. В большинстве случаев этот лед отчасти отложится на стенках бака. В условиях же быстрого охлаждения лед может остаться во взвешенном состоянии и будет уноситься топливом в систему топливоподачи и задерживаться на фильтре. Чем больше в топливе растворено воды, тем больше ее может выделиться при охлаждении. Растворимость воды в топливе зависит от его химического состава, главным образом от содержания ароматических углеводородов при одинаковом фракционном составе.

Микробиологическая защита

Использование углеводородов микроорганизмами для жизнедеятельности — одна из ведущих проблем современной микробиологии. Ею занимаются крупные лаборатории как в Советском Союзе, так и за рубежом — во Франции, Англии, США, Японии, ГДР и других странах [14].

В одних случаях развитие микроорганизмов в топливе (например, дизельном) стремятся стимулировать с целью получения кормовых белков и депарафинизации. В других случаях спонтанное развитие микроорганизмов в реактивных и дизельных нефтепродуктах приводит к ухудшению их физико-химических свойств. Продукты разрушения углеводородов микроорганизмами вызывают коррозию металлов, находящихся в контакте с биологически зараженным нефтепродуктом, засоряют фильтры топливной системы самолетов (иногда до прекращения подачи топлива и т. д.), что приводит к крайне нежелательным последствиям [14].

Степень роста микроорганизмов на нефтепродуктах (углеводородных смесях) во многом определяется (не считая других условий) составом и соотношением в них различных углеводородов и происходит во влажном и тропическом климате. Для развития микроорганизмов за счет нефтепродуктов обязательно наличие водяной фазы, которая может быть в виде скоплений на дне резервуаров или растворенной в топливе. Обильный рост микроорганизмов происходит, как правило, на границе раздела фаз вода—топливо, однако и в растворенной воде всегда наблюдается развитие микроорганизмов.

Из светлых нефтепродуктов наиболее легко поражаются микроорганизмами реактивное и дизельное топлива. Бензин оказывает определенное токсическое действие на микроорганизмы, более или менее сильное в зависимости от его состава. В обезвоженных топливах микроорганизмы не размножаются, но могут оставаться жизнеспособными очень долгое время и при попадании воды снова начинают развиваться.

Возможность попадания в топливо воды и незащищенность от микроорганизмов всегда существует, так как топлива используются и хранятся в нестерильных условиях. Поскольку топливо для самолетов по возмож-

Таблица 88

Изменение физико-химических и эксплуатационных свойств реактивных топлив под воздействием микроорганизмов [5, 14]

Показатель	Керосин Т-1			Керосин ТС-1		
	контроль	псевдо-монас	мико-бактерии	контроль	псевдо-монас	мико-бактерии
Вязкость при 20° С, сст	2,0	2,18	2,34	1,40	1,42	1,43
Кислотность, мг КОН/100 мл топлива	1,5	6,0	26,0	1,0	2,0	20,0
Иодное число, г/100 г топлива	0,65	0,86	0,8	1,4	1,6	2,0
Содержание смол, мг/100 мл топлива	22	44	112	10	22	120
Термическая стабильность, мг осадка на 100 мл топлива	7	16	10	2,4	6	2,6
Содержание ароматических водородов, %	19,5	29,5	29,4	24,5	33,0	27,0

ности защищается от попадания воды, влажность авиационного топлива сводится к минимуму; оно обычно содержит не более 30 частей воды на миллион частей топлива. Однако даже при минимальном содержании вода, растворенная при высоких температурах, выделяется из топлива в виде мельчайших капель при охлаждении в полете. Эти отдельные капли способны поддерживать рост микроорганизмов, даже если предварительно обеспечивалась защита от влажности.

Действие микроорганизмов на нефтепродукты приводит к образованию перекисных соединений, смол, кислот. Развитие микроорганизмов может быть причиной эмульгирования топлива и воды и образования коричнево-черной слизи на внутренних поверхностях резервуаров для хранения топлив и баков в самолете. Эта слизь содержит живые и мертвые клетки, а также продукты их жизнедеятельности. Слой слизи в резервуарах с авиационным топливом может достигать 2 см. Слизь может закупоривать фильтры форсунки авиационных и ракетных топлив, загрязнять топливо во всем резервуаре, вызывать коррозию резервуаров, что может привести к аварии.

Микроорганизмы легко проходят через обычные (не бактерицидные) фильтры, поэтому фильтрация топлив для освобождения от механических примесей не спасает их от загрязнения микробами. Влияние микроорганизмов на характеристику реактивных топлив приводится в табл. 88.

Микроорганизмы в топливе могут оказывать весьма значительное действие на смолообразование и термическую стабильность. В связи с этим разрабатываются или уже применяются различные способы, направленные на предотвращение или уничтожение микробиологической инфекции топлив.

Ультрафиолетовое облучение с длиной волн 2537 Å вызывает гибель микроорганизмов в топливе. За рубежом разработана конструкция ультрафиолетовой лампы для стерилизации топлив. Лампа может быть установлена в нижнюю часть топливного бака, а также на топливной линии. Возможно облучение топлива при перекачке из одного резервуара в другой.

Уничтожение и подавление роста микроорганизмов возможно с помощью электромагнитных излучений с определенной частотой радиоволн.

Предложен способ защиты углеводородных топлив от микробного поражения путем фильтрации через бактерицидные фильтры, в качестве которых рекомендуют использовать пористое стекло и резину, наполненные соединениями серебра. Фильтры готовят насыщением основы растворами катионов серебра (нитрат серебра) и последующим пропусканием раствора через аниониты.

Более перспективна химическая защита против микробиологического поражения нефтепродукта, т. е. использование различных химических соединений в качестве биоцидных присадок к топливам, действующих в течение длительного периода.

Химическая защита. Вещество, которое может быть применено как антисептик для топлива, должно отвечать следующим требованиям: растворяться в топливе, но с условием, чтобы был возможен его переход в водную фазу, т. е. вещество хотя бы немного должно растворяться в воде; желательно, чтобы токсичное начало оказывало бактерицидное, а не бактериостатическое действие, т. е. не приостанавливало роста микроорганизмов, а убивало их, и обладало высокой активностью, чтобы вызывать желаемый эффект стерилизации в концентрациях, достаточно низких и поэтому не влияющих на свойства топлива.

Биоцидная присадка должна обладать широким диапазоном действия, так как микрофлора, поражающая топлива, включает разнообразные виды микроорганизмов: микобактерий, дрожжей и различных видов грибов.

Предложено использовать в качестве биоцидных присадок к углеводородным топливам производные серебра, такие, как карбоксилаты, сульфонаты, дитиокарбонаты, сульфаты, карбиды серебра. Концентрация производных серебра, необходимая для защиты топлив от микробного поражения, составляет $1 \cdot 10^{-11}$ вес. %. При использовании соединений серебра топлива необходимо предварительно очищать от сернистых соединений, которые дезактивируют добавки серебра [5, 14]. Введение в топливо или воду ацилированных алкилиленов в концентрации 0,05 вес. % к топливу или 2—6 вес. % к водяной подушке подавляет рост микроорганизмов. Сообщается о применении в качестве бактерицидных присадок к реактивным топливам *n*-тиотрихлорметиламида.

В США во все топлива типа JP-4, используемые военной авиацией, добавляется присадка P-A 55MB (монометиловый эфир гликоля с глицерином), разработанная фирмой «Филипс петролеум», предотвращающая образование кристаллов льда и одновременно развитие микроорганизмов в топливе. Как антиобледенительная присадка P-A 55MB добавляется в топливо в концентрации 0,015 объемн. %. Минимальная концентрация этой присадки, предотвращающая рост всех испытанных культур, через 4—7 дней 0,05 объемн. %. Потребление этой присадки в США в 1970 г. составило около 50 тыс. т.

Сообщается о применении в качестве биоцидных присадок различных борорганических соединений: эфиров борной кислоты, а также одно- и двухатомных спиртов и других соединений, содержащих бор. Присадка должна вводиться в топливо в концентрации, обеспечивающей содержание бора в водяной фазе не менее 0,05 %. Предложено покрывать днища резервуара борсодержащим бактерицидом (диэтиленгликольборатом) перед заливом нефтепродукта.

Испытания топлива с добавкой присадки «Биобор» на трех дизельных топливах в тропических условиях показали, что топливные фильтры, обычно забивающиеся через один месяц, могут работать на стерилизованном «Биобором» топливе в течение шести месяцев. Добавка не влияет на износ двигателя и качество дизельного топлива. Показано, что периодическая обработка нефтепродуктов присадкой более эффективна, чем непрерывное использование нефтепродукта с биоцидными присадками. Очевидно, использование биоцидов для обработки систем самолета нужно проводить периодически: заправляя самолет попеременно топливом без присадки и с присадкой.

Наблюдения в течение 14 лет за 60 000 топливных резервуаров в США и многочисленные лабораторные исследования показали, что покрытия из фурановых смол в резервуарах различного типа подавляют жизнедеятельность микроорганизмов в топливе. Топлива оставались стерильными в течение 10—11 лет хранения. При этом покрытия сохранялись без изменения.

Чтобы предупредить поражение светлых нефтепродуктов микроорганизмами при хранении, рекомендуется подавать на дно резервуара (под топливо) в водяной слой бактерицидную добавку — смесь 2-нитро-2-оксиметил-1,3-пропандиола в количестве 0,0001—0,005% от массы топлива.

Паушкиным и Вишняковой с сотрудниками [14] в качестве антимикробных присадок к реактивному и дизельному топливам испытывались следующие четвертичные аммонийные соединения, хорошо растворимые в топливе и воде: диметилалкилбензиламмонийхлорид, диметилдиалкиламмонийхлорид и триметилалкиламмонийхлорид с числом углеродных атомов в алкильном радикале от 17 до 20. Все испытанные соединения при введении их в топливо в концентрации 0,05—0,1% практически полностью подавляют рост всех микроорганизмов. Установлена также зависимость действия четвертичных аммониевых соединений от их структуры. Наиболее активен диметилалкилбензиламмонийхлорид, наименее — триметилалкиламмонийхлорид: так, при концентрации присадок в топливе 0,015 вес.% рост микроорганизмов соответственно подавляется на 92 и 70%.

Изучалось антимикробное действие диметилалкилбензиламмонийхлорида (концентрация в топливе 0,05%) и смеси его с олеатом хрома (концентрация последнего в топливе 0,003%) в полупромышленных условиях хранения дизельного топлива и топлива Т-1 (емкость 200 л) в течение двух лет [14]. Показано, что стерилизацию дизельного топлива обеспечивает диметилалкилбензиламмонийхлорид, а топлива Т-1 — смесь этой соли с олеатом хрома.

Исследование влияния растворимых в топливе солей различных металлов и высших карбоновых кислот на рост микроорганизмов показало, что достаточно высокую активность проявляют соли цинка и синтетических жирных кислот, а также смешанные соли цинка и ртути уксусной и олеиновой кислот (подавление роста на 75—88% при концентрации 0,05—0,1%).

В результате жизнедеятельности бактерий происходит химическая коррозия деталей топливной аппаратуры, так как при этом образуются карбоновые кислоты и другие соединения.

Строение и физико-химические свойства

Углеводороды, входящие в состав бензиновых и в особенности керосиновых фракций нефти, определяют в первую очередь низкотемпературные свойства топлив. Так, температура застывания реактивного топлива в большой степени определяется содержанием парафиновых углеводородов, которые при одинаковом числе углеродных атомов по сравнению с нафтеновыми и ароматическими углеводородами имеют наиболее высокие температуры плавления [4]. Так, например, углеводороды C_{15} имеют следующие температуры плавления ($^{\circ}C$):

<i>n</i> -Пентадекан $C_{15}H_{32}$	9,8
Циклопентилдекан $C_{15}H_{30}$	—23,5
1-Метил-4-октилбензол $C_{15}H_{24}$	—26,5

Однако структура углеводородов в пределах одного и того же гомологического ряда и молекулярной формулы имеет существенное влияние на температуру плавления. По температуре плавления очень значительно отличаются между собой парафиновые углеводороды нормального и изо-строения (табл. 89). Изопарафины по сравнению с парафинами нормального

Таблица 89

Температура плавления нормальных и изопарафиновых углеводородов [4]

Углеводород	$t_{пл}, ^{\circ}C$	$t_{кип}, ^{\circ}C$	Углеводород	$t_{пл}, ^{\circ}C$	$t_{кип}, ^{\circ}C$
<i>n</i> -Дека	—29,6	174,1	2,11-Диметилдодекан	—8,5	244,0
2-Метилнонан	—74,6	167,0	4,5-Дипропилоктан	—80	220,0
3-Метилнонан	—84,8	167,8	<i>n</i> -Гексадекан	18,1	287,0
5-Метилнонан	—86,4	165,1	3-Метилпентадекан	—22,3	267,0
2,7-Диметилоктан	—54,6	159,8	5,7-Диэтилдодекан	—80	254,0
2,2,6-Триметилгептан	—105	148,9	7,8-Диметилтетрадекан	—70	267—269
<i>n</i> -Додекан	—9,6	216,2	<i>n</i> -Октадекан	28,1	317,5
3-Этилдекан	—71	201,5	9-Метилгептадекан	—8	—
4,5-Диэтилоктан	—70	192—194	3,12-Диэтилтетрадекан	—30	—
<i>n</i> -Тетрадекан	5,5	253,6	7,8-Диэтилтетрадекан	—36	—

строения имеют очень низкие температуры плавления. Однако встречаются и исключения из этого правила, когда структура молекулы изостроения достигает максимальной симметрии. Так, температура плавления *n*-октана —56,8° С, 3-метилгептана —120,5° С, тетраметилбутан является твердым углеводородом с температурой плавления 100,6° С.

Изомеризация нормальных парафинов при 400° С над сернистым катализатором дает понижение температуры застывания изомеризата в зависимости от глубины изомеризации (табл. 90).

Температура плавления нафтеновых углеводородов с длинными боковыми цепями во всех случаях ниже температуры плавления нормальных парафиновых углеводородов (табл. 91), поэтому нафтеновые углеводороды более желательны как компоненты реактивного топлива.

Т а б л и ц а 90

Снижение температуры плавления после изомеризации смеси нормальных парафинов $C_{12}H_{26}$ — $C_{16}H_{34}$

Углеводород	$t_{пл}, ^\circ C$	ρ	n_D^{20}
<i>n</i> -Парафины	—21	0,7716	1,4280
Изомеризат *	—48	0,7700	1,4326
Изопарафины	—70	0,7710	1,4290

* Смесь нормальных и изопарафиновых углеводородов.

Т а б л и ц а 91

Температуры плавления и кипения нафтеных и нормальных парафиновых углеводородов с одним и тем же числом атомов углерода [4]

Число атомов углерода	Углеводород	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$
C_9	<i>n</i> -Нонан	—53,5	150,7
	Бутилциклопентан	—107,9	156
C_{10}	<i>n</i> -Декап	—29,6	174,1
	Бутилциклогексан	—74,4	180
C_{13}	<i>n</i> -Тридекан	—6	235,5
	Циклогексилгептан	—41	—
	Циклопентилоктан	—44,5	—
C_{15}	Пентадекан	9,8	270,6
	Циклопентилдекан	—23	—

Гомологи бензола с равным числом атомов в боковых цепях могут иметь самые различные температуры плавления. Так, *n*-бутилбензол плавится при $-87,5^\circ C$; 1,2,3,5-тетраметилбензол — при $-23,8^\circ C$, а 1,2,4,5-тетраметилбензол является твердым веществом с температурой плавления $79^\circ C$; нафталин — твердое вещество, α -метилнафталин — жидкость с температурой плавления $-19^\circ C$.

С целью изомеризации части *n*-парафинов недавно предложен гидро-риформинг керосиновой фракции с температурами выкипания 149 — $288^\circ C$. В первой стадии процесса проводится изомеризация сырья на платиновом катализаторе (0,5% Pt на Al_2O_3) с образованием ароматических и изопарафиновых углеводородов при температуре 427 — $538^\circ C$ и давлении 11 — 35 атм. Вторая стадия гидрирования также на платиновом катализаторе при $260^\circ C$ и давлении 14 — 140 атм. Результаты приводятся в табл. 92. Смысл этого процесса заключается в том, что на установке каталитического риформинга при двухстадийном процессе можно получить топливо с повышенным содержанием изопарафинов (около 30%) и более 50% нафтен.

Таблица 92

Гидрориформинг керосина в реактивное топливо высокого качества

Показатель	Сырье	Гидрориформат
Температура начала кристаллизации, °C	—35,5	—56,7
Углеводородный состав, %		
изопарафины	23,8	28,5
<i>n</i> -парафины	17,1	8,2
нафтены	29,1	53
ароматические	22,5	5
олефины	1,5	2
Люминометрическое число	29,2	69,7

Таблица 93

Вязкость углеводородов в зависимости от их строения

Углеводород	Формула	$t_{\text{кип}}$, °C	$\eta_{20^\circ \text{C}}$, сСт
<i>n</i> -Гексан	C_6H_{14}	68,7	0,320
<i>n</i> -Октан	C_8H_{18}	125,6	0,540
4-Метилгептан	C_8H_{18}	117,1	0,470
Этилциклогексан	C_8H_{18}	132,7	0,895
<i>n</i> -Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	174,1	0,920
5-Метилнонан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	167,0	0,810
Децен-1	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	170,5	0,806
<i>n</i> -Бутилциклогексан	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	180,9	1,290
<i>n</i> -Бутилбензол	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	183,8	1,030
<i>n</i> -Пентадекан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	270,6	2,860
2-Метилтетрадекан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	265,4	3,330
Пентадецен-1	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$	258	2,500
Децилциклогексан	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	—	5,010
<i>n</i> -Нонилбензол	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	280—281	3,220

Вязкость является характеристикой, от которой зависит прокачиваемость топлив при низких температурах. Вязкость углеводородов бензино-керосиновых фракций равномерно повышается с увеличением молекулярного веса. Малоразветвленные изопарафины лишь немного отличаются по вязкости от парафинов нормального строения (табл. 93). С повышением вязкости топлива может возрасти его удельный расход в связи с ухудшением распыления и смесеобразования.

Между поверхностным натяжением топлива и степенью его распыления существует прямая зависимость, поэтому эта характеристика углеводородов также важна для топлива. Наименьшее значение поверхностного натяжения имеют парафиновые углеводороды — от 18 до 28 *дин/см*, наивысшее значение — ароматические углеводороды — от 28 до 32 *дин/см*,

Т а б л и ц а 94
Плотность углеводородов различных рядов

Углеводород	Формула	$\rho_{20^\circ \text{C}}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
<i>n</i> -Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0,7299	174
<i>n</i> -Децен	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	0,7708	170,5
2-Циклогексилбутан	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	0,8131	179
Декалин (<i>цис</i>)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	0,8950	193,3
<i>n</i> -Бутилбензол	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	0,8603	183,8
Нафталин	C_{10}H_8	1,145	217,9
<i>n</i> -Додекан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	0,7487	216,2
Додецен-1	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	0,7584	213,3
3-Циклогексилгексан	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	0,8225	217
3-Фенилгексан	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$	0,8614	200—203
α -Этилнафталин	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$	1,002	251

а нафтенy занимают промежуточное положение. В общем поверхностное натяжение топливных фракций нефтепродуктов при 20°C находится в пределах 15—40 *дин/см*. Поверхностное натяжение нефтепродуктов с плотностью от 0,71 (бензин) до 0,81 (керосин) изменяется при 20°C в пределах от 20 до 27 *дин/см*.

Из других свойств углеводородов остановимся на удельной теплоемкости и скрытой теплоте испарения, что может представить интерес в связи с проблемой охлаждения двигателя. Удельная теплоемкость углеводородов различных рядов находится примерно в пределах от 0,4 до 0,5 *кал/г·град*. Скрытая теплота испарения углеводородов, кипящих в пределах $60\text{—}300^\circ \text{C}$, находится в пределах 40—95 *ккал/кг*.

Плотность углеводородов определяет плотность топлив, что сказывается на запасе топлива в баках самолета или ракеты. Чем выше плотность топлива, тем больше его можно поместить в равном объеме бака. В табл. 94 приводится плотность углеводородов различных рядов при равном числе углеродных атомов.

Циклические углеводороды имеют бóльшую плотность по сравнению с углеводородами с открытой цепью. Плотность ароматических углеводородов выше нафтяных. В особенности высокую плотность имеют гомологи нафталина. Так, для метил- и этилнафталинов плотность близка к единице.

При сверхзвуковых полетах, при которых нагрев баков может достигнуть $100\text{—}250^\circ \text{C}$, следует считаться с объемным тепловым расширением топлив. Коэффициент объемного расширения тяжелых топлив меньше, чем легких. Так, топливо с плотностью 0,80—0,82 при нагревании на 100°C изменяет свой объем на 9,4%, а топливо с плотностью 0,96—0,98 — на 5,6%. Тепловое расширение топлив определяется по формуле

$$V_t = V_0(1 + \alpha \Delta t),$$

где V_t — объем при искомой температуре; V_0 — объем при начальной температуре; Δt — изменение температуры; α — коэффициент объемного

Таблица 95

Средние коэффициенты объемного расширения нефтепродуктов

ρ	α	ρ	α	ρ	α
0,76—0,78	0,001054	0,84—0,86	0,000831	0,92—0,94	0,000645
0,78—0,80	0,000995	0,86—0,88	0,00782	0,94—0,96	0,000604
0,80—0,82	0,000937	0,88—0,90	0,000734	0,96—0,98	0,000564
0,82—0,84	0,000882	0,90—0,92	0,000688	0,98—1,00	0,000526

расширения. В табл. 95 приводятся температурные коэффициенты объемного расширения нефтепродуктов в зависимости от плотности. Плотность алканов и алкенов в пределах температур кипения от 60 до 300° С возрастает от 0,68 до 0,80; у моноциклических нафтен — от 0,74 до 0,88 и полициклических нафтен — от 0,85 до 0,99; у моноциклических ароматических углеводородов плотность возрастает от 0,86 до 0,90. Бициклические ароматические углеводороды имеют самую высокую плотность от 0,95 до 1,04. Приблизенно плотность топлив в зависимости от температуры может быть вычислена по формуле

$$\rho_t = \rho_4^{20} \pm \alpha(t - 20),$$

где ρ_4^{20} — плотность топлива при 20° С; α — коэффициент объемного расширения.

Состав и теплотворная способность

Теплотворная способность является одним из важнейших параметров, характеризующих свойства реактивного топлива. Под теплотворной способностью подразумевается количество тепла в калориях, которое выделяется при сгорании единицы веса (1 кг) или объема (1 л) вещества в атмосфере кислорода или воздуха. В соответствии с этим существуют два способа выражения теплотворной способности: на единицу веса и единицу объема. Стандартной величиной является весовая теплотворная способность. В качестве дополнительной характеристики для авиационных и ракетных топлив часто пользуются понятием объемной теплотворной способности, так как от нее зависит в известной мере дальность полета.

Различают два значения весовой теплотворной способности: высшую и низшую. Высшей теплотворной способностью называется количество тепла, которое выделяется при полном сгорании единицы веса топлива при давлении 760 мм рт. ст. и охлаждении продуктов сгорания до 25° С. Высшая теплотворная способность определяется при сжигании вещества в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода. Низшей теплотворной способностью называется количество тепла, которое выделяется при полном сгорании единицы веса топлива при давлении 760 мм рт. ст. и охлаждении продуктов сгорания до 25° С, однако без учета теплоты конденсации паров воды, которая образуется при сгорании топлива. Разность между низшей и высшей теплотворными способностями отличается у реактивных топлив на 750—800 ккал/кг. Теплотворная способность углеводородных топлив зависит от элементного состава, который, в свою очередь, связан с групповым составом.

В качестве основной термохимической характеристики углеводородных топлив принята низшая теплотворная способность. Она вычисляется исходя из высшей теплотворной способности, которая определяется калориметрическим методом, с учетом содержания водорода в топливе по формуле

$$Q_H = Q_B - 50,45H,$$

где H — процентное содержание водорода в топливе; Q_H и Q_B — соответственно низшая и высшая теплотворная способность.

Процентное содержание водорода в топливе находится в случае индивидуальных углеводородов по химической формуле, в случае топлив — по элементному анализу, а также может быть приближенно вычислено по плотности в соответствии с эмпирической формулой

$$H = 25 - 16\rho.$$

Теплотворная способность может быть вычислена по показателю преломления

$$Q = 18600 - 5730n_D^{20} \text{ (ккал/кг)}.$$

Формула дает завышенные значения теплотворной способности для ароматических углеводородов (на 2—4%), но хорошие результаты для реактивных топлив Т-1, Т-2, Т-4 (расхождение в пределах 0,2—0,5%).

В другой формуле учитывается показатель преломления и анилиновая точка:

$$Q = 7,5T_A - 2865n_D^{20} + 14080 \text{ (ккал/кг)},$$

где T_A — анилиновая точка (°C). Эта формула дает ошибку в определении теплотворной способности для топлив Т-1 и Т-2 в пределах 0,3—1%. Обе формулы были проверены на 100 образцах топлива типа Т-1, Т-2 и 20 индивидуальных углеводородах и могут быть использованы для первоначальной оценки теплотворной способности.

Теплотворная способность реактивных топлив складывается из теплотворной способности индивидуальных углеводородов различных рядов, входящих в топливо, и соотношения между углеродом и водородом. У моторных и реактивных топлив отношение C/H изменяется в пределах от 5,7 до 6,7, а низшая теплотворная способность — соответственно от 10 000 до 10 500 ккал/кг (табл. 96).

У парафиновых углеводородов теплотворная способность уменьшается с увеличением температуры кипения, как и содержание водорода в соответствии с формулой состава C_nH_{2n+2} . У моноциклических нафтенных это изменение имеет значительно меньшую величину.

В большей степени, чем весовая теплотворная способность, в зависимости от химического состава изменяется объемная теплотворная способность. Она является произведением весовой теплотворной способности и плотности. Так, при переходе от парафиновых к нафтенным и ароматическим углеводородам объемная теплотворная способность увеличивается в большей степени, чем снижается весовая теплотворная способность. У бициклических нафтенных, например декалина, объемная теплотворная способность на 1010—1360 ккал выше, чем у декана. Это особенно характерно для *цис*-декалина, который имеет высокую плотность (0,89) и теплотворную способность 10 225 ккал/кг. По объемной и весовой теплотворной

Низшая теплотворная способность (ккал/кг) углеводородных фракций топлив [4]

Топливо	Парафиновые				Нафтеновые				Моноциклические ароматические			
	Температура кипения фракции, °С											
	100—150	150—200	200—250	250—300	100—150	150—200	200—250	250—300	100—150	150—200	200—250	250—300
Нефти бакинская	10 760	10 720	10 680	—	10 250	10 300	10 320	10 300	9880	9900	9880	9885
	10 770	10 700	—	—	10 290	10 420	10 270	10 340	—	9950	9880	9960
	10 620	—	—	—	10 350	10 380	10 340	10 330	—	9960	9950	9990
	—	—	—	—	—	10 400	10 330	10 320	—	9670	9843	9790
	—	—	—	—	—	10 320	10 450	10 334	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	10 390	10 300	10 260	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	10 320	—	—	—	—	—
грозненская	10 610	10 630	10 600	—	10 000	10 110	10 190	10 300	9960	9880	9950	9930
приволжская	10 770	10 710	10 590 10 665	10 470	10 210	10 200	10 130 10 230	10 120	9830	9950	9910 9850	9880 —
дальневосточная	—	—	—	—	—	10 370	10 370	—	—	9960	9880	—
Продукты переработки ка- менного угля	—	—	—	—	—	10 370	10 310	10 130	—	9890	9910	9890
	10 490	10 700	10 480	10 300	—	10 320	10 460	10 320	—	9670	9840	9790
	—	10 620	—	—	—	10 370	10 400	—	—	10 020	9900	—
	—	10 510	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 97

Теплотворная способность ряда топлив и составляющих их групп углеводородов

Топливо	$\rho_{15,5^\circ \text{C}}$	$t_{\text{кип.}}^\circ \text{C}$	Групповой состав			Теплотворная способность	
			ароматика	нафтенны	парафины	ккал/кг	ккал/л
Авиационное топливо	0,7650	60—270	—	—	—	10 350	7900
Авиационный керосин	0,7940	155—270	19,4	39,2	41,4	10 260	8135
Концентрат парафиновых углеводородов	0,7475	159—265	2,6	5,2	92,2	10 360	7723
Концентрат нафтенных и парафинов	0,7910	160—270	1,4	51,9	46,7	10 300	3133
Авиационный бензин	0,7200	60—180	—	—	—	10 520	7582

способности наибольший интерес представляют полициклические нафтенны.

Объемная теплотворная способность меняется не только при переходе от одного гомологического ряда соединений к другому, но и в пределах одной группы соединений с равным числом углеродных атомов, например у изомеров. При этом весовая теплотворная способность практически не снижается.

Теплотворная способность реактивных топлив изменяется в более узких пределах, чем составляющих топливо углеводородов и групп углеводородов. Это наглядно видно из данных табл. 97. Из приведенных данных наглядно вытекает зависимость весовой теплотворной способности топлив от группового и фракционного состава. Теплотворная способность реактивных и ракетных топлив находится в пределах около 10250—10350 ккал/кг. При использовании парафиновых и нафтенных углеводородов теплотворная способность может быть повышена до 10400—10500 ккал/кг.

Достижение теплотворной способности топлива выше 10500—10600 ккал/кг при плотности не ниже 0,77 представляет значительные трудности. Например, представитель легких углеводородов пропан при теплотворной способности 11 040 ккал/кг имеет плотность 0,50 и низкую температуру кипения (-42°C). Пропан предлагается для применения в ракетных топливах.

Воспламенение топлив

В ракетных двигателях под «пусковыми свойствами» топлива подразумевается способность к воспламенению в пусковой форсунке от электрической свечи, пускового пламени форсунки и возможность вывести при помощи топлива, которое применяется для запуска (оно может быть пусковым или основным), двигатель на режим. При этом пусковое топливо после воспламенения должно давать достаточно устойчивое и интенсивное горение, чтобы обеспечить воспламенение основной части топлива. Оно само по себе должно быть способно к воспламенению при давлениях 0,05—0,25 атм и температурах до -55°C , иметь способность к устой-

чивому горению и достаточную интенсивность горения для воспламенения основного топлива.

Воспламенение паров топлива является сложным физико-химическим процессом, который, как известно, характеризуется концентрационными пределами воспламенения, зависящими от химического состава топлива. Наиболее широкие пределы воспламенения наблюдаются у соединений ненасыщенного характера — этилена и ацетилен. Парафиновые, нефтяные, ароматические углеводороды, а также олефины, кипящие в тех же пределах, что и бензины, имеют близкие пределы воспламенения.

Пределы воспламенения меняются в зависимости от мощности искрового импульса, температуры паро-воздушной смеси и давления, при котором находится смесь. Ацетилен и окись пропилена воспламеняются при сравнительно более низких давлениях и более широких концентрационных пределах, чем парафиновые углеводороды.

Пределы воспламенения расширяются с увеличением молекулярного веса углеводородов. Изучалось также влияние нормальной и разветвленной цепи на пределы воспламенения: пределы воспламенения *n*- и изопарафинов практически не отличаются.

Помимо концентрационных пределов воспламенения, воспламеняемость горючей смеси характеризуется минимальной энергией электрической искры, которая вызывает воспламенение. Не всякая искра, проскакивающая через горючую смесь, вызывает ее воспламенение, хотя температура такой искры измеряется тысячами градусов. Для воспламенения и создания самораспространяющейся реакции горения необходима определенная минимальная энергия искрового разряда, которая зависит от химического состава топлива, а также от температуры и давления. Энергия искрового разряда обычно выражается в миллиджоулях.

Минимальная энергия искры для воспламенения при снижении давления от 1 до 0,2 атм возрастает почти в десять раз. Высшие углеводороды дают более широкие пределы воспламенения при меньшей критической энергии искры. Минимальная энергия искры для воспламенения непредельных соединений ниже, чем предельных, и зависит от степени непредельности. Минимальная энергия воспламенения и температура самовоспламенения углеводородов характеризуют не только воспламеняемость углеводородов, но и поведение их в топливе при горении на режиме.

Температурой самовоспламенения называется такая температура, при которой происходит самовоспламенение смеси паров топлива с воздухом без контакта с открытым пламенем. Условия самовоспламенения связаны с выделением тепла от предпламенной реакции и отводом тепла в окружающую среду. Таким образом, температура самовоспламенения не является физической константой и зависит от условий опыта: объема и поверхности реакционного сосуда, давления, условий теплоотдачи и т. п.

Можно ожидать, что чем ниже будет температура самовоспламенения паров топлива с воздухом, тем быстрее наступит процесс его воспламенения. Низшая температура самовоспламенения парафиновых углеводородов на воздухе уменьшается по мере увеличения молекулярного веса. В этом отношении здесь проявляется аналогия между изменением критической энергии воспламенения от электрической искры и концентрационными пределами воспламенения, которые расширяются от метана к гептану. Изопарафины имеют более высокие температуры самовоспламенения по сравнению с нормальными парафинами того же молекулярного веса (рис. 44).

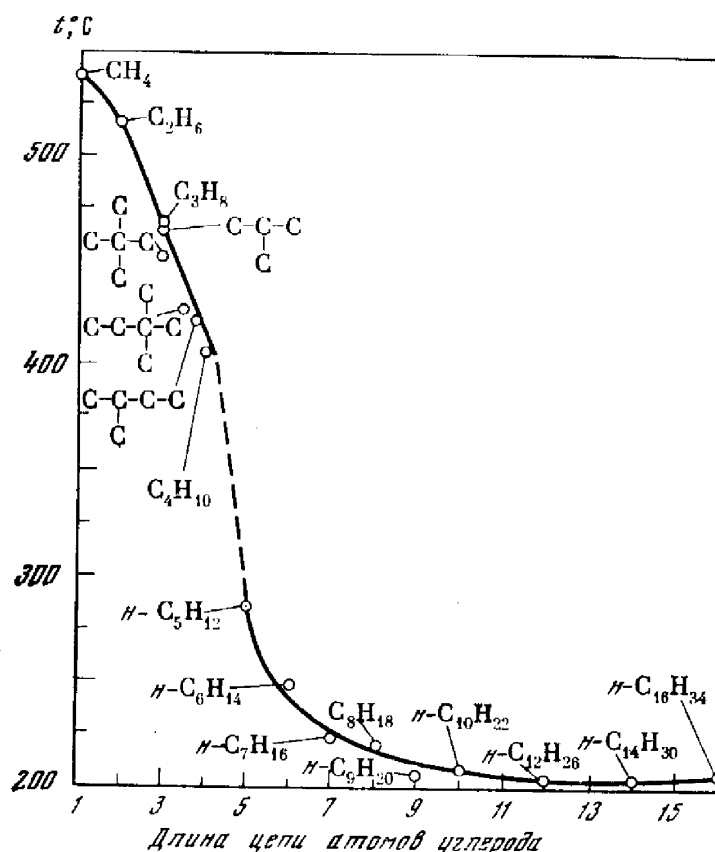


Рис. 44. Зависимость температуры самовоспламенения углеводородов от их строения и длины цепи

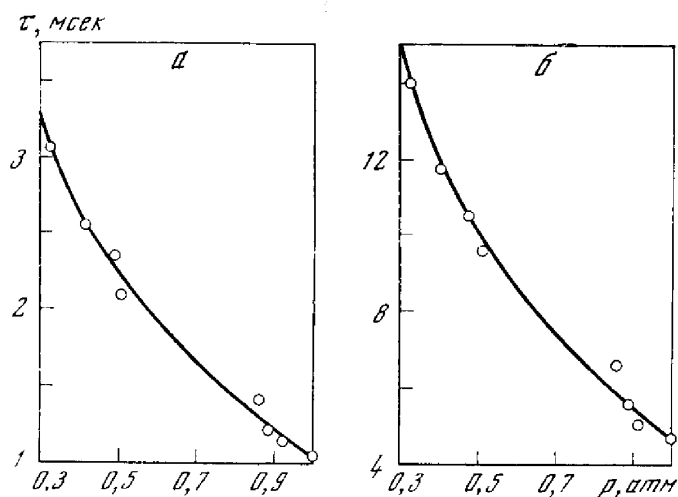


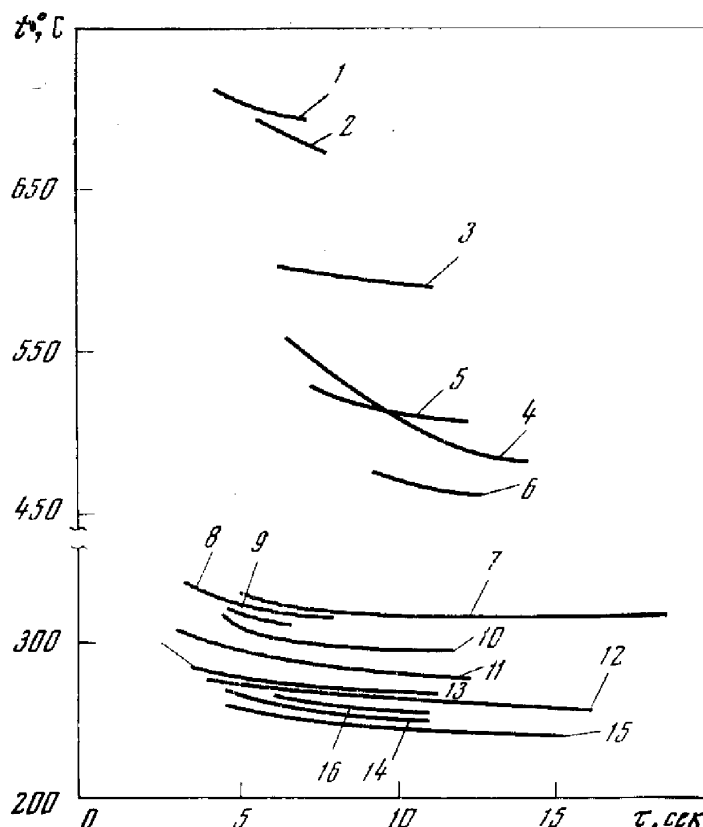
Рис. 45. Зависимость периода задержки самовоспламенения от давления
Температура воздуха, °C: а — 1000; б — 900

В таблице 98 приводятся температуры самовоспламенения ряда углеводородов и топлив. Давление оказывает также существенное влияние на минимальную температуру самовоспламенения. На рис. 45 показано влияние давления воздуха на задержку самовоспламенения топлива JP-4. При уменьшении давления примерно в 3 раза температура самовоспламенения увеличилась в 2 раза.

На рисунке 46 показано влияние температуры на задержку самовоспламенения ряда топлив. У всех топлив температура самовоспламенения по-

Рис. 46. Влияние температуры на задержку самовоспламенения различных углеводородов

- 1 — бензол;
- 2 — толуол;
- 3 — *o*-ксилол;
- 4 — 1,2,3-триметилбензол;
- 5 — 1-этил-2,4-диметилбензол;
- 6 — 1-этил-2,3-диметилбензол;
- 7 — метилциклогексан;
- 8 — 1,1,3-триметилциклопентан;
- 9 — *транс*-1,3-диметилциклогексан;
- 10 — этилциклогексан;
- 11 — *n*-пропилциклогексан;
- 12 — *n*-гептан;
- 13 — *n*-октан;
- 14 — *n*-декан;
- 15 — *n*-додекан;
- 16 — тетрадекан



вышается с понижением давления (см. табл. 98). Однако это изменение зависит от характера топлива, проявляясь наиболее резко у тяжелых топлив.

Процесс воспламенения топлива при действии высоких температур может быть охарактеризован периодом задержки самовоспламенения при

Таблица 98

Минимальная температура самовоспламенения топлив на воздухе в зависимости от давления

Топливо	t (°C) при p , мм рт. ст.		Топливо	t (°C) при p , мм рт. ст.	
	370	742		370	742
Авиационные топлива			Авиационный бензин	553	440
JP-4	444	242	<i>n</i> -Декан	458	208
JP-3	449	238	<i>n</i> -Октан	465	220
JP-1	462	228	<i>n</i> -Гексан	497	234

определенной температуре. Периоды задержки самовоспламенения различных углеводородов увеличиваются в ряду: нормальные парафины < олефины < нафтенy. Периоды задержки самовоспламенения дизельного и реактивного топлив в области температур от 455 до 570° С находятся между периодами для парафиновых и ароматических углеводородов: наименьшие периоды задержки самовоспламенения — у парафинов, наибольшие — у ароматических углеводородов.

Таким образом, воспламенение смеси паров топлива с воздухом характеризуется рядом параметров, как то: концентрационными пределами воспламенения при атмосферном давлении, концентрационными пределами воспламенения при пониженных давлениях, минимальной критической энергией искрового разряда, необходимой для воспламенения паровоздушной смеси, температурой самовоспламенения, периодами задержки самовоспламенения и др. Эти параметры определяются химическими свойствами, которые наиболее благоприятны у парафиновых углеводородов с большим молекулярным весом. Широкие пределы воспламенения имеют низшие высоконепредельные углеводороды.

Весьма интересны исследования по самовоспламенению капель керосина в потоке нагретого до высокой температуры воздуха. При повышении температуры от 850 до 950° С задержка самовоспламенения капли размером 55 мк снижается примерно в 5 раз. На воспламенение капель керосина существенное влияние оказывают размеры капель и давление. При изменении давления от 0,3 до 1,0 атм задержка самовоспламенения при 900—1000° С изменяется примерно в 3 раза.

Пусковые свойства топлива в большой степени определяются летучестью, т. е. упругостью пара. Достаточной упругостью пара при температурах (—40) ÷ (—60)° С обладают легкие углеводороды авиационного бензина. Поэтому авиационный бензин обеспечивает хороший запуск двигателя при любых температурах. Возможно, что пары углеводородов с пределами кипения керосина легче самовоспламеняются, чем с пределами кипения бензина. Но перевод первых в паровую фазу при температуре окружающей среды в высотных условиях в нужной концентрации без нагрева горючей смеси затруднителен.

При горении топлива, несомненно, большое значение имеет химическая природа топлива, определяющая воспламенение его паров при встрече с фронтом пламени. Однако и здесь большое значение имеют физические параметры: летучесть топлива, распыление топлива и смесеобразование, которые при определенных условиях смогут иметь большее значение, чем химические свойства компонентов топлива. В целом весь процесс лимитирует та стадия, которая протекает с меньшей относительной скоростью. Запуск двигателя определяется главным образом физико-механическими факторами, а именно летучестью топлива и степенью его распыления. Последняя зависит от вязкости и поверхностного натяжения топлива, а также от системы распыления (типа форсунок) и давления подачи. При вязкости более 15—25 сст уже не обеспечивается достаточно хорошее распыление топлива в двигателе. По техническим условиям на реактивные топлива допускается вязкость при низких температурах до 25 сст. Бензины обеспечивают хорошее распыление при любых температурах.

Летучесть и, следовательно, легкость запуска примерно характеризуются температурой, при которой выкипает 10% топлива. Эта температура для большинства топлив воздушно-реактивных двигателей типа керосина имеет величину 175—210° С. Чем ниже температура отгона 10% состава, тем легче запуск и тем ниже может быть давление подачи. Авиационный бензин с температурой отгона 10% состава до 70° С обеспечивает легкий запуск двигателей при (—55) ÷ (—60)° С.

Чем выше степень распыления, тем легче воспламеняются топлива, так как поверхность испарения увеличивается, а затраты энергии и времени на нагрев и испарение отдельных капель уменьшаются. Тяжелые

топлива с низкой упругостью пара требуют для своего воспламенения большей степени распыления, чем легкие топлива.

У тяжелых топлив недостаточная летучесть может быть в известной степени компенсирована большей степенью распыления. Поэтому не исключается возможность использования для запуска двигателя более тяжелых, чем бензин, горючих при условии конструктивного изменения пусковой форсунки и источников воспламенения, а также при условии предварительного подогрева. Топливо типа JP-1 (стандартный авиационный керосин с началом кипения 160° , 50% выкипает до 213° С, конец кипения при 280° С) имеет более узкие пределы воспламенения, чем топливо типа JP-4 широкого фракционного состава (начало кипения 53° С, 50% выкипает до 185° С, конец кипения 245° С).

Для воспламенения топлив воздушно-реактивных двигателей (ТРД и ПВРД) рекомендовано впрыскивать в камеру сгорания самовоспламеняющиеся вещества в качестве пусковых топлив [4, 15]. Для этого можно применять триэтилалюминий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и триметилалюминий $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, которые производятся в промышленном масштабе. Считают также, что бороводородные топлива легче воспламеняются и сгорают, чем нефтепродукты; их смеси с реактивными топливами могут применяться в реактивных самолетах на большей высоте полета, где обычные топлива плохо горят, или подаваться в камеру ЖРД для его запуска при работе на керосине и кислороде.

Триметил- и триэтилалюминий, а также их смеси испытывались в США для воспламенения топлив в прямоточных реактивных двигателях. Триэтилалюминий добавлялся для понижения температуры замерзания триметилалюминия. Смесь этих веществ в количестве 15—20% применялась также в комбинации с различными реактивными топливами, чтобы обеспечить быстрое воспламенение или устойчивое горение реактивных топлив на большой высоте. Эти соединения имеют малую задержку самовоспламенения на воздухе как при атмосферном, так и пониженном давлении [4].

Задержка самовоспламенения (сек) ряда элементоорганических соединений на воздухе при 232° С и 127 мм рт. ст. в сравнении с керосином приводится ниже [4]:

Триметилалюминий	0,012	Трипропилбор	0,210
Триэтилалюминий	0,040	Триизопропилбор	0,380
Алюминийборгидрид	0,010	Триэтилфосфин	0,310
Триэтилбор	0,020	Керосин	210

При добавлении алкильных соединений алюминия и бора к керосинам задержка самовоспламенения уменьшается:

Соединение	Количество JP-5 в смеси, %	Задержка воспламенения, сек
Триметилалюминий	48	0,050
	61	0,450
	48	0,170
Триэтилбор	60	0,200
	83,6	0,010
Алюминийборгидрид	100	60,0

Паушкиным и Сычевым [15] было исследовано влияние триэтилалюминия на скорость воспламенения и сгорания топлива в реактивном двигателе.

Добавка 1% триэтилалюминия к топливу, состоящему из ароматических углеводородов, увеличивала скорость сгорания в 2 раза. Было исследовано горение триметил-, триэтилалюминия, триэтилбора и боргидридов в сверхзвуковом воздушном потоке прямоточного двигателя. Эти исследования показали, что смеси $\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, содержащие до 40% авиационного топлива JP-4, могут устойчиво гореть при сверхзвуковой скорости воздушного потока. Топливо JP-4 в этих условиях может гореть только при впрыске триэтилалюминия. Триметил- и триэтилбор в указанных условиях не воспламеняются в рабочей камере, но могут воспламеняться при выходе из сопла двигателя.

Горение топлив

Процесс сгорания топлив в реактивных и ракетных двигателях может протекать в скоростном потоке в следующих условиях:

- 1) при отношениях окислитель : топливо, выходящих за пределы стехиометрических концентрационных границ горения;
- 2) при переменных режимах работы двигателя, при которых коэффициент избытка воздуха достигает весьма больших значений.

При резких изменениях режима работы двигателя и большой скорости потока может произойти срыв пламени. Процесс горения характеризуется нормальной скоростью распространения пламени по горючей паровоздушной смеси. При нормальном горении смеси паров горючих веществ с воздухом фронт пламени по горючей смеси перемещается от слоя к слою. В ламинарном потоке образуется гладкий и четкий фронт пламени, скорость перемещения которого в перпендикулярном направлении к его поверхности называется нормальной скоростью горения [4, 16, 17].

Один из способов определения нормальной скорости распространения пламени заключается в измерении поверхности внутреннего конуса ламинарного бунзеновского пламени и объемной скорости потока горючей смеси. Однако при горении топлива в воздушно-реактивных двигателях имеет место так называемое турбулентное горение и перемешивание горючей смеси. Фронт пламени искажается, в результате чего поверхность его увеличивается, а продукты горения при высокой температуре перемешиваются с горючей смесью, поджигая ее в различных точках. В этом случае масса сгорающего вещества в единице объема за единицу времени намного больше, чем при нормальном ламинарном горении. Благодаря турбулизации фронта пламени и перемешиванию несгоревшей части топлива с раскаленными продуктами сгорания удается сжигать большие количества вещества за короткое время.

Нормальная скорость горения непосредственно не может быть использована, например, для расчета двигателя. Но она до известной степени характеризует процесс горения различных горючих веществ.

Нормальные скорости горения индивидуальных углеводородов в смеси с воздухом в зависимости от их строения приведены на рис. 47. У насыщенных парафиновых углеводородов скорость распространения пламени несколько возрастает по мере повышения молекулярного веса (у метана 33,8, а у декана 40,2 см/сек). Скорость распространения пламени у ненасыщенных углеводородов выше, чем у насыщенных с равным числом углеродных атомов (у этана 40,1, этилена 68,3 и ацетилена 141 см/сек). У ненасыщенных углеводородов с одной непредельной связью степень «нена-

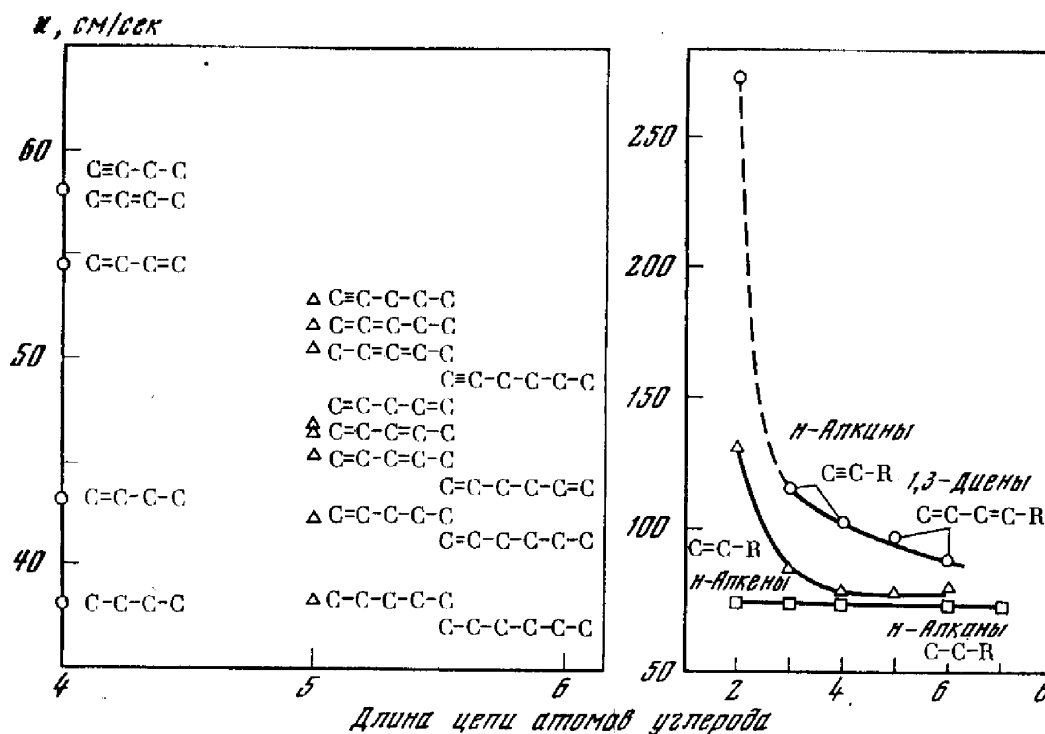


Рис. 47. Нормальная скорость распространения пламени некоторых углеводородов

сыщенности» уменьшается по мере увеличения молекулярного веса, в связи с чем снижаются скорость горения (этилен 68,3, бутен-1 43,8 и децен-1 41,2 см/сек). Нафты и ароматические углеводороды имеют почти такую же скорость горения, как и парафиновые углеводороды, однако скорость горения бензола несколько выше.

Скорость распространения пламени зависит от отношения топливо : воздух. Наибольшая скорость пламени для большинства топлив достигается при обогащенных смесях, превышающих стехиометрическое отношение на 10—30 %. Исключение составляет бензол, для которого максимальная скорость пламени достигается при обогащении около 60 %.

Скорость распространения пламени зависит от давления, при котором происходит процесс горения. При снижении давления ниже атмосферного скорость горения первоначально возрастает, а затем падает.

Нормальная скорость распространения пламени зависит также и от температуры паро-воздушной смеси, по которой распространяется пламя. Она увеличивается с возрастанием температуры примерно по линейному закону.

Скорость распространения пламени, по-видимому, зависит от периода индукции. Показано, что скорость распространения пламени обратно пропорциональна величине минимальной энергии электрической искры, нужной для воспламенения горючей смеси.

При горении жидкого топлива в камере сгорания для подачи топлива используются форсунки, которые распыляют топливо в виде мелких капелек. Горение факела в целом складывается из горения отдельных капель, входящих в него. Анализ физической картины процесса горения индивидуальной капли дает возможность перейти к характеристике процесса в целом.

Время выгорания капли в зависимости от ее начального радиуса r_0

и других факторов приводится в следующем виде [16]:

$$\tau = \frac{\rho (L/\lambda) r_0}{2T_c - T_{\text{кип}}},$$

где ρ — плотность топлива при температуре кипения; L — скрытая теплота испарения; λ — коэффициент теплопроводности газовой среды; T_c — температура окружающей среды (температура горения топлива в камере); $T_{\text{кип}}$ — температура кипения топлива; τ — время выгорания. Это уравнение справедливо для простейших случаев; из него следует, что время сгорания капли прямо пропорционально квадрату начального радиуса капли.

Худяков [17] изучал процесс выгорания жидкостей со свободной горизонтальной поверхности, а также горение капли жидкого топлива в полете. Выгорание жидкости со свободной поверхности может рассматриваться как первый этап сравнительной характеристики горения жидкостей. Процесс горения жидкого топлива складывается из его прогрева, испарения, смешения паров с окислителем (воздухом), воспламенения образовавшихся паров и выгорания паро-воздушной смеси. Скорость процесса складывается из времени, затраченного на отдельные стадии:

- 1) прогрев и испарение капли;
- 2) смешение образовавшихся паров горючего с окислителем;
- 3) период распространения пламени по паро-воздушной смеси.

Наиболее медленным процессом является первая стадия, скорость которой зависит от размера капель, что определяет скорость их разогрева.

Пусковые свойства связаны со скоростью горения углеводородов. Нормальные скорости горения индивидуальных углеводородов в смеси с воздухом зависят от их строения. Некоторые активаторы, такие, как тетраэтилометан, несколько изменяют скорость горения. Однако в целом влияние присадок на скорость горения еще недостаточно ясно, хотя известна их положительная роль в процессах самовоспламенения. Углеводороды, сгорающие с большей скоростью, имеют более высокую температуру горения.

Скорость распространения пламени, по-видимому, зависит от периода индукции, с которым происходит поджигание горючей смеси нагретыми продуктами сгорания.

Люминометрическое число углеводородов

Одним из факторов, лимитирующих срок службы современных газотурбинных двигателей, является высокая теплонапряженность камер сгорания. При увеличении максимально допустимой температуры стенки камеры всего на несколько градусов или десятков градусов усталостная прочность ее может сократиться на 50 %.

Нагрев металла в камерах сгорания зависит от многих параметров, одним из которых, помимо температуры горения и конвективной теплопередачи, является интенсивность свечения факела пламени [5, 18]. Лучистый теплообмен лимитирует срок службы особенно тех деталей, которые нагреты до высоких температур (стенки жаровых труб камер сгорания, направляющие лопатки соплового аппарата, лопатки газовых турбин, топливные коллекторы форсажного контура).

Как показали исследования, интенсивность свечения факела пламени зависит не только от условий процесса сгорания топлива в камере, но и от его химического состава.

Интенсивность свечения выражается в люминометрических числах (ЛЧ). Чем выше значение ЛЧ топлива, тем ниже интенсивность свечения пламени при его сгорании и, следовательно, меньше нагрев металла в камере сгорания двигателя, использующего это топливо, в сопоставимых условиях. В среднем при повышении ЛЧ топлива на одну единицу температура стенок камеры понижается на 2—3° С [5, 13]. Величина ЛЧ вычисляется по формуле

$$\text{ЛЧ} = \frac{(t_1 - t_0) - (t_2 - t_0)}{(t_3 - t_0) - (t_2 - t_0)} \cdot 100,$$

где t_1 , t_2 , t_3 — температуры над факелом опытного образца топлива, эталонных тетралина и изооктана соответственно; t_0 — температура воздуха на входе в люминометр.

Температуры t_1 , t_2 , t_3 , t_0 замеряют с помощью термопары на определенной высоте от фитиля баллона с топливом в специальном приборе — люминометре — при условии равенства светового потока пламени в зелено-желтой полосе видимого спектра (4800—7000 Å) свечению пламени тетралина в «точке дымления». Вследствие большей интенсивности свечения пламени тетралина по сравнению с изооктаном температура над факелом тетралина имеет меньшее значение при равном световом потоке, чем изооктана. Это позволило условно принять ЛЧ тетралина за нуль, а ЛЧ изооктана — за 100.

В связи с изложенным большой интерес представляет исследование ЛЧ углеводородов, входящих в состав топлива. Этому вопросу уделяют большое внимание [5, 18].

ЛЧ углеводородов в значительной степени определяется отношением в молекуле числа атомов водорода к числу атомов углерода (Н : С). При уменьшении этого отношения в ряду парафины—нафтенy—ароматические углеводороды ЛЧ заметно снижается. Такая зависимость наблюдается не только для углеводородов различных классов, но и в пределах одного гомологического ряда. Например, при увеличении молекулярного веса n -парафинов с 86 (n -гексан) до 204 (n -гептадекан) ЛЧ снижается с 200 до 132. Для моноциклических ароматических углеводородов с увеличением длины нормальной боковой цепи значение ЛЧ возрастает от 4 (метилбензол) до 28 (n -гексилбензол).

Помимо отношения Н : С ЛЧ углеводородов в значительной степени определяется структурой молекул. С увеличением разветвленности цепей алифатических, а также боковых цепей и числа заместителей в кольце циклических углеводородов (при сохранении одной и той же формулы и отношения Н : С) значение ЛЧ заметно снижается. Для циклических углеводородов значение ЛЧ зависит также и от расположения в кольце боковых заместителей.

Проведенные исследования позволяют определить наиболее выгодные для реактивных топлив структуры углеводородов, обладающих наименьшей интенсивностью свечения пламени, т. е. высоким значением ЛЧ. Из всех классов углеводородов наибольшими значениями ЛЧ характеризуются парафиновые углеводороды нормального строения. Поэтому по показателю ЛЧ эти углеводороды наиболее выгодны в составе топлив. Малоразветвленные изопарафиновые и нафтенyвые углеводороды, имеющие достаточно высокие значения ЛЧ, также желательны в составе топлив. Ароматические углеводороды, особенно бициклические, характеризующиеся наименьшими значениями ЛЧ, должны быть исключены из состава топлива.

Таблица 99

Люминиметрическое число индивидуальных углеводородов [5, 18]

Углеводороды	Формула	Отношение Н : С	ЛЧ	Углеводороды	Формула	Отношение Н : С	ЛЧ
Парафиновые				<i>n</i> -пропилциклогексан	C_9H_{18}	2,00	98
<i>n</i> -гексан	C_6H_{14}	2,33	200	изопропилциклогексан	C_9H_{18}	2,00	88
<i>n</i> -гептан	C_7H_{16}	2,29	187	декагидронафталин	$C_{10}H_{18}$	1,80	50
2,2,3-триметилбутан	C_7H_{16}	2,29	110	циклогексилциклогексан	$C_{12}H_{22}$	1,83	69
<i>n</i> -октан	C_8H_{18}	2,25	175	1,4-диизопропилциклогексан	$C_{13}H_{24}$	2,00	68
3-этилгексан	C_8H_{18}	2,25	141	Ароматические			
2,2,4-триметилпентан	C_8H_{18}	2,25	100	бензол	C_6H_6	1,00	12
<i>n</i> -нонан	C_9H_{20}	2,22	167	метилбензол	C_7H_8	1,14	4
<i>n</i> -декан	$C_{10}H_{22}$	2,20	159	этилбензол	C_8H_{10}	1,25	3
<i>n</i> -ундекан	$C_{11}H_{24}$	2,18	152	1,2-диметилбензол	C_8H_{10}	1,25	0
<i>n</i> -додекан	$C_{12}H_{26}$	2,17	151	1,3-диметилбензол	C_8H_{10}	1,25	-1
<i>n</i> -тридекан	$C_{13}H_{28}$	2,15	140	1,4-диметилбензол	C_8H_{10}	1,25	2
<i>n</i> -тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	2,14	140	<i>n</i> -пропилбензол	C_9H_{12}	1,33	12
<i>n</i> -пентадекан	$C_{15}H_{32}$	2,13	135	изопропилбензол	C_9H_{12}	1,33	9
<i>n</i> -гексадекан	$C_{16}H_{34}$	2,12	135	1,2,3-триметилбензол	C_9H_{12}	1,33	-4
<i>n</i> -гептадекан	$C_{17}H_{36}$	2,12	132	<i>n</i> -бутилбензол	$C_{10}H_{14}$	1,40	15
Нафтеновые				<i>втор</i> -бутилбензол	$C_{10}H_{14}$	1,40	14
циклогексан	C_6H_{12}	2,00	130	<i>трет</i> -бутилбензол	$C_{10}H_{14}$	1,40	12
метилциклогексан	C_7H_{14}	2,00	100	1-метил-4-бутилбензол	$C_{11}H_{16}$	1,45	17
этилциклогексан	C_8H_{16}	2,00	105	<i>n</i> -гексилбензол	$C_{12}H_{18}$	1,50	28
1,2-диметилциклогексан	C_8H_{16}	2,00	84	1,2,3,4-тетрагидронафталин	$C_{10}H_{12}$	1,20	0
1,3-диметилциклогексан	C_8H_{16}	2,00	82	1-метилнафталин	$C_{11}H_{12}$	0,91	-12
1,4-диметилциклогексан	C_8H_{16}	2,00	86	1,7-диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	1,00	-9

Касаясь природы свечения пламени углеводородов, следует отметить, что в настоящее время некоторыми специалистами поддерживается гипотеза, согласно которой источником энергии излучения пламени в видимой и инфракрасной областях спектра являются твердые микрочастицы сажи диаметром в несколько сот ангстрем, образующиеся при неполном сгорании углеводородов.

Данные масс-спектрометрического анализа пламени, элементного анализа сажи, отлагаемой на стенках камеры сгорания, а также экспериментальные исследования свечения облака твердых микрочастиц позволяют утверждать, что источником энергии твердых частиц сажи являются высокомолекулярные продукты дегидрогенизации и полимеризации, образование которых предшествует формированию микрочастиц сажи, подвергающихся в дальнейшем агломерации.

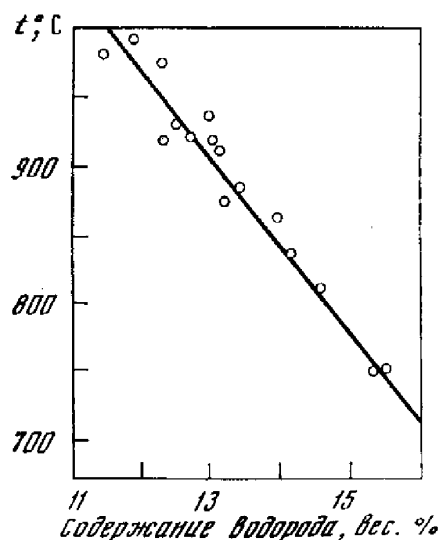
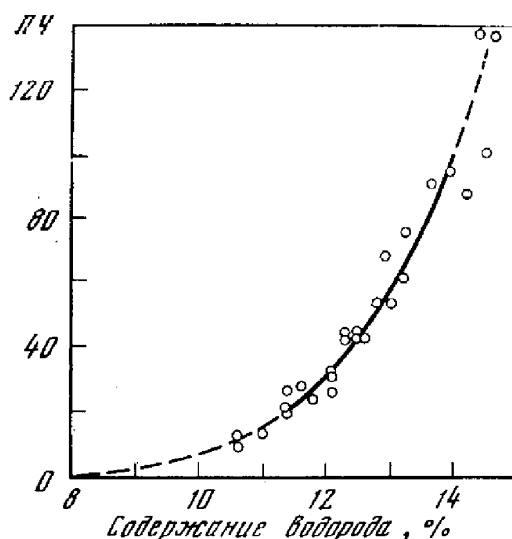


Рис. 48. Изменение люминесцентного числа топлив в зависимости от содержания в них водорода

Рис. 49. Изменение температуры камеры сгорания воздушно-реактивного двигателя (160 л. с.) в зависимости от содержания водорода в топливе

Пары углеводородов, попадая в пламя, в условиях высоких температур и малого доступа кислорода подвергаются термическому распаду — пиролизу. При этом наряду с низкомолекулярными продуктами пиролиза образуются также и высокомолекулярные продукты дегидрогенизации, полимеризации и конденсации. Источником свечения пламени и формирования сажи являются ненасыщенные и полимерные структуры. Образование конечного продукта высокотемпературного пиролиза — карбоидов — происходит в результате последовательных реакций конденсации ароматических углеводородов через образование полиядерных структур. Последнее в большей степени согласуется с экспериментально полученными значениями ЛЧ для индивидуальных углеводородов.

В таблице 99 приводятся люминесцентные числа индивидуальных углеводородов, а на рис. 48 — люминесцентная характеристика углеводородов в зависимости от содержания в них водорода; рис. 49 характеризует изменение температуры стенки камеры сгорания воздушно-реактивного двигателя в зависимости от содержания в топливе водорода.

Склонность углеводородов к образованию ароматических полиядерных структур в условиях высокотемпературного пиролиза возрастает в ряду парафиновые < нафеновые < ароматические углеводороды. В пределах одного гомологического ряда эта тенденция возрастает с увеличением молекулярного веса и разветвленности цепи для алифатических углеводородов, а также с увеличением числа конденсированных колец для циклических углеводородов. Указанные закономерности характерны и для интенсивности свечения пламени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нефти СССР. Справочник, т. 4. М., «Химия», 1974.
2. Нефти СССР. Справочник, т. 3. М., «Химия», 1972.
3. Нефти СССР. Справочник, т. 2. М., «Химия», 1972.
4. Я. М. Паушкин. Химия реактивных топлив. М., Изд-во АН СССР, 1962.
5. Я. Б. Чертков. Современные и перспективные реактивные топлива. М., «Химия», 1968.
6. В. Н. Зрелов, В. А. Пискунов. Реактивные двигатели и топлива. М., «Машиностроение», 1968.
7. А. Ф. Аксенов. Авиационные топлива, смазочные материалы и специальные жидкости. М., «Транспорт», 1970.
8. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.
9. И. М. Афонин, М. С. Голубев. Беспилотные летательные аппараты. М., «Машиностроение», 1967.
10. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука», 1965.
11. М. Б. Вольф. Химическая стабилизация моторных и реактивных топлив. М., «Химия», 1970.
12. З. А. Саблина. Состав и химическая стабильность моторных и реактивных топлив. М., «Химия», 1970.
- 12а. З. А. Саблина, А. А. Гуреев. Присадки к моторным топливам. М., «Химия», 1977.
13. В. А. Пискунов, В. Н. Зрелов. Испытания топлив авиационных реактивных двигателей. М., «Машиностроение», 1974.
14. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова и др. Сб. «Биологическое поражение нефти и нефтепродуктов и их защита при транспортировке и хранении». М., изд. ЦНИИ-Нефтехим., 1970.
15. Я. М. Паушкин, Р. В. Сычев. Сборник трудов межвузовского совещания. Изд-во МГУ, 1960.
16. Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. Изд-во МГУ, 1957.
17. Г. Н. Худяков. Изв. АН СССР, ОТН, 1949, 508.
18. Р. М. Игнатов, А. П. Грязнов. Химия твердого топлива, № 1, 149 (1969).

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА	3
---------------------------------	---

Часть первая

ТОПЛИВО РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Глава I. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА	7
Литература	13
Глава II. ЖИДКИЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА.	14
1. Общая характеристика	14
2. Энергетические свойства	17
3. Предельные характеристики	20
4. Практически применяемые и экспериментальные топлива	23
5. Однокомпонентные топлива	25
6. Представления о физико-химических явлениях при горении топлив	27
Литература	39
Глава III. ТВЕРДЫЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА	40
1. Общая характеристика	40
2. Окислители	43
3. Связующие	48
4. Применение металлов и высокоэнергетических добавок	57
5. Регулирование скорости горения	62
6. Составы твердых топлив	73
7. Представления о физико-химических явлениях при горении	77
Литература	82
Глава IV. ТОПЛИВА ДЛЯ ГИБРИДНЫХ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ.	84
Литература	89
Глава V. ГЕЛЕОБРАЗНЫЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА	90
1. Общая характеристика	90
2. Методы получения топливных суспензий с добавками веществ высокой теплотворной способности	91
3. Состав гелеобразных топлив	97
Литература	102

Часть вторая

ОКИСЛИТЕЛИ ЖИДКИХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

1. Азотная кислота, окислы азота, тетранитрометан	103
2. Перекись водорода	107
3. Жидкий кислород	110
4. Жидкий фтор, его смеси с кислородом и соединения фтора с кислородом, азотом и хлором	112
Литература	119

Часть третья
ГОРЮЧЕЕ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Глава I. ЖИДКИЙ ВОДОРОД И СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА С АЗОТОМ	121
Литература	129
Глава II. ГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ И БОРА	130
1. Гидриды металлов	130
2. Гидриды бора и их производные	131
3. Карборан и его производные	137
Литература	140
Глава III. НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК РАКЕТНОЕ ГОРЮЧЕЕ	141
Литература	150
Глава IV. УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГОРЮЧИЕ	151
1. Нефтяные горючие	151
2. Индивидуальные углеводороды	157
3. Свойства углеводородных горючих	161
Стабильность при хранении	161
Термическая стабильность	163
Микробиологическая защита	167
Строение и физико-химические свойства	171
Состав и теплотворная способность	175
Воспламенение топлив	178
Горение топлив	184
Люминометрическое число углеводородов	186
Литература	190

ЯРОСЛАВ МИХАЙЛОВИЧ ПАУШКИН
ЖИДКИЕ И ТВЕРДЫЕ
ХИМИЧЕСКИЕ РАКЕТНЫЕ ТОПЛИВА

Утверждено к печати

Ордена Ленина Институтом химической физики Академии наук СССР

Редактор С. А. Цыганов. Редактор издательства Р. А. Баранова
Художник Л. А. Грибов. Художественный редактор С. А. Литвак
Технические редакторы С. Г. Тихомирова, П. С. Кашина. Корректор Т. В. Гурьева

ИБ № 7558

Сдано в набор 30.08.77. Подписано к печати 27.3.78. Т-07309. Формат 70×100^{1/16}.

Бумага типографская № 1. Гарнитура обыкновенная. Печать высокая.

Усл. печ. л. 15,48. Уч.-изд. л. 14,6. Тираж 2400 экз. Тип. зак. 2811

Цена 1 р. 50 к.

Издательство «Наука». 117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94а
2-я типография издательства «Наука». 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
12	23 св.	ЖРТ или ТРТ	ЖРТ + ТРТ
85	23 сл.	ClFe_3	ClF_3
117	12 сл.	ккал/моль	ккал/моль

Зак. 2811. Я. М. Паушкин