

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗВИТИЯ ВЗРЫВА В МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ СМЕСЯХ НИТРАТА АММОНИЯ С АЛЮМИНИЕМ В МАНОМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЕ*

Б. С. Ермолаев¹, В. Г. Худавердиев², А. А. Беляев³

Аннотация: Как показали недавние исследования, измельчение нитрата аммония (НА) до уровня 20–40 мкм в смесях с тонкими порошками горючих материалов резко повышает склонность этих смесей к переходу горения во взрыв. Особенно высокой интенсивностью отличается горение смесей измельченного НА с алюминием (опыты проводились в манометрической бомбе), здесь на стехиометрической смеси наблюдались взрывы. Взрывы возникали на начальной фазе конвективного горения, приводя к резким пульсациям давления амплитудой несколько килобар. В данной работе эти опыты анализируются с помощью численного моделирования. Подробно рассматривается динамика развития взрыва и особенности зоны реакции, влияние содержания алюминия, размера частиц НА, длины заряда и давления, создаваемого воспламенителем на режимы и свойства волны горения. Результаты расчетов находятся в качественном согласии с опытными данными.

Ключевые слова: конвективное горение; взрыв; манометрическая бомба; нитрат аммония; алюминий

Недавние исследования [1, 2], проведенные на мелкодисперсных смесях НА с горючими добавками, показали, что при уменьшении размера частиц НА до уровня 20–40 мкм склонность этих смесей к переходу горения во взрыв резко возрастает. Особо высокую интенсивность горения демонстрируют смеси измельченного НА с алюминием [2]: здесь в условиях манометрической бомбы на стехиометрической смеси наблюдались взрывы. Взрывы возникали на начальной фазе конвективного горения, приводя к резким пульсациям давления амплитудой несколько килобар. Пример соответствующих записей давления в бомбе приведен на рис. 1. В данной работе эти опыты анализируются с помощью численного моделирования. Подробно рассмотрены динамика развития взрыва и особенности зоны реакции, связанные с двустадийным протеканием химического превращения смеси, а также влияние содержания алюминия, размера частиц НА, длины заряда и давления,

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13-03-00294).

¹ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, boris.ermolaev@yahoo.com

² Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, vugarikkk@mail.ru

³ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, belyaevIHF@yandex.ru

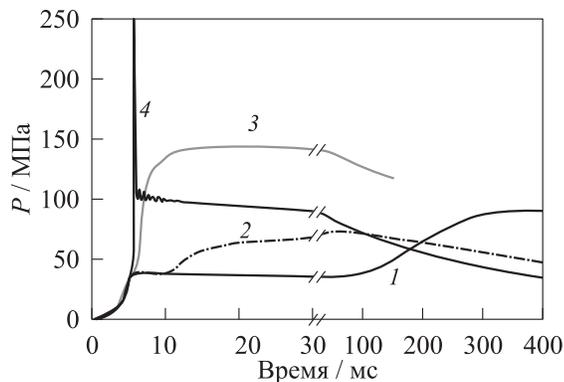


Рис. 1 Результаты опытов по горению смесей НА мелкой фракции с алюминием в манометрической бомбе [2]; заряды диаметром 16 мм и длиной 40 мм; масса воспламенителя 5 г; содержание алюминия: 1 — 8%, 2 — 47%, 3 — 31%, 4 — 18%

создаваемого воспламенителем, на режимы и свойства волны горения. Результаты расчетов сопоставлены с опытными данными.

Для численного моделирования применялись теоретическая модель и компьютерная программа, которые были разработаны ранее в одномерном приближении применительно к конвективному горению смесей окислитель + алюминий в манометрической бомбе [3]. Модель была модифицирована с тем, чтобы учесть усиление горения частиц НА под действием потока тепла, создаваемого горением частиц алюминия. Решается задача о воспламенении и горении пористого двухкомпонентного заряда заданной длины, который размещается в канале недеформируемой оболочки (стакане). Один из торцов заряда закрыт, другой торец открыт и сообщается с камерой бомбы. Пористый заряд состоит из сферических частиц окислителя и алюминия. Частицы алюминия имеют гораздо меньший размер и покрывают частицы окислителя тонким равномерным слоем.

Горение заряда инициируется сгоранием газового воспламенителя, размещаемого в камере бомбы. Выделение газов и тепла при горении воспламенителя задается функциями времени, форма и коэффициенты которых подбираются так, чтобы точно воспроизвести экспериментальные диаграммы давление—время в бомбе в тех опытах, когда воспламенитель не поджигал заряд. Далее, при моделировании опытов, в которых давление, создаваемое воспламенителем, было более высоким, просто изменяли массу воспламенителя, оставляя остальные коэффициенты постоянными.

Горение смесей НА с алюминием протекает в две стадии. Одна стадия: горение НА — идет по поверхности частиц со скоростью послойного горения. Вторая стадия: диффузионное горение частиц алюминия в продуктах горения НА; скорость горения частиц выражается известной функцией диаметра частиц и содержания окисляющих реагентов в газовой фазе [4]. Горение частиц алюминия сопровож-

дается высокими температурами. В базовой модели авторы не учитывали, что под действием потока тепла, поступающего от горящих частиц алюминия в зону горения НА, скорость горения последнего должна возрасти. В данной работе введена соответствующая поправка. Воспламенение и горение заряда рассматривается в рамках механики двухфазной многокомпонентной среды. Газовая фаза включает воздух, заполняющий поры заряда в исходном состоянии, продукты горения воспламенителя и газовую составляющую продуктов горения смеси. Твердая фаза включает исходные компоненты смеси и дисперсный продукт горения алюминия, оксид алюминия. Фазы подчиняются разным уравнениям состояния, имеют различную скорость движения, температуру и давление. Всего в рассматриваемой схеме имеется 5 компонентов среды: НА, алюминий исходный, оксид алюминия, газовая фаза и содержание окисляющих реагентов в газовой фазе, для которых записываются соответствующие уравнения сохранения.

Продукты горения, вытекая по порам в глубь заряда, вызывают нагрев поверхности пор с последующим воспламенением и горением НА и алюминия. Воспламенение НА определяется достижением на поверхности частиц заданной температуры воспламенения. Чтобы рассчитать нагрев и момент воспламенения, в каждой точке по длине заряда рассматривается двухслойная элементарная ячейка, которая представляет собой сферическую частицу окислителя, покрытую тонким слоем алюминия. Для каждой частицы решается уравнение теплопроводности с граничным условием третьего рода. Воспламенение алюминия происходит после его плавления при температуре 943 К. Горение воспламенителя и заряда вызывает рост давления, которое, воздействуя на пористый слой смеси перед фронтом горения, приводит к его уплотнению. Для расчета уплотнения используются эмпирические данные по величине межгранулярного напряжения, определяемого в опытах по статическому нагружению пористого слоя смеси на прессе.

Камера бомбы, в которую попадают оттекающие газы и диспергируемые частицы смеси, рассматривается как реактор полного смешения. Частицы окислителя и алюминия, попавшие в камеру после диспергирования заряда, продолжают гореть со скоростью, которую они имели, вытекая из стакана.

Модель и исходная система уравнений в частных производных первого порядка подробно рассмотрены в [3]. Задача является сложной для численной аппроксимации и расчетов из-за сильной нелинейности, связанной с резким переключением источников и наличием нескольких процессов с различными масштабами по времени и пространству. Исходная система уравнений решалась численно с использованием неявной разностной схемы с матричной прогонкой.

Расчеты проводились для смесей НА двух фракций: мелкая фракция имела частицы размером 40 мкм, а крупная фракция — 400 мкм. Диаметр частиц алюминия был равен 4 мкм. В расчетах варьировали длину заряда (от 15 до 80 мм), давление инициирования, создаваемое воспламенителем (от 1 до 36 МПа при времени сгорания 5 мс), и содержание алюминия (в диапазоне от 8 до 47 %(вес.)). Хотя смесь с содержанием алюминия 18,3% формально отвечает стехиометрии,

термодинамические расчеты показывают, что максимумы температуры, давления и теплоты горения сдвинуты в область богатых смесей. Причина в том, что алюминий как более активный химический элемент способен вытеснить водород из паров воды, количество которых при горении стехиометрической смеси близко к 50%. Этот потенциал истощается лишь при содержании алюминия 47%, в этой смеси появляются газообразные продукты, содержащие алюминий.

Рассмотрим результаты моделирования. Для каждого варианта начальных условий, различающихся длиной заряда, размером частиц НА и содержанием алюминия, в зависимости от давления, создаваемого воспламенителем, получаются три области, которые можно разделить двумя пороговыми давлениями. При низких давлениях смесь не поджигается. Если давление превышает нижний порог, то продукты горения воспламенителя поджигают торец заряда, однако конвективное горение не возникает. Практически полученная ситуация есть послойное горение пористого заряда. Для смеси с 40-микронным НА, содержащей 30% алюминия в заряде длиной 40 мм, этот порог составил ~ 6 МПа. Чтобы воздействие воспламенителя вызвало конвективное горение, давление инициирования должно быть выше 20 МПа. Пороговые величины давлений изменяются в зависимости от размера частиц НА и содержания алюминия. Эти результаты находятся в качественном согласии с экспериментальными данными.

Пример результатов численного моделирования при давлении воспламенителя выше порога инициирования конвективного горения дан на рис. 2 (заряд длиной 40 мм из смеси мелкой фракции НА с 30% алюминия). Там же для сравнения приведена экспериментальная диаграмма. В расчете горение заряда начинается при более низком давлении, чем в эксперименте; расчетная диаграмма давления

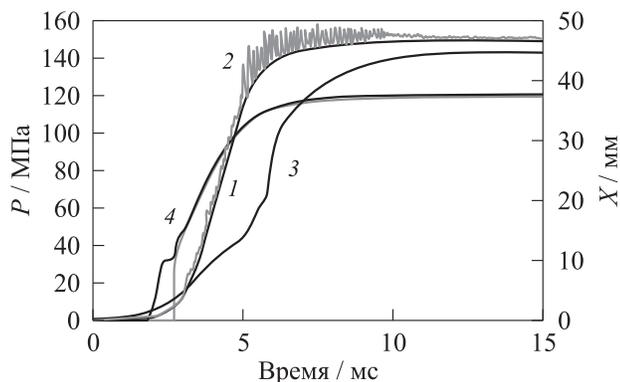


Рис. 2 Пример результатов расчета конвективного горения смеси с 30% алюминия и 40-микронным НА, заряд длиной 40 мм: 1 — расчетное давление в камере бомбы; 2 — максимальное давление во фронте волны горения; 3 — экспериментальная диаграмма давления в камере бомбы; 4 — расчетные траектории фронтов воспламенения НА (черная кривая) и алюминия (серая кривая)

имеет более гладкую форму. Тем не менее, обе диаграммы имеют почти одинаковые величины давления в максимуме (140–150 МПа), близки по максимальному темпу роста давления (60 МПа/мс в расчете) и по длительности процесса горения (полное время горения 11–13 мс при активной фазе процесса 3–3,5 мс), что говорит о хорошем качественном согласии расчета и эксперимента.

Интересно рассмотреть траектории фронтов воспламенения НА и алюминия, которые также даны на рис. 2. Алюминий начинает гореть почти с миллисекундной задержкой по отношению к НА, однако, пройдя дистанцию около 14 мм вдоль заряда, фронты фактически сливаются. На участке от 10 до 30 мм фронты воспламенения имеют постоянную скорость, равную $\sim 9,3$ м/с. На участке свыше 30 мм фронты резко замедляются, что вызвано тем, что газообразные продукты горения заполняют поры заряда, фактически выравнивая давление газов по длине заряда перед фронтом горения.

При увеличении содержания алюминия до 47% темп роста давления и скорость конвективного горения снижаются, но в целом картина горения остается такой же, как у состава с 30% алюминия. Совсем иной процесс наблюдается на смеси с 18% алюминия. После воспламенения заряда возникает конвективное горение, которое развивается очень бурно. Процесс иллюстрируется на рис. 3, где результаты расчета представлены в виде пространственных профилей давления и объемной доли к-фазы в различные моменты времени. Видно, что уже к моменту времени, представленному кривой 1, вблизи фронта горения формируется острый пик давления, амплитуда которого более чем в 4 раза превышает давление в камере бомбы. Возникает интенсивный отток газов и к-фазы в направлении, противоположном распространению фронта горения, на выходе в камеру бомбы достигаются звуковые скорости, амплитуда давления в пике продолжает нарастать (кривая 2). Волна горения, двигаясь по заряду со скоростью ~ 100 м/с, инициирует пластическую

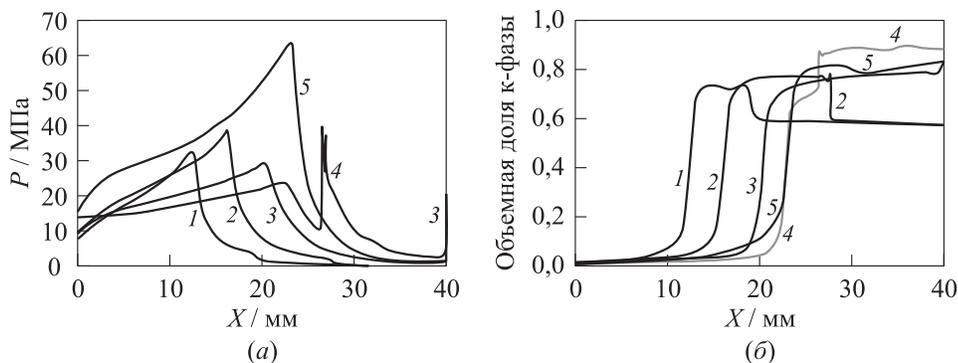


Рис. 3 Результаты расчета, демонстрирующие развитие взрыва (смесь с 18% алюминия и 40-микронным НА, заряд длиной 40 мм). Пространственные профили давления (а) и объемной доли к-фазы (б) в различные моменты времени: 1 – 2,88 мс; 2 – 2,91; 3 – 2,95; 4 – 2,97; 5 – 3,01 мс

волну, которая бежит перед фронтом горения со скоростью ~ 330 м/с, уплотняя к-фазу до относительной плотности 0,75–0,80. Массовая скорость к-фазы в пластической волне составляет 70–80 м/с. В следующий момент времени (кривые 3) фронт пластической волны достигает закрытого торца заряда и отражается от него, вызывая всплеск газового давления и дальнейший рост объемной плотности к-фазы до 0,92–0,95. Возникает мощная обратная волна с высоким давлением газа в пике, бегущая навстречу фронту горения (кривые 4). При встрече обратной волны с фронтом горения (кривые 5) давление в пике подскакивает вдвое, движение фронта волны горения прекращается, скорости течения газа и к-фазы становятся отрицательными на всей длине заряда, и частицы смеси (горящие и негорящие) выбрасываются в камеру бомбы.

Процесс с такими свойствами, очевидно, есть взрыв. Упрощения модели, связанные с тем, что камера бомбы моделируется как объем с однородными характеристиками, не позволяет рассчитать выход взрывной волны из заряда в камеру бомбы. Такое бурное развитие процесса связано с высокой скоростью горения частиц алюминия; эта скорость поддерживается за счет высокой концентрации окисляющих реагентов в газе, которая, несмотря на потребление, вызванное горением частиц алюминия, держится в зоне горения на уровне 0,2. Для сравнения отметим, что для смеси с содержанием алюминия 30%, горение которой представлено на рис. 2, концентрация окисляющих агентов за фронтом воспламенения быстро падает до значений, в 5–6 раз меньших указанной величины. Взрывное поведение мелкоизмельченной смеси с 18% алюминия, полученное в расчете, согласуется с экспериментальными наблюдениями.

При уменьшении длины заряда до 16 мм процесс теряет некоторые взрывные свойства. В частности, из-за более медленного роста давления во фронте волны не возбуждается пластическая волна с отражением от торца, на фазе бурного развития процесса пиковая амплитуда давления во фронте горения имеет более низкие значения. Наконец, при уменьшении длины заряда до 10 мм горение полностью лишается взрывных свойств, протекая в спокойном конвективном режиме с максимальным темпом роста давления на уровне 17 МПа/мс и скоростью фронта горения около 7 м/с.

Проведены также расчеты для смеси мелкой фракции НА с 8% алюминия и для смесей с крупной фракцией НА. Во всех этих расчетах при давлении выше порога инициирования имело место конвективное горение умеренной интенсивности. Крупный размер частиц облегчает фильтрацию газов, что приводит к более высокой скорости конвективного горения по сравнению со смесями на основе НА мелкой фракции. Одновременно в зоне горения существенно снижается скорость выделения газообразных продуктов горения НА, приходящаяся на единицу объема. Как следствие, горение частиц алюминия протекает при низкой концентрации окисляющих газов, едва достигающей 1%–2%. Именно величина этой концентрации ограничивает скорость горения частиц алюминия, обеспечивая отсутствие взрывных проявлений в случае НА крупной фракции.

Таким образом, развитие взрыва в мелкодисперсных смесях НА с алюминием начинается образованием пика давления вблизи фронта волны конвективного горения, который вызван быстрым горением частиц алюминия. Вклад горения алюминия усиливается по мере увеличения его содержания в смеси, уменьшения диаметра частиц и увеличения концентрации окисляющих реагентов в газе. Последняя величина определяется балансом между приходом (горение частиц НА) и расходом (потребление в ходе горения частиц алюминия). Именно резкое увеличение прихода при измельчении частиц НА за счет увеличения удельной поверхности горения поддерживает высокую концентрацию окисляющих реагентов, что обеспечивает скорость горения алюминия и темп роста давления в пике, приводящие к взрыву на стехиометрической смеси. При увеличении содержания алюминия в смеси и увеличении размера частиц НА концентрация окисляющих реагентов и скорость горения алюминия снижаются. В результате действие тыльной волны разрежения оказывается достаточным, чтобы изменить динамику развития и предотвратить взрыв.

Литература

1. Храповский В. Е., Худавердиев В. Г., Сулимов А. А. Конвективное горение смесей аммиачной селитры с древесным углем // Горение и взрыв, 2011. Вып. 4. С. 172–175.
2. Храповский В. Е., Худавердиев В. Г., Сулимов А. А. Конвективное горение и переход во взрыв в мелкодисперсных смесях аммиачной селитры с алюминием // Горение и взрыв, 2013. Вып. 6. С. 211–213.
3. Ермолаев Б. С., Беляев А. А., Сулимов А. А. Численное моделирование конвективного горения пористых смесевых систем на основе мелкодисперсного алюминия и перхлората аммония // Хим. физика, 2005. Т. 24. № 1. С. 79–89.
4. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошковых металлов в активных средах. — М.: Наука, 1972. 294 с.

Поступила в редакцию 01.11.14

CONVECTIVE BURNING OF FINE-DISPERSED MIXTURES OF AMMONIUM NITRATE AND ALUMINUM IN A CLOSED-VOLUME BOMB

B. S. Ermolaev, V. G. Khudaverdiev, and A. A. Belyaev

N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

Abstract: As the recent study shows, grinding of ammonium nitrate (AN) up to particle size of 20–40 μm strongly enhances propensity of the mixtures of AN with the fine-dispersed fuel powders to combustion-to-explosion transition. Especially, mixtures of fine-dispersed AN with Al demonstrate high intensity of combustion. Firings have been fulfilled in a closed-volume bomb and explosions were observed there in a stoichiometric

mixture. The explosions arose at initial phase of convective burning, resulting in the abrupt pressure oscillations of several kilobars in amplitude. In this paper, the firings in a closed-volume bomb are analyzed with the use of numerical modeling. Dynamics of explosion development and features of reaction zone where two steps of chemical conversion (burning of the AN and combustion of Al particles in atmosphere of gaseous AN decomposition products) have been considered in detail, and effects of Al content, AN particle size, charge length, and pressure generated by igniter on the mode and behavior of the convective burning wave are studied. The modeling results are in good qualitative agreement with experimental data.

Keywords: convective burning; explosion; closed-volume bomb; ammonium nitrate; aluminum

Acknowledgments

The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 13-03-00294).

References

1. Khrapovskii, V. E., V. G. Khudaverdiev, and A. A. Sulimov. 2011. Konvektivnoe gorenie smesey ammiachnoy selitry s drevesnym uglem [Convective burning of the mixtures of ammonium nitrate and charcoal]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 4:172–175.
2. Khrapovskii, V. E., V. G. Khudaverdiev, and A. A. Sulimov. 2013. Konvektivnoe gorenie i perekhod vo vzryv v melkodispersnykh smesyakh ammiachnoy selitry s alyuminiem [Convective burning and transition to explosion in fine mixtures of ammonium nitrate with aluminum]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 6:211–213.
3. Ermolaev, B. S., A. A. Belyaev, and A. A. Sulimov. 2005. Chislennoe modelirovanie konvektivnogo gorenija poristykh smesevykh sistem na osnove melkodispersnogo alyuminiya i perklorata ammoniya [Numerical modeling of convective burning of porous mixture systems based on fine-dispersed powders of aluminum and ammonium perchlorate]. *Khim. Fiz.* 24(1):79–89.
4. Pochil, P. F., A. F. Belyaev, Yu. V. Frolov, *et al.* 1972. Gorenje poroshkovykh metallov v aktivnykh sredakh [Combustion of powder metals in active media]. Moscow, Russia: Nauka. 294 p.

Received November 1, 2014

Contributors

Ermolaev Boris S. (b. 1940) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior scientist, head of laboratory, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; boris.ermolaev@yahoo.com

Khudaverdiev Vugar N. (b. 1984) — senior scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences; 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; vugarikk@mail.ru

Belyaev Andrey A. (b. 1954) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; belyaevIHF@yandex.ru