

Научная статья
УДК 621.45.02 + 662.612.2
DOI: 10.34759/vst-2023-2-131-138

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ ПЛАМЕНИ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

Руслан Айратович Шайдуллин¹✉, Андрей Наилевич Сабирзянов²

^{1,2} Казанский национальный исследовательский технический университет – КАИ им. А.Н. Туполева, Казань, Россия

¹samsankimanki@bk.ru✉

²ANSabirzyanov@kai.ru

Аннотация. Представлено сравнение кинетических механизмов химического взаимодействия продуктов термического разложения перхлората аммония Н.Е. Ермолина и Puduppakkam’a. Определены профили изменения температуры и компонентного состава газовой фазы у поверхности перхлората аммония в широком диапазоне давления в приближении проточного реактора средствами ANSYS Chemkin-Pro. Проведено сопоставление экспериментальных результатов и расчетных значений по составу устойчивых соединений и температуре пламени при давлении 0,6 атм. Представлен редуцированный механизм химических реакций в пламени перхлората аммония, полученный на основе кинетического механизма Puduppakkam’a.

Ключевые слова: перхлорат аммония, механизмы химического взаимодействия продуктов термического разложения, проточный реактор, моделирование, продукты горения, профиль температуры пламени

Для цитирования: Шайдуллин Р.А., Сабирзянов А.Н. Численное исследование кинетических механизмов пламени перхлората аммония // Вестник Московского авиационного института. 2023. Т. 30. № 2. С. 131–138. DOI: 10.34759/vst-2023-2-131-138

Original article

NUMERICAL STUDY OF AMMONIUM PERCHLORATE FLAME KINETIC MECHANISMS

Ruslan A. Shaydullin¹✉, Andrei N. Sabirzyanov²

^{1,2} Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev, Kazan, Russia

¹samsankimanki@bk.ru✉

²ANSabirzyanov@kai.ru

Abstract

The solid propellant propulsion units depends designing entirely on the solid propellant selection. Solid propellant, especially a composite one, is of a complex composition, which includes oxidizer, binding propellant and an extra additives pack. Each component interaction determining and its burning kinetics studying are the first stage of the combustion process description. Thus, for example, the ammonium perchlorate is the most common oxidizer in solid fuel.

A number of N.E. Ermolin and Puduppakkam kinetic mechanisms were defined based on the experimental works of N.E. Ermolin and O.P. Korobeinichev on the composition determining of the stable individual substances of combustion products and the ammonium perchlorate decomposition by the distance from the combustion surface. N.E. Ermolin’s mechanism included 79 reactions, while Puduppakkam’s mechanism included 611 reactions and 105 substances.

The presented article considers the ammonium perchlorate combustion kinetic mechanisms, studies the temperature change and concentration of individual substances by the distance from the combustion surface. N.E. Ermolin’s mechanism (modified + 1 reaction $2NO = O_2 + N_2$); Puduppakkam’s mechanism.

N.E. Ermolin’s boundary conditions (component composition of the decomposition products of the ammonium perchlorate condensed phase) were applied. Modeling was performed with the ANSYS CHEMKIN software in the one-dimensional PFR (Plug Flow Reactor) formulation.

The reduced mechanism (128 chemical reactions) was obtained based on the Pudupakkam mechanism reduction by the insignificant reactions determining. The results obtained by the less mechanism correspond satisfactory with the most detailed one, which includes reactions of octogen and hexogen combustion besides the ammonium perchlorate combustion. Thus, the mechanism, which may be applied in gas dynamics modeling was obtained.

The article presents the flame temperature profiles and individual stable chemical compounds concentrations at the pressure levels from 0.6 atm to 150 atm. The results obtained for the three mechanisms under study were compared by the end combustion products with the equilibrium calculation. N.E. Ermolin's mechanism determines the list deviation from the equilibrium composition by the combustion products. Pudupakkam mechanism predicts the combustion products temperature much closer to thermodynamics.

Keywords: ammonium perchlorate, chemical interaction mechanisms of thermal decomposition products, plug flow reactor, modeling, combustion products, flame temperature profile

For citation: Shaydullin R.A., Sabirzyanov A.N. Numerical Study of Ammonium Perchlorate Flame Kinetic Mechanisms. *Aerospace MAI Journal*, 2023, vol. 30, no. 2, pp. 131-138. DOI: 10.34759/vst-2023-2-131-138

Введение

Перхлорат аммония (ПХА) представляет собой бесцветный кристалл [1], являющийся эффективным окислителем для смесевых твердых топлив (СМТ). Вариативность рецептуры СМТ с ПХА и добавлением различных горючих веществ обуславливает определенные трудности в моделировании процесса горения твердого топлива. К примеру, термодинамическая температура пламени ПХА $T \approx 1400$ К [2], а при добавлении полибутадиенового каучука с учетом стехиометрического соотношения может вырасти до $T \approx 3000$ К. Если добавлять к существующей смеси алюминиевый мелкозернистый порошок, температура пламени может подняться до 3500 К и выше [3]. К сложностям моделирования процесса горения совместно с газовой динамикой также можно отнести выбор моделей горения [4], которые в некоторых случаях могут продемонстрировать полное, частичное совпадение или абсолютное несовпадение результатов с экспериментальными данными.

Существенное развитие температуры пламени СМТ на основе ПХА, полибутадиена и алюминия условно можно объяснить согласованностью внутренних энергий, химических реакций и разветвлений цепей, химическими механизмами горения топливных пар. В зависимости от соотношений компонентов в твердом топливе химические механизмы могут быть более или менее наполненными. Размеры химических механизмов способны достигать 10000 реакций, что существенно осложняет совместное моделирование уравнений газовой динамики и химических реакций [5, 6]. В таких случаях используют менее объемные механизмы, полученные посредством редуцирования скелетных механизмов (основных). Имеется также возможность уменьшения механизма до одной и более обобщенных реакций, которые представляют собой упрощенный и осредненный подход описания химической кинетики. Данный вариант часто отличается менее достоверными результатами, однако широко используется в моделировании за счет меньших затрат машинного времени [7, 8].

Для описания горения СМТ необходимо применить принцип раздельного изучения кинетических механизмов пламени ПХА, совместного взаимодействия

ПХА и полибутадиена, совместного взаимодействия алюминия с ПХА и полибутадиеном. Таким образом, исследование взаимодействий компонентов СМТ по отдельности будет являться обоснованным решением проблемы моделирования горения твердого топлива, что в конечном итоге позволит изучить вопрос более подробно в составе ракетного двигателя на твердом топливе.

В данной работе объектом исследования являются кинетические механизмы химических реакций в пламени ПХА в газовой фазе. Предмет исследования – профили температуры и компонентов устойчивых соединений продуктов химического взаимодействия в пламени ПХА. Под термическим разложением твердого ПХА следует понимать период, ограничивающийся нагревом твердого ПХА до температуры фазового перехода и образованием продуктов газификации конденсированной фазы. Под горением ПХА следует понимать процесс химического взаимодействия между продуктами газификации конденсированной фазы [9–11].

На основе экспериментальной работы [9], которая сформировала некоторый фундамент для математического описания процесса горения ПХА, создавались модели и кинетические механизмы. Результаты эксперимента [9] отличались более точным подходом по сравнению с данными предшественников [12]. На основе указанных результатов после многих итераций по упрощению кинетического механизма, получившегося объемным, в работе [13] предложен механизм, состоящий из 79 реакций. Посредством данной модели Н.Е. Ермолин нашел удовлетворительное совпадение по изменению мольных долей веществ и температуры в зависимости от расстояния с поверхности ПХА. В [14] данный механизм был модернизирован – добавлена реакция $2NO = O_2 + N_2$ для лучшего согласования по компонентному составу продуктов горения ПХА в газовой фазе. В [15] представлен модифицированный универсальный механизм Pudupakkam'a [16], который, кроме октогена и гексогена, способен описывать химическое взаимодействие в пламени ПХА после включения хлоросодержащих реакций [17]. Данный универсальный механизм состоит из 105 веществ и 611 химических реакций в газовой фазе. Моделирование рабочих процессов в полноразмерной

трехмерной постановке с применением такого объемного кинетического механизма требует существенных вычислительных ресурсов, что определяет необходимость редуцирования универсального механизма Ruidurprakam'a для более широкого практического применения.

В настоящей работе проведено исследование кинетических механизмов химического взаимодействия в пламени ПХА [14, 15] при разных давлениях в одномерной постановке проточного реактора [18]. Математическое исследование проводилось при абсолютных давлениях от 0,6 до 150 атм с помощью программного продукта ANSYS Chemkin-Pro с типовым набором настроек. Граничные условия при давлении $p = 0,6$ атм принимались в соответствии с [13]: скорость горения ПХА $\approx 3,3 \cdot 10^{-4}$ м/с; в табл. 1 представлен состав продуктов термического разложения ПХА, подаваемый с его поверхности. Состав считался неизменным при повышении давления в системе. Температура на поверхности ПХА от давления рассчитывалась на основе уравнения массовой скорости горения ПХА [19] и закона горения $U = 0,1823 \cdot \bar{p}^{0,93}$, где \bar{p} – относительное давление.

Результаты и обсуждения

Сравнение расчетных профилей температуры пламени в зависимости от расстояния с поверхности ПХА при включении механизмов из работ [14, 15] представлено на рис.1. Полученные расчетные профили коррелируют с результатами работ [14, 15].

Универсальный механизм [15] сокращен до 128 реакций (27 веществ) по методу [20], который представляет собой системный подход, используя вычислительное сингулярное возмущение на основе предположения о квазистационарных состояниях [21]. Основными критериями редуцирования являлось сохранение профилей пламени и изменение устойчивых индивидуальных веществ, участвующих в химическом взаимодействии, в зависимости от расстояния до поверхности ПХА. Кривая, полученная с использованием редуцированного механизма, количественно и качественно практически не отличается от результатов, учитывающих взаимодействие по более объемному механизму. Редуцированный механизм представлен в табл. 2. Изменения профилей мольных долей компонентов газовой фазы по расстоянию от поверхности ПХА при $p = 0,6$ атм, полученные при учете модернизированного механизма Н.Е. Ермолина [14], представлены на рис. 2. На рис. 3 показаны расчетные значения Н.Е. Ермолина [13]. Изменения профилей мольных долей продуктов химического взаимодействия ПХА с учетом использования экспериментальных значений температуры от поверхности ПХА [9] представлены на рис. 4.

Расчетные профили компонентов смеси в пламени ПХА (см. рис. 2) растянуты по сравнению с данными [13]. Профиль температуры отклонен от экспериментальных результатов приблизительно на 0,3 мм, что предопределяет профили изменения продуктов горения

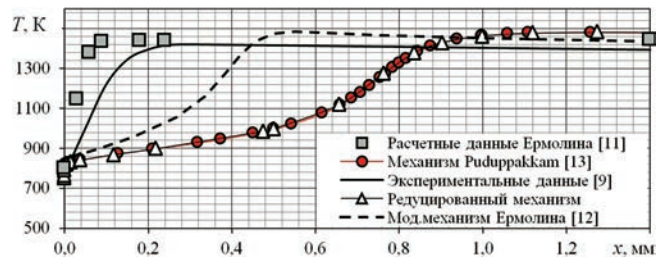


Рис. 1. Температурный профиль в пламени ПХА при $p = 0,6$ атм

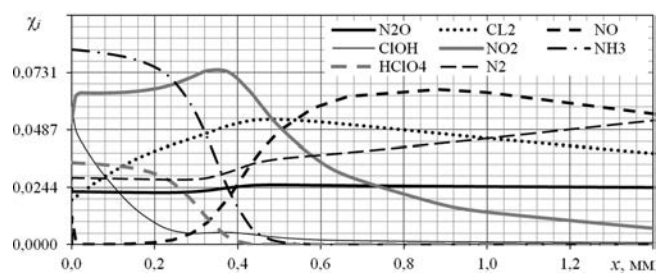


Рис. 2. Расчетные профили мольных долей компонентов смеси пламени ПХА [14]

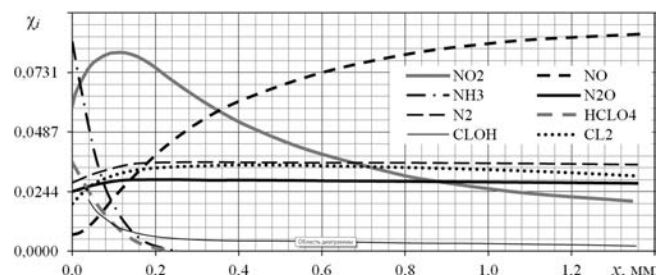


Рис. 3. Концентрационные профили в пламени ПХА [13]

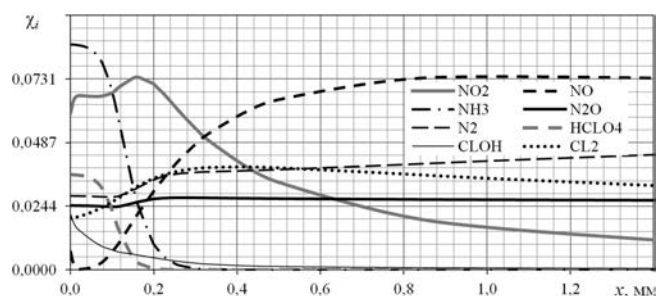


Рис.4. Расчетные профили мольных долей компонентов смеси пламени при экспериментальном профиле температуры от поверхности ПХА [9]

Таблица 1
Состав продуктов газификации конденсированной фазы ПХА (мольные доли)

O ₂	H ₂ O	N	N ₂	NO ₂	NH ₃	N ₂ O	ClOH	HCl	HClO ₄	Cl
0,2162	0,3667	0,0071	0,0283	0,06	0,0859	0,0247	0,06	0,095	0,0364	0,0198

Таблица 2

**Редуцированный кинетический механизм реакций в пламени ПХА
(единицы измерения: моль, см, с, К и кал)**

№	Реакция	A	n	E _a	№	Реакция	A	n	E _a
1	O + H ₂ O = 2OH	2,97E+06	2,02	1,34E+04	36	NH ₂ + HO ₂ = NH ₃ + O ₂	1,00E+13	0	0
2	2O + M = O ₂ + M	6,17E+15	-0,5	0	37	NNH + M = N ₂ + H + M	1,00E+14	0	3,00E+03
	H ₂ O/12,0				38	NNH + O = N ₂ O + H	1,00E+14	0	0
3	H + O ₂ = O + OH	1,94E+14	0	1,64E+04	39	NNH + OH = N ₂ + H ₂ O	5,00E+13	0	0
4	H + O ₂ (+M) = HO ₂ (+M)	4,52E+13	0	0	40	NNH + NO = N ₂ + HNO	5,00E+13	0	0
	H ₂ O/12,0/				41	NNH + NH ₂ = N ₂ + NH ₃	5,00E+13	0	0
	LOW/6.7E19/-1,42E+00/0.0E0/				42	HNO + O ₂ = NO + HO ₂	1,00E+13	0	2,50E+04
	TROE/1.0E0/1,00E-90/1.0E90/				43	HNO + O = OH + NO	1,81E+13	0	0
5	OH + H + M = H ₂ O + M	2,21E+22	-2	0	44	HNO + OH = H ₂ O + NO	1,00E+13	0	9,94E+02
	H ₂ O/12,0/				45	HNO + NO = N ₂ O + OH	2,00E+12	0	2,60E+04
6	HO ₂ + O = O ₂ + OH	1,75E+13	0	-3,97E+02	46	HNO + NO ₂ = HONO + NO	6,02E+11	0	1,99E+03
7	HO ₂ + H = 2OH	1,69E+14	0	8,74E+02	47	HNO + NH ₂ = NO + NH ₃	2,00E+13	0	1,00E+03
8	HO ₂ + OH = H ₂ O + O ₂	1,90E+16	-1	0	48	2HNO = H ₂ O + N ₂ O	8,51E+08	0	3,08E+03
9	N + O ₂ = NO + O	6,40E+09	1	6,28E+03	49	HONO + O = OH + NO ₂	1,20E+13	0	5,96E+03
10	N + OH = NO + H	3,80E+13	0	0	50	HONO + OH = H ₂ O + NO ₂	1,26E+10	1	1,35E+02
11	N + HO ₂ = NO + OH	1,00E+13	0	2,00E+03	51	N ₂ O(+M) = N ₂ + O(+M)	7,91E+10	0	5,60E+04
12	N + NO = N ₂ + O	3,27E+12	0,3	0		H ₂ O/7.5/ NO/2.0/			
13	N + NO ₂ = 2NO	4,00E+12	0	0		LOW/9.13E14/0,00E+00/5.769E4/			
14	N + NO ₂ = N ₂ O + O	5,00E+12	0	0	52	N ₂ O + O = O ₂ + N ₂	1,00E+14	0	2,80E+04
15	N + NO ₂ = N ₂ + O ₂	1,00E+12	0	0	53	N ₂ O + O = 2NO	1,00E+14	0	2,80E+04
16	N + HNO = N ₂ O + H	5,00E+10	0,5	3,00E+03	54	N ₂ O + H = N ₂ + OH	2,53E+10	0	4,55E+03
17	N + N ₂ O = N ₂ + NO	1,00E+13	0	1,99E+04	55	N ₂ O + H = N ₂ + OH	2,23E+14	0	1,68E+04
18	NO + M = N + O + M	9,64E+14	0	1,48E+05	56	N ₂ O + OH = HO ₂ + N ₂	2,00E+12	0	4,00E+04
	N ₂ /1,5/				57	H + 2O ₂ = HO ₂ + O ₂	2,08E+19	-1,24	0
19	NO + O(+M) = NO ₂ (+M)	1,30E+15	-0,75	0	58	H + HO ₂ = O + H ₂ O	3,97E+12	0	6,71E+02
	LOW/4,72E24/-2,87E+00/1.551E3/				59	NNH = N ₂ + H	3,30E+08	0	0
	TROE/9,57E-1/1,00E-90/8,322E3/				60	NNH + O ₂ = HO ₂ + N ₂	5,00E+12	0	0
20	NO + H(+M) = HNO(+M)	1,52E+15	-0,41	0	61	NNH + O = OH + N ₂	2,50E+13	0	0
	LOW/8.96E19/-1,32E+00/7.352E2/				62	H + O ₂ + H ₂ O = HO ₂ + H ₂ O	1,13E+19	-0,76	0
	TROE/8,2E-1/1,00E-90/1.0E90/				63	H + O ₂ + N ₂ = HO ₂ + N ₂	2,60E+19	-1,24	0
21	NO + OH(+M) = HONO(+M)	1,99E+12	-0,05	-7,21E+02	64	N ₂ + M = 2N + M	3,71E+21	-1,6	2,25E+05
	H ₂ O/5.0/				65	N ₂ O + H = N ₂ + OH	2,53E+10	0	4,55E+03
	LOW/5.08E23/-2,51E+00/-6.756E1/				66	N ₂ O + H = N ₂ + OH	2,23E+14	0	1,68E+04
	TROE/6.2E-1/1,00E-90/1.0E90/				67	N ₂ O + NO = N ₂ + NO ₂	4,29E+13	0	4,71E+04
22	HO ₂ + NO = NO ₂ + OH	2,11E+12	0	-4,79E+02	68	3NO = N ₂ O + NO ₂	1,07E+10	0	2,68E+04
23	NO ₂ + O = O ₂ + NO	3,91E+12	0	-2,38E+02	69	NNH = N ₂ + H	3,00E+08	0	0
24	NO ₂ + H = NO + OH	1,32E+14	0	3,62E+02	70	NH ₂ + NO ₂ = H ₂ NO + NO	6,56E+16	-1,5	2,68E+02
25	2NO ₂ = 2NO + O ₂	1,63E+12	0	2,61E+04	71	H ₂ NO + H = NH ₂ + OH	5,00E+13	0	0
26	NH ₂ + O ₂ = HNO + OH	1,78E+12	0	1,49E+04	72	H ₂ NO + M = HNO + H + M	1,69E+32	-5	6,23E+04
27	NH ₂ + O = HNO + H	6,63E+14	-0,5	0	73	H ₂ NO + NH ₂ = HNO + NH ₃	3,00E+12	0	1,00E+03
28	NH ₂ + N = N ₂ + 2H	7,20E+13	0	0	74	H ₂ NO + NO = 2HNO	2,00E+07	2	1,30E+04
29	NH ₂ + NO = NNH + OH	2,80E+13	-0,55	0	75	H ₂ NO + NO ₂ = HONO + HNO	6,00E+11	0	2,00E+03
30	NH ₂ + NO = N ₂ + H ₂ O	1,30E+16	-1,25	0	76	H ₂ NO + O = HNO + OH	3,00E+07	2	2,00E+03
31	NH ₂ + NO = N ₂ + H ₂ O	-2,80E+13	-0,55	0	77	H ₂ NO + O = NH ₂ + O ₂	4,00E+13	0	0
32	NH ₂ + NO ₂ = N ₂ O + H ₂ O	3,28E+18	-2,2	0	78	HONO + H = HNO + OH	5,64E+10	0,9	4,97E+03
33	NH ₂ + M = NH ₂ + H + M	2,20E+16	0	9,35E+04	79	HONO + H = NO + H ₂ O	8,13E+06	1,9	3,85E+03
34	NH ₃ + O = NH ₂ + OH	9,40E+06	1,94	6,46E+03	80	2HONO = NO + NO ₂ + H ₂ O	9,69E+10	0	1,41E+04
35	NH ₃ + OH = NH ₂ + H ₂ O	2,04E+06	2,04	5,66E+02	81	NH ₂ + HO ₂ = H ₂ NO + OH	2,50E+13	0	0

Таблица 2 (окончание)

Редуцированный кинетический механизм реакций в пламени ПХА (единицы измерения: моль, см, с, К и кал)									
№	Реакция	A	n	E_a	№	Реакция	A	n	E_a
82	$\text{NNH} = \text{N}_2 + \text{H}$	1,00E+06	0	0	104	$\text{CLO}_2(+\text{M}) \Rightarrow \text{CLO} + \text{O}(+\text{M})$	1,11E+16	-0,28	5,87E+04
83	$\text{NH}_3 + \text{NO}_2 = \text{NH}_2 + \text{HONO}$	2,45E+11	0	2,51E+04		LOW/9.88E-24/1,10E+01/3.308E4/			
84	$\text{H}_2\text{NO} + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$	2,00E+07	2	1,00E+03	105	$\text{O} + \text{CLO} \Rightarrow \text{CL} + \text{O}_2$	2,48E+13	-0,06	-8,35E+01
85	$\text{HCLO}_4(+\text{M}) \Rightarrow \text{OH} + \text{CLO}_3(+\text{M})$	1,45E+17	0	5,27E+04	106	$\text{CLO} + \text{CLO}_3 = 2\text{CLO}_2$	8,55E+05	2,11	5,70E+03
	LOW/2.04E54/-1,09E+01/5.8477E4				107	$\text{CL} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2 + \text{HCL}$	5,49E+05	2,47	1,44E+03
86	$\text{OH} + \text{CLO}_3 \Rightarrow \text{HCLO}_4$	1,17E+60	-15,3	1,10E+04	108	$\text{CLO} + \text{NH}_3 = \text{NH}_2 + \text{CLOH}$	1,13E+00	3,85	8,63E+03
87	$\text{OH} + \text{CLO}_3 = \text{HO}_2 + \text{CLO}_2$	1,26E+14	0,09	3,58E+01	109	$\text{CLO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_2 + \text{HCLO}_3$	8,19E+09	1,01	4,48E+03
88	$\text{OH} + \text{CLO} = \text{HO}_2 + \text{CL}$	2,05E+11	0,3	-1,44E+03	110	$\text{CLO} + \text{NH}_2 = \text{HCL} + \text{HNO}$	2,83E+16	-1,08	2,56E+02
89	$\text{OH} + \text{CLO} = \text{HCL} + \text{O}_2$	3,52E+05	1,67	-3,83E+03	111	$\text{CLO} + \text{NH}_2 = \text{CL} + \text{H}_2\text{NO}$	1,02E+15	-0,62	4,77E+01
90	$\text{CLO}_3(+\text{M}) \Rightarrow \text{O} + \text{CLO}_2(+\text{M})$	1,50E+20	-1,1	3,65E+04	112	$\text{HCLO}_3(+\text{M}) \Rightarrow \text{CLO}_2 + \text{OH}(+\text{M})$	4,07E+21	-1,62	3,45E+04
	LOW/3.76E25/-3,28E+00/2.7599E4/					LOW/7.59E40/-7,60E+00/3.5245E4/			
91	$\text{O} + \text{CLO}_2 \Rightarrow \text{CLO}_3$	2,41E+25	-6,16	8,01E+02	113	$\text{H} + \text{HCLO}_4 = \text{OH} + \text{HCLO}_3$	2,00E+06	2,02	1,37E+04
92	$\text{O} + \text{CLO}_2 = \text{CLO} + \text{O}_2$	5,23E+07	1,45	8,76E+02	114	$\text{CLO} + \text{NO} = \text{CL} + \text{NO}_2$	3,12E+11	0,39	-7,61E+02
93	$\text{OH} + \text{CLO}_2 \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{CLO}$	7,35E+01	2,75	-3,34E+03	115	$\text{CLO}_2 + \text{NH}_2 = \text{CLOH} + \text{HNO}$	2,14E-01	2,98	-1,75E+03
94	$\text{OH} + \text{CLO}_2 = \text{CLOH} + \text{O}_2$	3,29E+04	2,07	-4,10E+03	116	$\text{CLO}_2 + \text{NH}_2 = \text{CLO} + \text{H}_2\text{NO}$	1,70E+03	2,55	-1,48E+03
95	$\text{OH} + \text{CLO}_2 = \text{HCLO}_3$	3,01E+58	-22,36	1,95E+04	117	$\text{CLO}_3 + \text{NH}_2 = \text{CLO}_2 + \text{H}_2\text{NO}$	5,96E+15	-0,47	4,77E+01
96	$\text{OH} + \text{CLO}_2(+\text{M}) \Rightarrow \text{HCLO}_3(+\text{M})$	1,95E+13	0,28	3,58E+01	118	$2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$	1,30E+14	0	7,55E+04
	LOW/1.06E35/-8,42E+00/2.285E4/				119	$\text{NOCL} + \text{M} = \text{CL} + \text{NO} + \text{M}$	2,00E+17	0	3,77E+04
97	$2\text{CLO} = \text{CL}_2 + \text{O}_2$	6,56E+10	0,66	3,76E+03	120	$\text{CL}_2 + \text{NO} = \text{CL} + \text{NOCL}$	2,70E+12	0	1,99E+04
98	$2\text{CLO} = \text{CLO}_2 + \text{CL}$	3,77E+13	0,01	5,75E+03	121	$\text{CLOH} + \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{NOCL}$	3,00E+12	0	0
99	$\text{HO}_2 + \text{CLO} = \text{CLOH} + \text{O}_2$	9,88E+13	-0,64	-2,13E+02	122	$\text{CLO} + \text{NOCL} = \text{CL}_2 + \text{NO}_2$	1,50E+12	0	0
100	$\text{HO}_2 + \text{CLO} = \text{CLOH} + \text{O}_2$	7,83E+03	2,37	5,11E+03	123	$\text{OH} + \text{HCL} = \text{H}_2\text{O} + \text{CL}$	1,08E+12	0	4,77E+02
101	$\text{HO}_2 + \text{CLO} = \text{CLOH} + \text{O}_2$	8,37E+02	2,26	-4,49E+02	124	$\text{CL} + \text{HO}_2 = \text{HCL} + \text{O}_2$	1,08E+13	0	-3,40E+02
102	$\text{HO}_2 + \text{CLO} \Rightarrow \text{CLO}_2 + \text{OH}$	1,34E+03	2,32	5,10E+03	125	$\text{CLOH} + \text{O} = \text{HCL} + \text{O}_2$	1,20E+14	0	0
103	$\text{O} + \text{CLO}(+\text{M}) \Rightarrow \text{CLO}_2(+\text{M})$	2,61E+13	0,03	-8,55E+01	126	$\text{CLOH} + \text{HCL} = \text{CL}_2 + \text{H}_2\text{O}$	4,00E+12	0	1,00E+04
	LOW/3.12E27/-4,10E+00/8.345E2/				127	$\text{CL}_2 + \text{H} = \text{HCL} + \text{CL}$	8,40E+13	0	1,15E+03
					128	$\text{HCL} + \text{O} = \text{CL} + \text{OH}$	2,30E+11	0,64	9,00E+02

ния. Несвоевременное тепловыделение качественно влияет на изменение мольных долей индивидуальных веществ NO_2 , N_2 и Cl_2 . Данная разница связана с применением в граничных условиях профиля температуры работы [13]. В работе [9] вещества определялись в соответствии с их молекулярными массами, которые, в свою очередь, могут совпадать, определяя фактор ошибки восприятия данных по набору веществ. В [15] выдвигалась гипотеза о совпадении концентрации O_2 с NH_2O , механизмы взаимодействия которого исследованы недостаточно. Согласно гипотезе начальная мольная доля O_2 находится в районе $\approx 0,15$, а $\chi_{\text{NH}_2\text{O}} \approx 0,07$. Данная гипотеза объясняет резкий спад и дальнейшее повышение χ_{O_2} в приповерхностной зоне ПХА. Расчетное значение χ_{O_2} имеет перегиб при $x = 0,04$ см, однако в [13] данный перегиб ограничивается значением в $\chi_{\text{O}_2} \approx 0,16$, после чего мольная доля молекулярного кислорода стремится к равновесному значению. При начальном значении $\chi_{\text{O}_2} \approx 0,15$ исследование не проводилось.

Сравнение редуцированного механизма реакций в пламени ПХА (128 реакций) и механизма

Puduppakkam'a (611 реакций) проводилось в рамках проточного реактора, где исследовался профиль изменения температуры пламени вблизи поверхности горения ПХА, и реактора идеального смешения при тех же граничных условиях. Результаты расчетов представлены на рис. 5–7, где наглядно показано влияние давления на профиль температуры у поверхности ПХА в зависимости от принимаемых кинетических механизмов. Существенная разница между экспериментальными и расчетными значениями профиля температуры при низких давлениях свидетельствует об определяющем влиянии давления на скорость химических реакций и, как следствие, на механизм реакций. С увеличением давления градиент температуры приближается к поверхности ПХА, и при давлениях выше 60 атм принципиальной разницы в характере профилей не наблюдается. Широкой набор химических реакций в механизмах реакций ПХА в газовой фазе [14] определяет резкое повышение температуры у поверхности, чему во многом способствует накопление радикала HNO , который, в свою очередь, влияет на скорость реагирования HCLO_4 . Расчетные значения со-

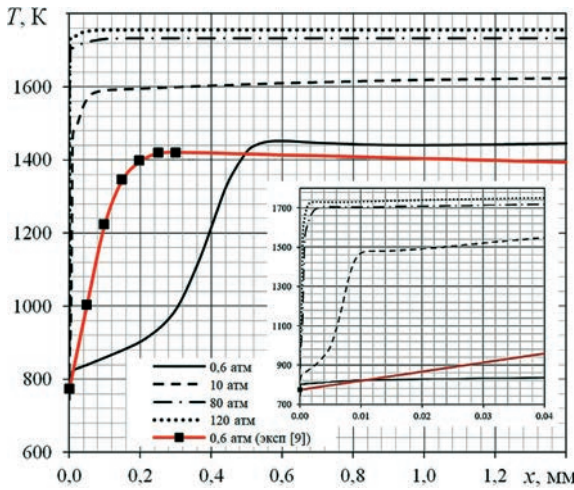


Рис. 5. Температурный профиль в пламени ПХА, полученный с применением модернизированного механизма Н.Е. Ермолина [14]

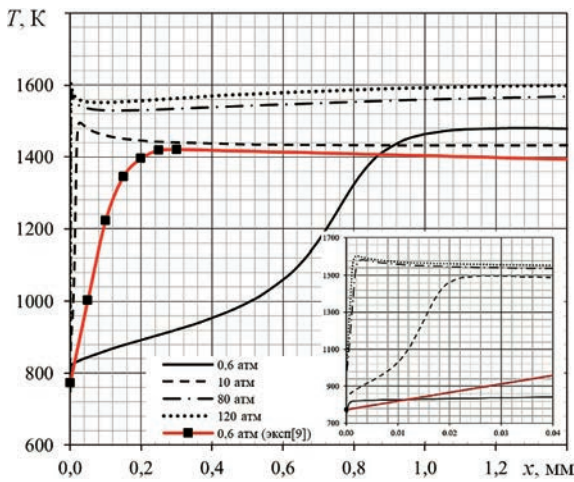


Рис. 6. Температурный профиль в пламени ПХА, полученный с применением кинетического механизма Puduprakkam'a [15]

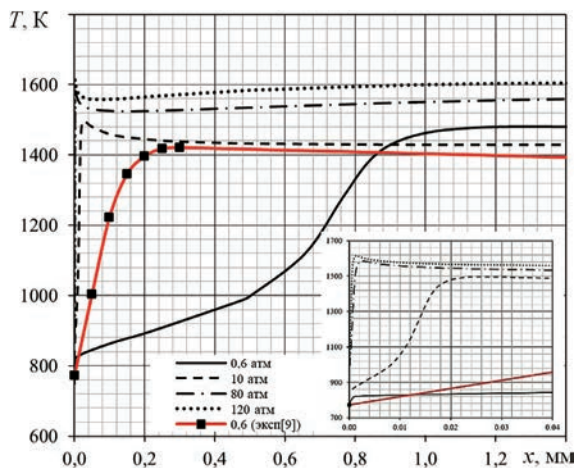


Рис. 7. Температурный профиль в пламени ПХА, полученный с применением редуцированного механизма Puduprakkam'a

става конечных продуктов в пламени ПХА при разных давлениях представлены на рис. 8.

Модернизированный механизм Н.Е. Ермолина [14] при повышении давления до 120 атм прогнозирует значения температуры пламени с завышением на $\Delta T \approx 320$ К (рис. 9) при наименьшем отклонении мольных долей конечных продуктов сгорания от равновесных значений. Наиболее предпочтительным механизмом из рассмотренных в данной работе является универсальный механизм Puduprakkam'a [15], хотя он и определяет конечные значения мольных долей H_2O , O_2 , HCl немного завышенными от равновесных но конечная температура пламени отличается не более чем на $\Delta T \approx 220$ К. Термодинамическое равновесие пламени NH_4ClO_4 рассчитывалось при энтальпии $J_T = 2519,4$ кДж/кг. При использовании программного обеспечения «АСТРА» [22], которое широко применяется в проектировании и исследованиях энергоустановок для расчетов термодинамических процессов [23], значения температуры ниже на $\Delta T \approx 50-60$ К.

Сформированный редуцированный механизм химических реакций в пламени ПХА полностью совпадает с универсальным механизмом Puduprakkam'a [15]. В большей степени часть реакций из всего механизма в 611 реакций (105 веществ) не имела существенного влияния на процесс горения ПХА в газовой фазе.

Выводы

Модифицированный механизм Ермолина [14] наиболее близко отображает конечный компонентный состав продуктов сгорания ПХА к равновесным значениям, но определяет высокую температуру конечного пламени ($\Delta T \approx 320$ К). Универсальный механизм Puduprakkam'a [15] прогнозирует близкий компонентный состав продуктов к равновесным значениям, но конечная температура пламени также высока (более

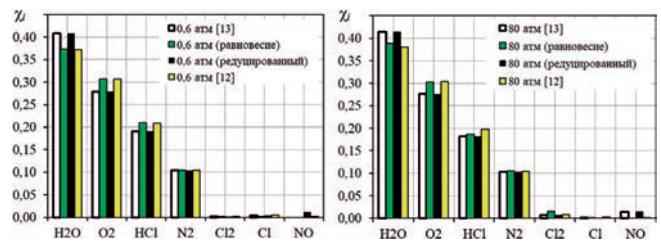


Рис.8. Расчетные значения мольных долей конечных продуктов в пламени ПХА

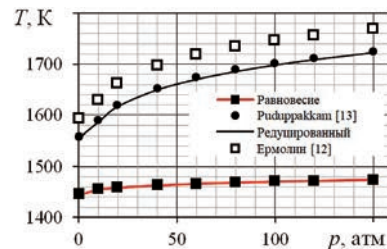


Рис.9. Расчетные значения конечных температур пламени

$\Delta T \approx 220$ К при $p \geq 100$ атм) по сравнению с адиабатной. Конечная температура пламени завышена для всех исследуемых механизмов [14, 15], что может быть объяснено недостаточными знаниями распределения цепей реакций в расплавленном слое и вблизи поверхности горения смеси. При повышении давления в системе градиент температуры приближается к поверхности ПХА. При достижении $p = 60$ атм и выше отсутствует принципиальная разница в характере профилей температуры вблизи поверхности ПХА.

Редуцированный механизм Pudukkamm'a полностью повторяет расчетные профили, полученные с помощью универсального механизма. Данный механизм в 128 реакций и 27 веществ допускается использовать при совместном решении газодинамических уравнений.

Список источников

1. Механизм термического разложения перхлората аммония: Сб. статей. – Черногоровка: ИФХ АН СССР, 1981.
2. Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Шварцберг В.М. и др. Исследование структуры пламени слоевых систем на основе ПХА // Физика горения и взрыва. 1990. № 2. С. 53–58.
3. Синдицкий В.П., Черный А.Н., Чжо С.Х. и др. Горение смесей перхлората аммония с высококалорийными горючими // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 8(177). С. 18–20.
4. Зубрилин И.А., Диденко А.А., Дмитриев Д.Н., Гураков Н.И., Эрнандес М.М. Влияние процесса горения на структуру закрученного потока за горелочным устройством камеры сгорания газотурбинной установки // Вестник Московского авиационного института. 2019. Т. 26. № 3. С. 124–136.
5. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение: физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Пер. с англ. Г.Л. Агафонова; Под ред. П.А. Власова. – М.: Физматлит, 2006.
6. Гардинер У.мл., Диксон-Льюис Г., Целнер Р. и др. Химия горения / Перевод с англ. Е.В. Мозжухина, М.Б. Прохорова; Под ред. И.С. Заслонко. – М.: Мир, 1988.
7. Лепихов А.В. Упрощенная кинетическая схема горения смеси RP-1/O₂ для CFD-расчетов ракетных двигателей // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т. 17. № 1. URL: <http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-1/articles/626>
8. Кононов Д.С. и др. Упрощенные кинетические модели горения метана для расширения возможностей пакета OpenFOAM и физико-химических библиотек // Труды Института системного программирования РАН. 2021. Т. 33. № 6. С. 228–240. DOI: 10.15514/ISPRAS-2021-33(6)-16

References

1. *Mekhanizm termicheskogo razlozheniya perkhlorata ammoniya. Sbornik statei.* (Mechanism of thermal decomposition of ammonium perchlorate. Collection of articles), Chernogolovka (MO), IFKh AN SSSR, 1981, 130 p.
2. Korobeinichev O.P., Tereshchenko A.G., Shvartsberg V.M. et al. *Fizika goreniya i vzryva*, 1990, no. 2, pp. 53–58.
3. Sinditskii V.P., Chernyi A.N., Chzho S.Kh. et al. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2016, vol. 30, no. 8(177), pp. 18–20.

9. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Фомин В.М. Измерение профилей концентраций реагирующих компонентов и температуры в пламени ПХА // Физика горения и взрыва. 1982. № 3. С. 46–49.
10. Тимнат И. Ракетные двигатели на химическом топливе / Пер. с англ. В.А. Вебера, С.М. Фролова с предисл. авт. – М.: Мир, 1990.
11. Штейнберг А.С. Быстрые реакции в энергоемких системах: высокотемпературное разложение ракетных топлив и взрывчатых веществ. – М.: Физматлит, 2006.
12. Arden E.A., Powling J., Smith W.A.W. Observations on the burning rate of ammonium perchlorate // *Combustion and Flame*. 1962. No. 1, pp. 21–33.
13. Ермолин Н.Е. Модель кинетики химических реакций в пламенах хлорной кислоты с аммиаком // Физика горения и взрыва. 1995. № 5. С. 58–69.
14. Smyth D.A. Modeling solid propellant ignition events. Ph.D. Dissertation, Department of Chemical Engineering, Brigham Young University, Provo, UT, 2011, 225 p.
15. Gross M.L. Two-dimensional modeling of AP/HTPB utilizing a vorticity formulation and one-dimensional modeling of AP and ADN. Ph.D. thesis, Department of Chemical Engineering, Brigham Young University, Provo, UT, 2007, 244 p.
16. Beckstead M.W., Yang V., Puduppakkam K. Modeling and simulation of combustion of solid propellant ingredients using detailed chemical kinetics // 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit (11–14 July 2004; Fort Lauderdale, Florida). DOI: 10.2514/6.2004-4036
17. Lin M.C. Lin's chemical kinetics research group. URL: <http://mc2.chem.emory.edu/>
18. Smith J.M. Chemical engineering kinetics. - 3rd Edition. - McGraw-Hill Book Company, New York, 1981. - 676 p.
19. Суржиков С.Т., Краер Х. Вычислительные модели горения неметаллизированного гетерогенного ракетного топлива // Теплофизика высоких температур, 2003. Т. 41. № 1. С. 106–142.
20. Lu T., Law Ch.K. A directed relation graph method for mechanism reduction // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2005. Vol. 30. No. 1, pp. 1333–1341. DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.145
21. Peters N., Rogg B. (eds.) Vol. 15 *Lecture Notes in Physics / Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion system.* - Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1993. – 362 p.
22. Трусов Б.Г. АСТРА – Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1991.
23. Бирюков В.И., Кочетков Ю.М., Зенин Е.С. Определение потерь удельного импульса тяги из-за химической неравновесности в энергоустановках летательных аппаратов // Вестник Московского авиационного института. 2017. Т. 24. № 2. С. 42–49.

4. Zubrilin I.A., Didenko A.A., Dmitriev D.N., Gurakov N.I., Hernandez M.M. Combustion process effect on the swirled flow structure behind a burner of the gas turbine engine combustion chamber. *Aerospace MAI Journal*, 2019, vol. 26, no. 3, pp. 124–136.
5. Warnatz J., Maas U., Dibble R.W. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. Springer, 4th edition, 2006, 390 p.
6. Gardiner W.C.Jr. (ed.) *Combustion Chemistry*. Springer, 1984, - 522 p.

7. Lepikhov A.V. *Fiziko-khimicheskaya kinetika v gazovoi dinamike*, 2016, vol. 17, no. 1. URL: <http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-1/articles/626>
8. Kononov D.S. et al. Trudy Instituta sistemnogo programmirovaniya RAN, 2021, vol. 33, no. 6, pp. 228–240. DOI: 10.15514/ISPRAS-2021-33(6)-16
9. Ermolin N.E., Korobeinichev O.P., Tereshchenko A.G., Fomin V.M. *Fizika goreniya i vzryva*, 1982, no. 3, pp. 46–49.
10. Timnat Y.M. *Advanced chemical rocket propulsion. First Edition*, London etc., Academic press, 1987, 286 p.
11. Shteinberg A.S. *Bystrye reaktsii v energoemkikh sistemakh: vysokotemperaturnoe razlozhenie raketnykh topliv i vzryvchatykh veshchestv* (Fast reactions in energy-intensive systems: high-temperature decomposition of rocket fuels and explosives), Moscow, Fizmatlit, 2006, 206 p.
12. Arden E.A., Powling J., Smith W.A.W. *Observations on the burning rate of ammonium perchlorate*. Combustion and Flame, 1962, no. 1, pp. 21–33.
13. Ermolin N.E. *Fizika goreniya i vzryva*, 1995, no. 5, pp. 58–69.
14. Smyth D.A. *Modeling solid propellant ignition events*. Ph.D. Dissertation, Department of Chemical Engineering, Brigham Young University, Provo, UT, 2011, 225 p.
15. Gross M.L. *Two-dimensional modeling of AP/HTPB utilizing a vorticity formulation and one-dimensional modeling of AP and ADN*. Ph.D. thesis, Department of Chemical Engineering, Brigham Young University, Provo, UT, 2007, 244 p.
16. Beckstead M.W., Yang V., Puduppakkam K. Modeling and simulation of combustion of solid propellant ingredients using detailed chemical kinetics. *40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit (11-14 July 2004; Fort Lauderdale, Florida)*. DOI: 10.2514/6.2004-4036
17. Lin's M.C. Chemical Kinetics Research Group. URL: <http://mc2.chem.emory.edu/>
18. Smith J.M. *Chemical engineering kinetics*. McGraw-Hill College, 3rd Edition, New York, 1981, 676 p.
19. Surzhikov S.T., Kraer Kh. *Teplofizika vysokikh temperatur*, 2003, vol. 41, no. 1, pp. 106–142.
20. Lu T., Law Ch.K. A directed relation graph method for mechanism reduction. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, vol. 30, no. 1, pp. 1333–1341. DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.145
21. Peters N., Rogg B. (eds.) Vol. 15 Lecture Notes in Physics. In: *Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion system*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1993, 362 p.
22. Trusov B.G. *ASTRA - Modelirovanie khimicheskikh i fazovykh ravnovesii pri vysokikh temperaturakh* (ASTRA - Modeling of chemical and phase equilibria at high temperatures.), Moscow, MGTU im. N.E. Bauman, 1991, 40 p.
23. Biruykov V.I., Kochetkov Y.M., Zenin E.S. Determination of thrust specific impulse losses occurring due to chemical non-equilibrium in aircraft power plant. *Aerospace MAI Journal*, 2017, vol. 24, no. 2, pp. 42-49.

Статья поступила в редакцию 15.03.2023; одобрена после рецензирования 29.05.2023; принята к публикации 31.05.2023.

The article was submitted on 15.03.2023; approved after reviewing on 29.05.2023; accepted for publication on 31.05.2023.