

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 532.5

НАЧАЛЬНАЯ ФАЗА РАЗВИТИЯ ВЗРЫВА В НИТРАТЕ АММОНИЯ И ПОРОШКООБРАЗНЫХ СМЕСЯХ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2011 г. Б. С. Ермолаев*, А. А. Сулимов, В. Е. Храповский, В. А. Фотеенков

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

*E-mail: boris.ermolaev@yahoo.com

Поступила в редакцию 13.09.2010

Существует очевидное противоречие между статистикой разрушительных взрывов, происходящих с участием нитрата аммония, и взрывчатыми свойствами этого материала, определяемыми путем стандартных испытаний. Чистый нитрат аммония не горит при нормальных условиях и обладает очень низкой восприимчивостью к обычным механическим и тепловым воздействиям. Пока не удалось возбудить детонацию нитрата аммония иначе как передачей детонации от другого ВВ. Причины аварийных взрывов с участием больших масс нитрата аммония скорее всего следует искать в изменениях привычного поведения нитрата аммония. Эти изменения могут быть следствием различных химических или физических факторов, связанных, например, с присутствием активных добавок, измельчением частиц и пр., и приводить к ускорению начальной фазы развития взрыва. Данная работа посвящена изучению конвективного горения и начальной фазы перехода горения во взрыв в сухих и увлажненных смесях нитрата аммония с различными, прежде всего горючими, добавками. Опыты проводились на зарядах насыпной плотности в манометрической бомбе и по методу критической высоты слоя с регистрацией диаграммы “давление–время” пьезокварцевым датчиком. Использовался нитрат аммония двух разных марок: в виде гранул или в измельченном виде. В качестве горючих добавок рассмотрены древесный уголь и алюминиевая пудра, а в качестве добавок, подавляющих горение нитрата аммония, опробованы вода и однозамещенные соли фосфорной кислоты. Кроме того, изучалась тонкоизмельченная смесь четырех компонентов: нитрата аммония, алюминиевой и сахарной пудры и тротила в соотношении 76/8/12/4. Эксперименты в манометрической бомбе дополнены численным моделированием, которое позволило получить более полное представление о конвективном горении исследуемых смесей и оценить возможности использования манометрической бомбы для сбора количественной информации об интенсивности горения смеси на начальной фазе развития взрыва.

Ключевые слова: аммония нитрат, смеси, горение, детонация.

ВВЕДЕНИЕ

В современной истории производства и обращения с взрывчатыми материалами наиболее разрушительные аварийные взрывы связаны с нитратом аммония [1, 2]. Существует, однако, очевидное противоречие между статистикой взрывов, происходящих с участием нитрата аммония, и взрывчатыми свойствами этого материала, определяемыми путем стандартных испытаний [3]. Чистый нитрат аммония не горит при нормальных условиях и обладает очень низкой восприимчивостью к обычным механическим и тепловым воздействиям. Пока не удавалось возбудить детонацию нитрата аммония иначе как передачей детонации от другого ВВ. До сих пор никто не смог предложить научно обоснованного сценария, который связал бы картину взрыва с условиями и свойствами нитрата аммония, даже для наиболее известных взрывов в Оппау и Техас-Сити [1]. Причины аварийных взрывов с участием больших масс нитрата аммония следует искать в изменениях его привычного поведения. Эти изменения

могут быть следствием различных химических или физических факторов, связанных, например, с присутствием активных добавок [4], измельчением частиц и пр., и приводить к ускорению начальной фазы развития взрыва. Информация такого рода представляет интерес также для оценки взрывобезопасности при производстве нового поколения ракетных топлив на основе нитрата аммония и для разработки мер, направленных на ограничение возможности использования нитрата аммония в террористической деятельности.

Чтобы дать характеристику склонности энергетических материалов к взрывному развитию горения, традиционно проводят два вида испытаний: опыты в манометрической бомбе и испытание на переход горения в детонацию для заряда, заключенного в длинную стальную трубу [3]. Измеряемые показатели — темп роста давления на диаграмме “давление–время” в бомбе и длина преддетонационного участка — используются для сравнения с аналогичными показателями, измеряемыми для

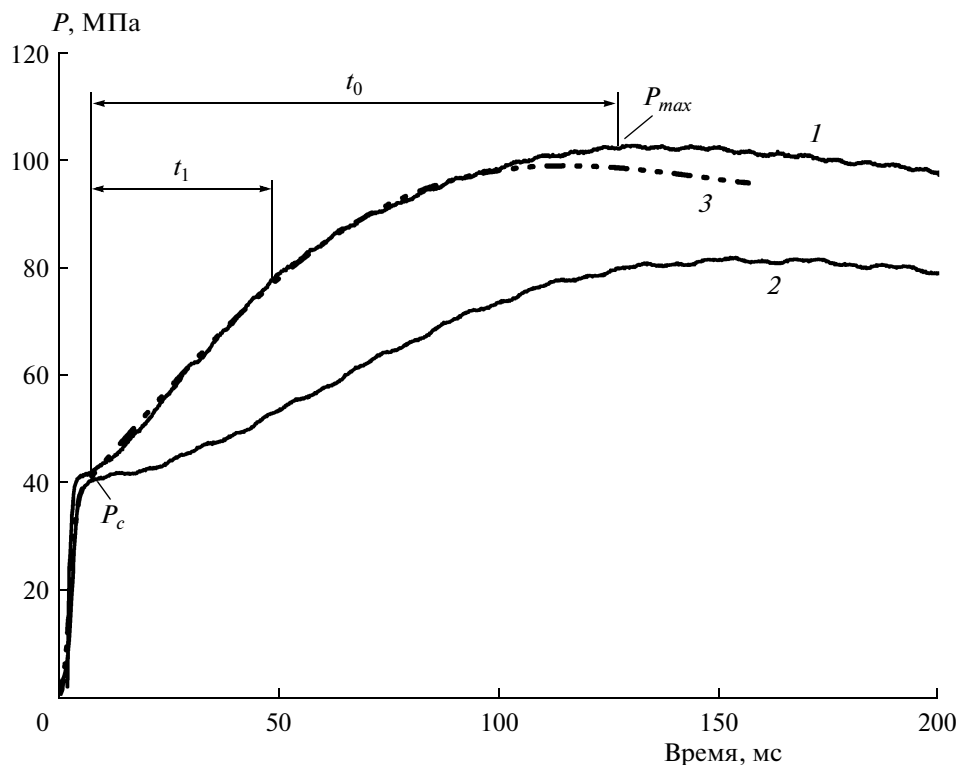


Рис. 1. Диаграммы “давление–время” для горения в манометрической бомбе: 1 – нитрат аммония технический (1–2 мм), 2 – нитрат аммония с/х назначения (3–4 мм), 3 – расчетная диаграмма для технического нитрата аммония.

других материалов, и построения рядов, отражающих относительную взрывоопасность исследуемого материала [5]. Чтобы проникнуть в суть явления, не прибегая к проведению сложных комплексных измерений, предлагается использовать численное моделирование. Теоретические модели [6–10], предназначенные для анализа перехода горения в детонацию и конвективного горения, были развиты и опробованы многими авторами и показали адекватность реальным процессам.

В данной работе подход, включающий проведение экспериментов, достаточно простых по исполнению, и их анализ с помощью численного моделирования, применен для изучения начальной фазы развития взрыва в сухих и увлажненных смесях нитрата аммония с различными, прежде всего горючими, добавками. Опыты проводились в манометрической бомбе и в стальной трубе по методике [11, 12], позволяющей помимо измерения длины преддетонационного участка определить также критические условия взрыва (критическое давление и критическую высоту слоя изучаемого материала).

Для исследования был выбран технический нитрат аммония французского производства в виде пористых сферических гранул размером 1–2 мм с гравиметрической плотностью около 700 кг/м^3 , а также нитрат аммония сельскохозяйственного (с/х) назначения в виде гранул размером 3–4 мм плотностью 850 кг/м^3 . Гранулы использовались в исходном

виде или измельчались, образуя после ситового отсева фракции с размером частиц $0.25\text{--}0.63 \text{ мм}$ и менее 250 мкм . В качестве горючих добавок рассмотрены древесный уголь и алюминиевая пудра, а в качестве добавок, подавляющих горение нитрата аммония, опробованы вода и две однозамещенные соли фосфорной кислоты: $(\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4)$ и $(\text{K} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4)$. Кроме того, изучалась тонкоизмельченная смесь четырех компонентов: нитрата аммония, алюминиевой и сахарной пудры и тротила в соотношении $76/8/12/4$, ниже обозначенная как смесь “Т”. Ранее эта смесь исследовалась в [13] при отработке методов испытаний. Для численного моделирования использовали теоретическую модель, разработанную ранее для анализа конвективного горения гетерогенных смесей в условиях манометрической бомбы [9, 10].

1. ЭКСПЕРИМЕНТЫ В МАНОМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЕ

Опыты проводили в бомбе номинальным объемом 80 мл при плотности заряжания $0.05\text{--}0.18 \text{ г/см}^3$. Исследуемую смесь помещали в стальной стакан внутренним диаметром 16 или 20 мм и высотой около 70 мм и поджигали с верхнего открытого торца навеской измельченного дымного пороха от никромовой спирали. Массу навески воспламенителя варьировали от 0.5 до 2 г , добиваясь того, чтобы давление, создаваемое воспламенителем, было не-

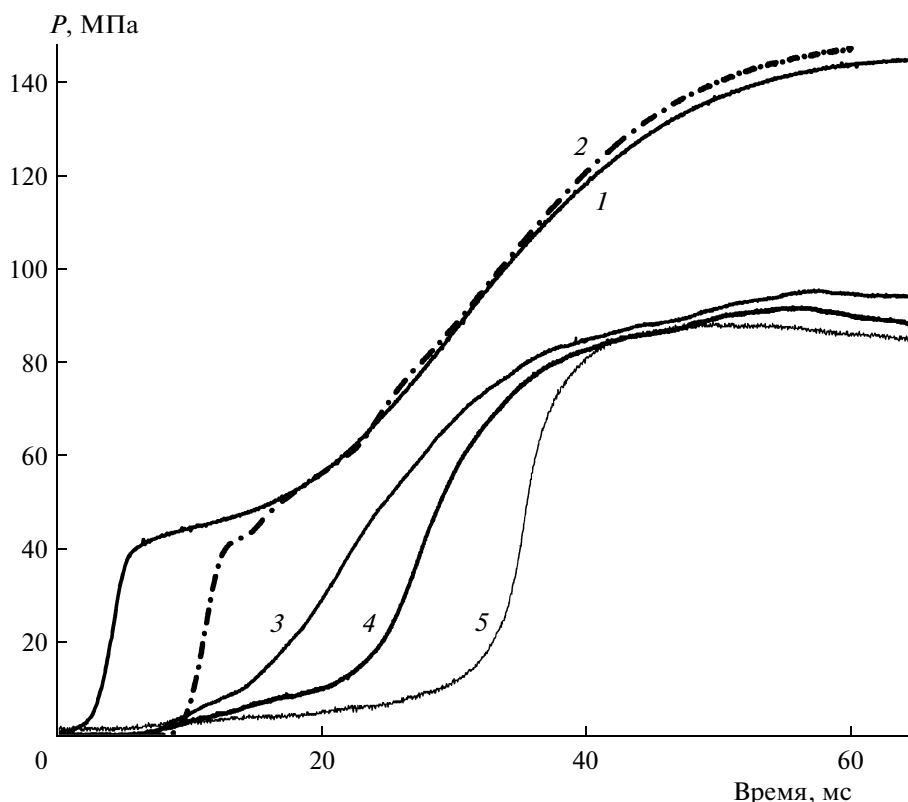


Рис. 2. Диаграммы “давление–время” для горения в манометрической бомбе: 1 – смесь нитрата аммония (1–2 мм) с 18% АСД-4, 2 – расчетная диаграмма для этой смеси. Смеси нитрата аммония с 16% древесного угля; размер частиц нитрата аммония: 3 – (1–2 мм), 4 – (0.25–0.63 мм), 5 – менее 0.25 мм.

много выше давления срыва послышного горения исследуемой смеси [4]. Давление измеряли пьезокварцевым датчиком марки Т-6000 с точностью в пределах $\pm 8\%$.

Типичные диаграммы “давление–время” ($P-t$) приведены на рис. 1–3. Три точки диаграммы характеризуют ее свойства: точка P_c (начало интенсивного роста давления, вызванного конвективным горением исследуемой смеси, после завершения горения воспламенителя), точка с максимальным темпом роста давления $(dP/dt)_{max}$ и точка максимума давления P_{max} (завершение горения). При одинаковых условиях эксперимента (прежде всего, при одинаковой плотности заряжения) величина $(dP/dt)_{max}$ служит мерой интенсивности горения, а величина P_c есть давление, при котором возникает конвективное горение.

Значения указанных параметров вместе с интервалами времени, разделяющими эти точки (время горения смеси t_0 между P_c и P_{max} и время прогрессивной фазы горения t_1 между P_c и точкой максимального темпа роста давления), даны в табл. 1 и 2 в качестве экспериментальных результатов. Приведем выводы, сделанные по результатам измерений.

1. Нитрат аммония в виде пористых гранул сгорает устойчиво в манометрической бомбе при дав-

лении выше 40 МПа. При плотности заряжения 0.1 г/см^3 технический нитрат аммония горит с темпом роста давления $(dP/dt)_{max}$ около 1 МПа/мс, нитрат аммония с/х назначения горит примерно вдвое медленнее.

2. Тонкодисперсные горючие добавки значительно облегчают воспламенение и интенсифицируют горение нитрата аммония в гранулах. Смесь с 16% древесного угля демонстрирует давление срыва в 9 МПа и $(dP/dt)_{max}$ около 5 МПа/мс. Добавка алюминиевого порошка АСД-4 (в количестве 2, 8 или 18%) действует в целом слабее, демонстрируя более низкие $(dP/dt)_{max}$ и более высокие P_c , чем древесный уголь. Наибольший эффект добавки алюминия наблюдается для стехиометрической смеси – при 18%-ной добавке алюминия.

3. Измельчение гранул нитрата аммония облегчает развитие горения в смесях с горючими добавками, увеличивая темп роста давления. Ясной тенденции изменения P_c не обнаружено.

4. Порошкообразная смесь, приготовленная на основе измельченного нитрата аммония с добавками сахарной пудры, алюминия и тротила (смесь “Т”), воспламеняется легче и горит заметно интенсивнее, чем смесь нитрата аммония с древесным углем. При увеличении длины заряда (плотности заряжения) в

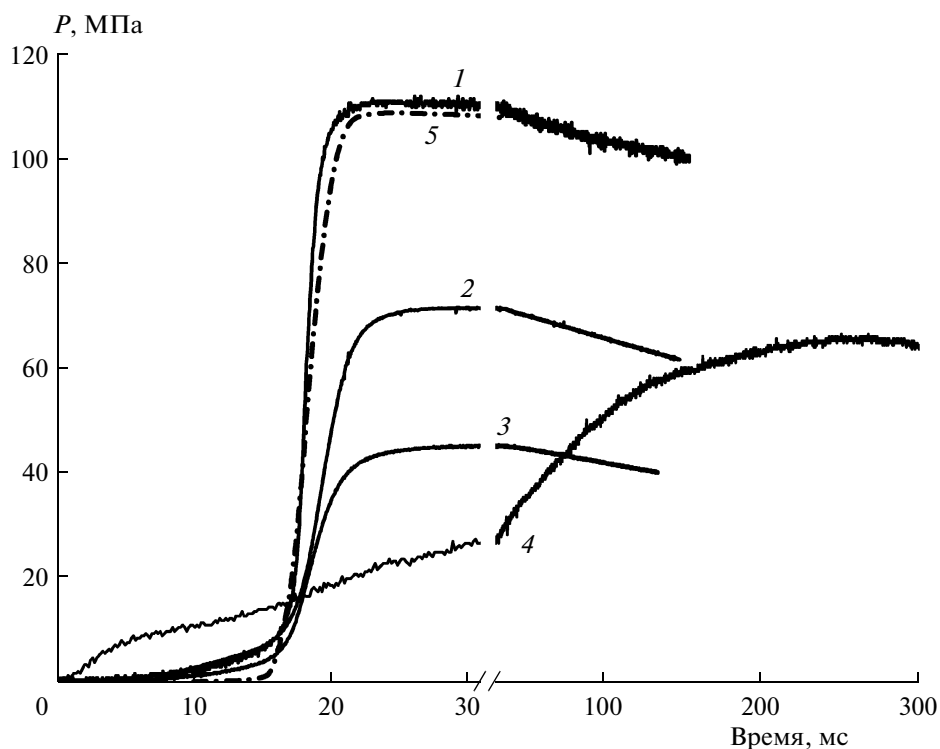


Рис. 3. Диаграммы «давление—время» при горении смеси «Т» в манометрической бомбе. Масса (длина заряда): 1 – 10 г (66 мм), 2 – 7 г (47 мм), 3 – 5 г (33 мм), 4 – 6 г смеси «Т» + 2% воды, 5 – расчет для опыта с 10 г смеси «Т».

полтора раза темп роста давления возрос в 6 раз, достигнув 60 МПа/мс для заряда длиной 60 мм.

5. Увлажнение смеси «Т» путем введения в сухую смесь 2% воды резко замедляет горение. Давление срыва возрастает вдвое, темп роста давления снижается более чем в 10 раз. При добавке 5% влаги смесь в изученном интервале давлений (до 60 МПа) сгорает в послыйном режиме.

6. Добавка калийной соли фосфорной кислоты замедляет горение смеси нитрата аммония с алю-

минием, однако ингибирующий эффект заметно уступает действию влаги. Аммонийная соль, против ожидания, вызвала рост интенсивности горения.

2. ОПЫТЫ ПО ПЕРЕХОДУ ГОРЕНИЯ ВО ВЗРЫВ В СТАЛЬНЫХ ТРУБАХ

Поскольку стандартные опыты по переходу горения в детонацию чистого нитрата аммония и смесей нитрата аммония с горючими добавками в тол-

Таблица 1. Опыты по горению чистого нитрата аммония (НА) и его смесей с древесным углем в манометрической бомбе, (диаметр заряда – 20 мм)

Композиция	Свойства заряда: масса (г)/длина (мм)/ плотность (г/см ³)	Результаты измерений			
		P_c/P_{max} , МПа	$(dP/dt)_{max}$, МПа/мс	t_0 , мс	t_1 , мс
НА технический (1–2 мм)	8/36/0.71	42/102	0.95	125	39
НА с/х (3–4 мм)	8/30/0.85	42/82	0.44	130	71
НА технический (1–2 мм) + + 16% древесного угля	8/31/0.84	9/96	4.8	43	10.6
НА (0.25–0.63 мм) + + 16% древесного угля	8/37/0.71	10/92	7.5	36	9
НА (менее 0.25 мм) + + 16% древесного угля	8/35/0.75	7/88	18.4	25	11

Таблица 2. Опыты по горению смесей нитрата аммония с алюминием и смеси “Т”, активированной добавкой тротила, в манометрической бомбе (диаметр заряда – 16 мм)

Композиция	Свойства заряда: масса (г)/длина (мм)/плотность (г/см ³)	Результаты измерений			
		P_c / P_{max} , МПа	$(dP/dt)_{max}$, МПа/мс	t_0 , мс	t_1 , мс
НА (1–2 мм) + 18% АСД-4	8.4/ 56/0.72	45/135	3.6	38.5	19.4
НА (0.25–0.63 мм) + 18% АСД-4	7.1/65/0.53	50/136	5.5	19	8
НА (0.25–0.63 мм) + 18% АСД-4 + + 10% КН ₂ Р ₄	7.3/58.2/ 0.61	44/113	4.3	44	12
НА (0.25–0.63 мм) + 18% АСД-4 + + 10% (NH ₄)H ₂ Р ₄	6.9/50.1/ 0.66	38/127	44.0	18.6	0.2
Смесь “Т”	6 /40/0.75	5/56	10.5	21	5
Смесь “Т”	8/53/0.75	5/81	31	18	4
Смесь “Т”	10/60/0.75	5/111	60	9.5	4.2
Смесь “Т” + 2% воды	6/40/0.75	11/66	1.2	250	14

стенных стальных трубах дали “отказ” детонации [3, 5], мы изменили постановку исследования, чтобы получить информацию о начальной фазе развития взрыва. Опыты проводили в стальных трубах внутренним диаметром 16 или 32 мм и длиной 400 мм. Трубу устанавливали вертикально на закрытый нижний торец, верхний торец трубы был открыт. На дно трубы помещали капсюль-воспламенитель и навеску дымного пороха массой от 0.25 до 2 г. В стенке трубы вблизи дна имелось отверстие для пьезокварцевого датчика давления. Исследуемый материал засыпали в трубу, создавая слой заданной высоты H . Для опытов выбрали две смеси на основе измельченного нитрата натрия: смесь с 16% древесного угля и сенсibiliзировавшую смесь “Т”.

Данная постановка эксперимента и ее связь с взрывоопасностью рассмотрены в работах [11, 12]. Результат испытания зависит от высоты слоя. При небольшой высоте слоя исследуемый материал сгорает спокойно, без взрыва, горящее вещество частично выбрасывается из трубы через верхний открытый торец и догорает на подставке. Диаграмма давления (см. пример на рис. 4) демонстрирует его плавный рост с последующим спадом после достижения максимума. При увеличении высоты слоя результат мало меняется до тех пор, пока высота слоя не превысит некоторую критическую высоту (H^*). В этом случае горение заканчивается взрывом (для типичных ВВ – детонацией и разрушением трубы). На диаграмме давления, полученной при высоте слоя выше H^* , начальный, достаточно плавный участок изменения давления сменяется чередой резких пиков амплитудой в несколько сот МПа.

Формируется волновой процесс, который, судя по амплитуде давления, можно классифицировать как низкоскоростную детонацию.

Параметры, измеряемые в критических условиях: H^* , а также максимальная величина давления P^* и время нарастания давления до максимума t^* на кривой зависимости $P(t)$, регистрируемой у дна трубы, могут быть рекомендованы для реалистической оценки склонности больших масс взрывчатого материала к взрыву. Результаты опытов иллюстрируются частично на рис. 4 и 5. Приведем выводы исследования.

1. Испытания, проведенные со смесью “Т” в стальной трубе внутренним диаметром 16 мм и длиной 400 мм, дали критическую высоту слоя около 275 мм и критическое давление около 7.3 МПа. В опытах с высотой слоя смеси меньше H^* горение протекает без взрыва с выбросом большей части горячей смеси в атмосферу. Время нарастания давления составляет около 15–20 мс, давление в максимуме изменяется от 2 до 5.5 МПа в зависимости от высоты слоя. В опытах с высотой слоя выше H^* горение за меньший интервал времени переходит во взрыв с быстрым ростом давления в очаге горения до уровня 250 МПа.

2. При увеличении массы воспламенителя в диапазоне от 0.25 до 2 г ДРП критическая высота слоя H^* снизилась до 126 мм, время нарастания давления несколько уменьшилось, а P^* осталось примерно на прежнем уровне.

3. Увеличение диаметра заряда от 16 до 32 мм при массе воспламенителя 2 г привело к почти двукратному росту критической высоты слоя до 240 мм.

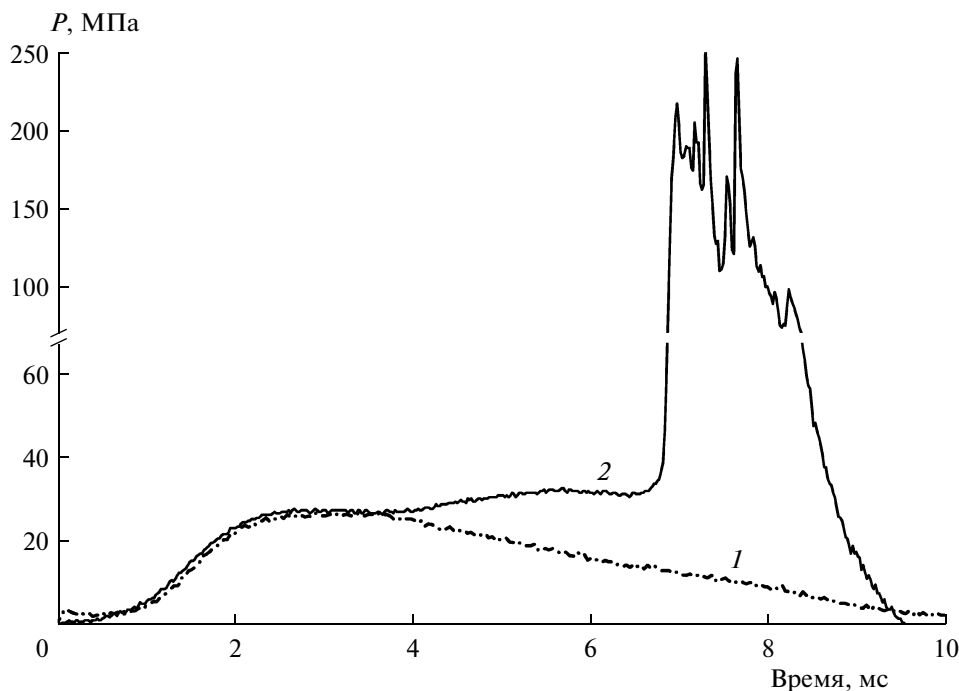


Рис. 4. Диаграммы “давление–время” при испытании на критическую высоту слоя. Смесь нитрата аммония (0.25–0.63 мм) с 16% древесного угля. Высота слоя: 320 (1) и 510 мм (2).

Экстраполируя зависимость критической высоты от диаметра заряда на диаметр 200 мм, где, опираясь на существующий опыт, можно ожидать ослабление этой зависимости [12], получаем значение около 1.5 м. Это дает грубую оценку для высоты кучи или штабеля, при которой возникновение горения становится взрывоопасным.

4. Опыты, проведенные со смесью измельченного нитрата аммония (0.25–0.63 мм) с 16% древесного угля в трубе диаметром 16 мм, дали более высокие значения P^* (около 27 МПа) и более высокие значения H^* (свыше 320 мм), чем измерено в опытах со смесью “Т”.

3. АНАЛИЗ ГОРЕНИЯ В МАНОМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЕ МЕТОДОМ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для проведения расчетов использовалась компьютерная программа, разработанная нами ранее на основе модели конвективного горения пористых гетерогенных материалов в условиях манометрической бомбы. Подробности можно найти в [9, 10]. Уравнения модели записаны в эйлеровой форме в одномерном приближении в рамках механики двухфазных реагирующих сред [14]. Модель рассматривает конвективное горение, которое распространяется вдоль оси пористого цилиндрического заряда длиной L , помещенного в прочный (стальной) стакан. Открытый торец заряда сообщается с

полостью бомбы, в котором размещается воспламенитель. Процесс начинается с горения воспламенителя, которое вызывает рост давления в полости. Продукты сгорания воспламенителя через открытый торец проникают в глубь заряда, инициируя возникновение конвективного горения. По мере горения заряда газообразные продукты оттекают в полость бомбы, увлекая с собой диспергируемые частицы горящего заряда.

Пористый заряд представляет собой гетерогенную 2–3-компонентную смесь, составленную на основе дисперсного окислителя, в данном случае — нитрата аммония. Частицы нитрата аммония рассматриваются в качестве несущего компонента, который задает структуру заряда, определяя, с учетом пористости, газопроницаемость, диаметр пор и удельную поверхность. Два других компонента (порошок алюминия и какая-либо добавка, например сенсibiliзирующая добавка, тротил или горючая жидкость) распределяются тонким слоем по поверхности частиц несущего компонента. Рассматриваются следующие процессы: фильтрационное течение газов в порах заряда; конвективный прогрев и воспламенение поверхности пор; горение частиц несущего компонента; диффузионное горение алюминия и горение третьей добавки; деформация и движение (уплотнение или диспергирование) твердой фазы под действием локальных пиков давления; догорание дисперсной массы, выносимой в полость бомбы, и потери тепла в стенки бомбы.

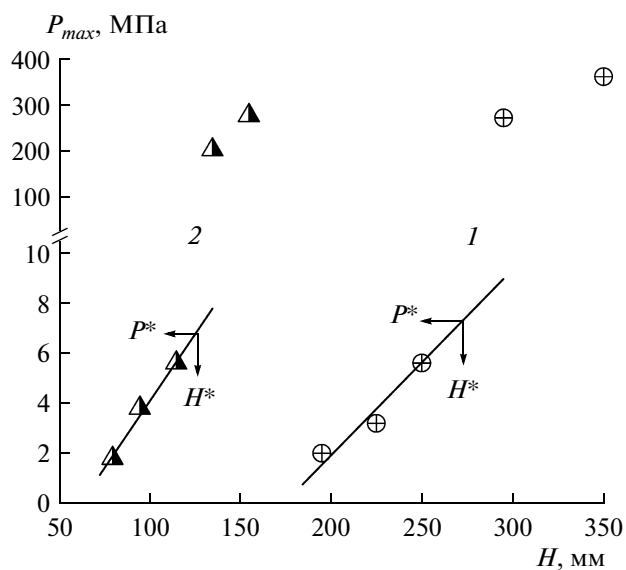


Рис. 5. Зависимость максимального давления от высоты слоя смеси “Т” и способ определения критических параметров. Труба внутренним диаметром 16 мм при массе воспламенителя 0.25 (1) и 2 г ДРП (2). Значки – экспериментальные данные, линии – линейная интерполяция на докритическом участке.

Для описания этих процессов и проведения расчетов требуется задать большое число входных параметров. Хотя некоторые из них, применительно к нитрату аммония и его смесям, известны недостаточно точно, в расчетах в целом удалось достичь хорошего согласия с манометрическим экспериментом, которое было обеспечено подбором диаметра частиц и скорости горения компонентов. Соответствующие значения для диаметров частиц нитрата аммония оказались в естественном диапазоне, ограниченном верхним и нижним диаметром частиц использованной фракции, будь то исходный или измельченный продукт. Был взят алюминий (марка АСД-4) с размером частиц, равным 9 мкм. Для расчета скоростей горения использовались значения, соответствующие литературным данным.

Входные параметры модели для продуктов горения определяли по результатам термодинамических расчетов, которые были выполнены с помощью программы TDS [15] для задачи о горении при постоянном объеме и энергии с уравнением состояния идеального газа. Более подробная информация и сравнение расчетов с экспериментами даны ниже.

Чистый нитрат аммония. Согласно термодинамическим расчетам теплота горения нитрата аммония равна 1.47 МДж/кг, температура горения – 1560 К, баллистическая сила – 0.57 МДж/кг и показатель политропы – 1.24. Экспериментальные данные по воспламенению и горению нитрата аммония очень скудны. Опираясь на измерения скорости полой горения, проведенные в бомбе постоянно давления на прессованных образцах нитрата ам-

мония с каталитическими добавками [16], мы выбрали для расчетов закон горения в форме $U_p(\text{мм/с}) = 0.6 [P(\text{МПа})]^{0.53}$, который дает значение скорости, равное 7 мм/с, при давлении 100 МПа. Температура воспламенения нитрата аммония в волне горения принята равной 800 К. Расчеты проводились для гранулированного технического нитрата аммония с диаметром гранул 2.2 мм и для сельскохозяйственного продукта с размером частиц 3.5 мм.

Смесь 82% нитрата аммония и 18% алюминия. Горение рассмотрено в приближении двухкомпонентной смеси с двухстадийной реакцией, включающей горение нитрата аммония и горение частиц алюминия в продуктах его превращения. Термодинамические характеристики и скорость горения нитрата аммония приведены выше, состав продуктов горения выбран в упрощенном виде: 57 мольн. % H_2O , 29% N_2 и 14% O_2 . Для смеси, согласно расчетам, теплота горения равна 6.5 МДж/кг, температура горения – 3946 К, баллистическая сила – 1.07 МДж/кг, показатель политропы – 1.145, доля жидкого оксида алюминия в продуктах горения составляет 33.6 вес.%. Скорость горения частиц алюминия U_{Al} находили путем дифференцирования эмпирического уравнения [17], определяющего время горения частиц алюминия t_b как функцию их начального диаметра $d_{0,\text{Al}}$ и окисляющей активности газовой среды X_{ef} :

$$t_b = \frac{d_{0,\text{Al}}^n}{C_1 X_{\text{ef}}}$$

Соответствующая формула для скорости горения имеет вид

$$U_{\text{Al}} = \frac{C_1 X}{2nd_{\text{Al}}^{n-1}}$$

Здесь используются локальные значения диаметра частиц и окислительной активности газовой среды, которые изменяются в процессе горения.

Подбор коэффициентов составляет определенные трудности из-за сильного разброса эмпирических данных по временам горения, особенно для мелких частиц алюминия размером до 10 мкм [17, 18]. Расчеты проводили при $n = 1.5$, $C_1 = 0.045 \text{ см}^{1.5}/\text{с}$, $d_{0,\text{Al}} = 9 \text{ мкм}$ и $X_{\text{ef}} = 0.5$, согласно [18], для указанных выше продуктов разложения нитрата аммония. Реперное значение времени горения частицы диаметром 9 мкм в указанной атмосфере равно 1.2 мс. Температура воспламенения выбрана равной температуре плавления алюминия.

Смесь “Т”. Горение рассмотрено в приближении трехкомпонентной смеси, смесь нитрата аммония с сахаром выбрана в качестве монотоплива, а алюминий и тротил – в качестве добавок. Термодинамические характеристики для смеси “Т”: теплота горения – 4.4 МДж/кг, температура горения – 2580 К, баллистическая сила – 1.01 МДж/кг, показатель по-

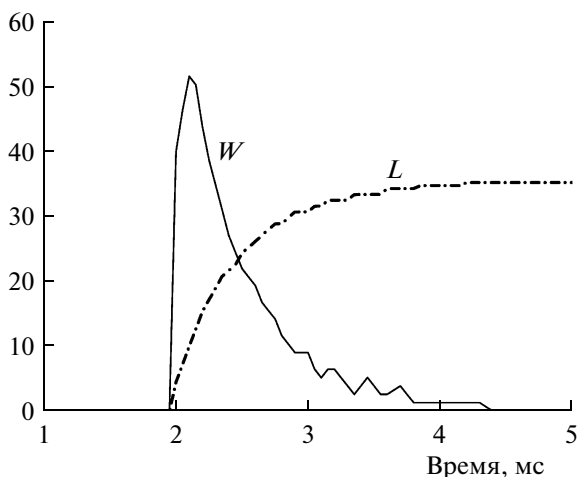


Рис. 6. Расчетные траектория фронта пламени (L , мм) и скорость конвективного горения (W , м/с) для чистого нитрата аммония (1–2 мм).

литропы – 1.17. Для монотоплива теплота горения равна 3.2 МДж/кг, приближенный состав продуктов горения: 61% H_2O , 11% CO_2 и 1% O_2 , $X_{ef} = 0.4$, скорость горения и температура воспламенения взяты такими же, как для смеси нитрата аммония с древесным углем. Для тротила теплота горения равна 3.2 МДж/кг, температура воспламенения – 700 К, скорость послыного горения U_p (мм/с) = $0.65P$ (МПа). Характеристики горения и воспламенения частиц алюминия остались без изменения, лишь начальный размер частиц взят равным 4 мкм.

Увлажненная смесь 84% нитрата аммония и 16% древесного угля. Горение сухой смеси рассмотрено в приближении монотоплива. В термодинамических расчетах предполагалось, что древесный уголь имеет химическую формулу C_6H_2O и энтальпию образования – 100 кДж/моль. Содержанием золы и влаги пренебрегали. Согласно этим расчетам теплота горения смеси равна 3.6 МДж/кг, температура горения – 2614 К, баллистическая сила – 0.95 МДж/кг, показатель политропы – 1.21. Скорость послыного горения смеси выбрана по результатам измерений из [16] в виде U_p (мм/с) = $1.25[P(\text{МПа})]^{0.53}$, что дает значение скорости, равное 14 мм/с, при давлении 100 МПа. При моделировании горения увлажненной смеси предполагалось, что добавка воды локализована в поверхностном слое частиц нитрата аммония и полностью испаряется на стадии конвективного нагрева перед волной горения. Расчеты проведены для смеси с измельченным нитратом аммония при диаметре частиц 0.3 мм.

Результаты моделирования даны на рис. 1–3 и 6, 7 вместе с экспериментальными данными, а также в табл. 3. Приведем краткие выводы по теоретической части исследования.

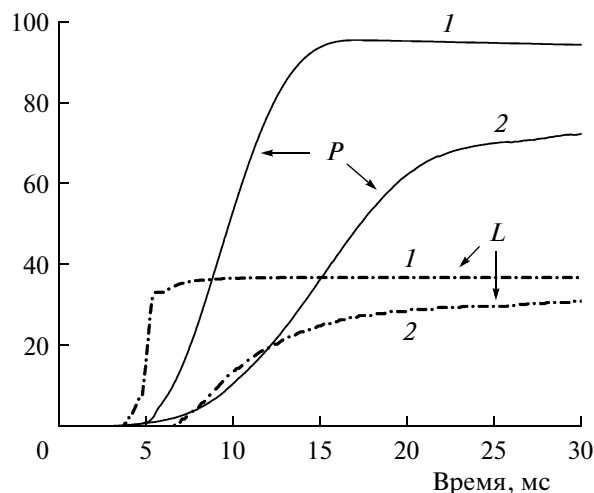


Рис. 7. Расчетные диаграммы давления (P , МПа) и траектории фронта пламени (L , мм) для сухой – кривые 1 и увлажненной – кривые 2 (3 вес.% воды) смесей нитрата аммония (0.25–0.63 мм) с 16% древесного угля.

1. Так как темп роста давления в бомбе определяется в основном плотностью заряжения и интенсивностью горения исследуемого образца, то способные модели воспроизводить экспериментальные диаграммы давления является обнадеживающим подтверждением гипотезы, заложенной в модель. Согласно этой гипотезе интенсивность горения может быть с хорошей точностью оценена по начальной площади поверхности частиц, задаваемой их диаметром, и по закону скорости послыного горения компонентов, взятому на основе имеющихся литературных данных.

2. Для нитрата аммония из исходных гранул и смесей на его основе конвективное горение обладает рядом специфических черт, которые обусловлены высокой газопроницаемостью слоя и тем, что еще до начала горения слой заметно уплотняется под действием высокого давления, создаваемого воспламенителем. Из примера, показанного на рис. 6 для чистого нитрата аммония, видно, что скорость пламени, достигнув значения около 50 м/с, быстро снижается из-за выравнивания давления по длине заряда. Время, в течение которого горение охватывает заряд по всей длине, равно около 2 мс, составляет лишь малую часть от полного времени горения заряда t_0 .

3. Хотя смеси с измельченным нитратом аммония горят интенсивней, обеспечивая более высокий темп роста давления, примерно обратно пропорциональный размеру частиц, однако скорость конвективного горения снижается и более равномерно изменяется по длине заряда. Стадия конвективного горения занимает заметную часть (от четверти до половины) полного времени горения заряда.

4. Добавка горючих компонентов также повышает интенсивность горения, но в меньшей степе-

Таблица 3. Результаты расчетов по горению нитрата аммония и его смесей в манометрической бомбе

Композиция	Результаты расчетов				
	P_c/P_{max} МПа	$(dP/dt)_{max}$ МПа/мс	W_{max} , м/с	t_0 , мс	t_1 , мс
НА технический (1–2 мм), расчет при $d_0 = 2.2$ мм, $U_{100} = 8.8$ мм/с	42/101	1.0	48	100	16
НА с/х назначения (3–4 мм), расчет при $d_0 = 3.5$ мм, $U_{100} = 6.7$ мм/с	42/85	0.46	7.5	200	44
Смесь “Т”, 10 г	1/109	36	32	9	3.6
НА (0.25–0.63 мм) + 18% АСД-4	43/146	3.4	18	45.3	16
НА (0.25–0.63 мм) + 16% древесного угля	1/95.6	13	46	9.2	17.2
НА (0.25–0.63 мм) + 16% древесного угля + 3% воды	2/76	6	5.4	15.2	47

Примечание: W_{max} – максимальная скорость конвективного течения.

ни, чем измельчение нитрата аммония. На примере смеси “Т” рассмотрено влияние длины заряда (плотности заряжения) и показано, что по мере приближения темпа роста давления к 100 МПа/мс, который можно условно интерпретировать как порог взрыва, растет скорость конвективного горения и появляется заметная (до 30–50%) разность между давлением в волне горения и давлением в бомбе.

5. Как и в экспериментах, расчет предсказывает сильное замедляющее действие небольших добавок воды. Эффект определяется главным образом высокой теплотой испарения воды, которая, будучи абсорбирована на поверхности гранул нитрата аммония, значительно затрудняет воспламенение и, как следствие, снижает скорость конвективного горения. Кроме того, пары воды, поступая в поры перед фронтом пламени, способствуют более быстрому выравниванию давления. В результате конвективное горение не доходит до конца заряда, и заряд частично сгорает в режиме послойного горения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокая стойкость нитрата аммония к внешним физическим воздействиям приводит к тому, что стандартные методы испытаний дают “отказы” и не могут быть использованы для оценки реальной взрывоопасности этого вещества. Исследователи вынуждены искать нестандартные пути, в частности, возлагая надежды на численное моделирование развития взрыва, уточняя модели и собирая исходную информацию, необходимую для проведения расчетов.

В данном исследовании информация, полученная путем манометрических измерений на чистом нитрате аммония и его смесях с различными добавками, была дополнена их численным моделированием и опытами на удлиненных зарядах, которые позволили получить сведения о начальной фазе

развития взрыва из очага горения. Получены следующие результаты.

Показано, что насыпной слой из гранул чистого нитрата аммония способен гореть в конвективном режиме, если давление превышает 40 МПа. При этом интенсивность газообразования в волне горения можно с приемлемой точностью оценить, зная произведение скорости послойного горения нитрата аммония на удельную поверхность гранул.

При введении горючей добавки интенсивность горения растет, а пороговое давление, при котором возникает конвективное горение, снижается (эти эффекты сильнее выражены для добавки древесного угля и слабее для добавки алюминия из-за высокой теплопроводности последнего, которая затрудняет воспламенение).

Фосфорсодержащие добавки, обычно рекомендуемые в качестве средств подавления взрывного разложения нитрата аммония, действуют на горение смесей разнонаправлено, и в любом случае заметно уступают по эффективности действию влаги, которая резко затрудняет конвективное горение главным образом за счет большой теплоты испарения. Дополнительно, пары воды, поступая в поры перед фронтом пламени, способствуют более быстрому выравниванию давления. В результате конвективное горение не доходит до конца заряда, и заряд частично сгорает в режиме послойного горения.

При измельчении нитрата аммония горение смесей интенсифицируется, пороговое давление, необходимое для начала конвективного горения, не испытывает существенных изменений. При увеличении длины заряда (см. опыты на смеси “Т” в табл. 2) темп роста давления быстро увеличивается, приближаясь к 100 МПа/мс – значению, которое принято обозначать как порог взрывоопасности.

Испытания, проведенные с двумя смесями в стальной трубе с открытым верхним торцом при инициировании горения от закрытого донного тор-

ца, показали, что при высоте слоя смеси, меньше некоторой критической H^* , горение протекает без взрыва с выбросом большей части горящей смеси в атмосферу. Если высота слоя превышает H^* , то горение переходит во взрыв с формированием волны низкоскоростной детонации и быстрым ростом давления в очаге до уровня в несколько сот МПа. Критическая высота слоя изменяется в зависимости от мощности инициатора и диаметра трубы, тогда как давление, достигаемое при H^* , или критическое давление P^* не зависит от этих параметров. Его величина составила около 7 МПа для смеси “Т” и около 27 МПа для смеси измельченного нитрата аммония (0.25–0.63 мм) с 16% древесного угля, что выше значений давлений в начале конвективного горения, измеренных для этих смесей в манометрической бомбе.

Численное моделирование, после уточнения (подбора) среднего размера зерна и закона скорости горения нитрата аммония, обеспечившего согласие расчетов с экспериментальными данными, дало возможность рассмотреть характеристики конвективного горения. Для нитрата аммония из крупных гранул и его смесей конвективное горение стартует с высокой скоростью, которая, однако, быстро снижается из-за выравнивания давления по длине заряда. Время, в течение которого горение охватывает заряд по всей длине, мало по сравнению с полным временем горения заряда. Для смесей с измельченным нитратом аммония продолжительность стадии конвективного горения составляет от одной трети до половины полного времени горения заряда, а скорость конвективного горения растет вслед за ростом давления в волне горения, которое может на 30–50% превышать мгновенное значение давления в бомбе.

Авторы выражают искреннюю благодарность С.Г. Андрееву (МГТУ им. Н.Э. Баумана), инициировавшему проведение ряда исследований, вошедших в статью, и участвовавшему в обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 09-03-00229).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marshall B.* Основные опасности химических производств. М.: Мир, 1989.
2. *Biasutti G.S.* History of accidents in the explosive industry. Vevey, Switzerland: Published by the author, 1985.
3. Рекомендации по перевозке опасных грузов. Испытания и критерии. 2-е изд. Нью-Йорк: ООН, 1990.
4. *Ермолаев Б.С., Сулимов А.А., Борисов А.А. и др.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 7. С. 50.
5. *Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.И., Сулимов А.А., Чуйко С.В.* Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.
6. *Baer M.R., Numziato J.W.* // Intern J. Multiphase Flow. 1986. V. 12. P. 861.
7. *Kapila A.K., Menikoff R., Bdzil J.V. et al.* // Phys. Fluids. 2001. V. 13. № 10. P. 3002.
8. *Ермолаев Б.С., Беляев А.А., Сулимов А.А.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 1. С. 62.
9. *Ермолаев Б.С., Беляев А.А., Сулимов А.А.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 1. С. 79.
10. *Borisov A.A., Ermolaev B.S., Komissarov P.V. et al.* // Pulsed and Continuous Detonations / Eds. Roy G., Frolov S., Sinibaldi J. Moscow: Torus Press, 2006. P. 91.
11. *Ермолаев Б.С., Фотеенков В.А., Хасаинов Б.А. и др.* // Физика горения и взрыва. 1990. № 5. С. 102.
12. *Ермолаев Б.С., Малинин С.Е., Сулимов А.А. и др.* Способ определения склонности порошкообразных ВМ к переходу горения во взрыв в больших объемах: Патент РФ № 2037814 // Б.И. 1995. № 2.
13. *Андреев С.Г., Чернов А.И., Сычев В.Ю.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 8. С. 61.
14. *Нигматулин Р.И.* Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1972.
15. *Викторов С.Б., Губин С.А., Маклашова И.В. и др.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 12. С. 22.
16. *Глазкова А.П.* Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.
17. *Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др.* Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
18. *Brooks K.P., Beckstead M.W.* // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11. № 4. P. 769.