



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 09.03.2016 - действует
Пошлина: учтена за 7 год с 09.06.2015 по 08.06.2016

(21), (22) Заявка: **2009121950/05, 08.06.2009**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.06.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **08.06.2009**(43) Дата публикации заявки: **20.12.2010**(45) Опубликовано: [10.04.2011](#)(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2230052 C2, 10.06.2004. RU 2288207 C1, 27.11.2006. RU 2220125 C2, 27.12.2003. RU 2183607 C2, 20.06.2002. RU 2170722 C1, 20.07.2001. RU 2122536 C1, 27.11.1998.**

Адрес для переписки:

634050, г.Томск, пр. Ленина, 36, НИИ ПММ ТГУ

(72) Автор(ы):

**Архипов Владимир Афанасьевич (RU),
Беспалов Иван Сергеевич (RU),
Ворожцов Александр Борисович (RU),
Горбенко Татьяна Ивановна (RU),
Савельева Лилия Алексеевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования Томский государственный
университет (ТГУ) (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области разработки металлизированных смесевых твердых топлив. Способ включает механическое перемешивание окислителя, горючего-связующего и металлического горючего. В качестве окислителя используют перхлорат аммония с размером частиц не более 50 мкм или нитрат аммония с размером частиц (165÷315) мкм. В качестве горючего-связующего используют бутадиеновый каучук, пластифицированный трансформаторным маслом, или полиуретановый каучук, пластифицированный нитроглицерином. В качестве металлического горючего используют порошки алюминия микронных размеров, или нанопорошки алюминия, или их смеси. Далее в состав топлива вводят порошок диоксида кремния со средним размером частиц не более 50 мкм в количестве (1÷2) мас.% сверх 100% топливной массы. Смесь дополнительно перемешивают и вакуумируют. Полученную топливную массу формируют во фторопластовые сборки, полимеризуют и бронируют по боковой поверхности раствором линолеума в ацетоне. Полученное топливо характеризуется более высоким уровнем скорости горения и меньшим содержанием твердых конденсированных продуктов сгорания. 5 табл.

Изобретение относится к области разработки смесевых металлизированных твердых топлив, а именно к разработке способа получения твердотопливных композиций с повышенной скоростью горения и пониженным содержанием твердых конденсированных веществ в продуктах сгорания.

Современные композиции высокоэнергетических твердых топлив состоят из трех основных компонентов - окислителя, полимерного горючего-связующего и порошка алюминия в качестве металлического горючего [1]. В традиционных композициях в качестве окислителя используется NH_4ClO_4 - перхлорат аммония (ПХА), образующий при горении топлив на его основе хлор и ряд его токсичных соединений (HCl , HClO_4 и др.). Эти компоненты неблагоприятно воздействуют на окружающую среду (выпадение кислотных дождей, образование озонных дыр и т.п.).

Одним из перспективных подходов к решению проблемы снижения токсичных выбросов, которая особенно актуальна в связи с активизацией ракетно-космической деятельности в целом ряде стран, является использование в качестве окислителя NH_4ClO_4 - нитрата аммония (НА) [2]. Этот окислитель на порядок дешевле ПХА и не образует при горении экологически вредных продуктов.

Однако топлива на основе НА характеризуются низкими значениями температуры горения и, как следствие, низкими уровнями удельного импульса тяги, низким значением скорости горения и повышенным содержанием твердых конденсированных веществ в продуктах сгорания. Известны способы улучшения характеристик горения твердотопливных композиций путем введения в их состав (2-3) мас.% каталитических добавок [3]. Преимущество способов улучшения характеристик горения смесевых твердых топлив путем введения каталитических добавок заключается в том, что для их реализации не требуется создания нового оборудования и технологии получения топливной массы, а также изменения состава основных исходных компонентов топлива.

Известен способ получения металлизированных твердых топлив на основе нитрата аммония или перхлората аммония, инертных и активных горючих-связующих и порошков алюминия различной дисперсности [4].

Наиболее близким по техническому решению к заявляемому изобретению является способ изготовления зарядов смесевое твердого топлива [5], включающий предварительную подготовку окислителя, приготовление смеси горючего-связующего с металлическим горючим и добавками, приготовление топливной массы путем смешения с последующим вакуумированием. Данный способ включает предварительное фракционирование порошков окислителя, что удлиняет технологическую цепочку изготовления топлива и увеличивает стоимость изделия.

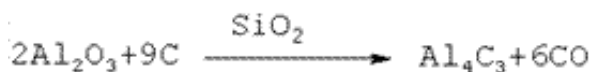
Техническим результатом настоящего изобретения является разработка способа получения металлизированного твердого топлива с более высоким уровнем скорости горения и с меньшим содержанием твердых конденсированных продуктов сгорания без существенного изменения компонентного состава топлива и технологии его получения.

Технический результат достигается тем, что предложен способ получения металлизированного твердого топлива, включающий механическое перемешивание окислителя, в качестве которого используют перхлорат аммония с размером частиц не более 50 мкм или нитрат аммония с размером частиц (165÷315) мкм, горючего-связующего, в качестве которого используют бутадиеновый каучук, пластифицированный трансформаторным маслом или полиуретановый каучук, пластифицированный нитроглицерином, и металлического горючего, в качестве которого используют порошки алюминия микронных размеров, или нанопорошки алюминия, или их смеси с различным соотношением содержания крупнодисперсной и мелкодисперсной фракций, дополнительно в состав топлива вводят порошок диоксида кремния со средним размером частиц не более 50 мкм в количестве (1÷2) мас.% сверх 100% топливной массы, причем порошок диоксида кремния вводят в топливную массу после полного перемешивания основных компонентов, полученную смесь дополнительно перемешивают в течение не менее 30 минут, затем вакуумируют в течение не менее 30 минут, полученную топливную массу формируют методом проходного прессования во фторопластовые сборки, полимеризуют при комнатной температуре в течение не менее 24 часов и бронируют по боковой поверхности раствором линолеума в ацетоне.

Полученный положительный эффект (увеличение скорости горения и снижение содержания конденсированной фазы в продуктах сгорания) может быть связан со следующими факторами. Влияние диоксида кремния на характеристики горения топливных систем, по-видимому, объясняется действием этой добавки на горение частиц алюминия. Согласно [6] на процесс горения алюминия значительное влияние оказывает наличие на поверхности металлической частицы оболочки из тугоплавкого оксида алюминия. Температура плавления оксида алюминия 2303 К существенно превышает температуру плавления алюминия 932 К. Полное сгорание алюминиевой частицы возможно при высоких температурах с появлением на оксидной оболочке дефектов, приводящих к окислению свободного металла. Оксид алюминия относится к основным окислам и является одним из наиболее химически устойчивых. Известно [7], что между основным и кислотными окислами при температурах намного ниже точки плавления любого из компонентов начинают протекать реакции с образованием жидких эвтектик, что приводит к разрушению оксидной пленки при горении металлических частиц, а следовательно, к повышению полноты сгорания последних.

Процесс разрушения оксида алюминия возможен и при взаимодействии последнего с углеродом, который содержится в продуктах сгорания твердых топлив. Горение твердых топлив - сугубо неравновесный процесс, поэтому в продуктах сгорания всегда находится некоторое количество углерода. Взаимодействие оксида алюминия с углеродом происходит лишь в том случае, если в состав компонентов добавлен оксид карбидообразующего элемента [6]. К

карбидообразующим окислам относятся SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Be_2O_3 , Cr_2O_3 и др., то есть возможна реакция типа



Карбид алюминия может образовываться в виде нанодисперсных частиц. Протекание подобных процессов отмечено при сгорании наночастиц алюминия [8].

Эффективность влияния диоксида кремния зависит от кристаллической природы оксидной пленки на поверхности алюминиевой частицы. Можно ожидать, что введение диоксида кремния в топливную массу композиций, содержащих порошки алюминия микронных размеров (например, порошки промышленных партий АСД), будет более эффективно по сравнению с топливами, содержащими нанопорошки алюминия (Аlex). Данное предположение основывается на том, что в порошках алюминия марок АСД содержится больше активного металла, чем в нанопорошках алюминия Alex.

Реализация способа апробирована на составах, содержащих активное и инертное горючее-связующее, нитрат аммония и перхлорат аммония в качестве окислителя, а также порошки алюминия разной дисперсности. При проведении экспериментов в состав топлива вводили катализатор - диоксид кремния, содержание которого варьировали в диапазоне (1÷5) мас.% сверх 100% топливной массы.

Пример 1

Топлива **№ №** 1, 2 на основе активного горючего-связующего содержали 23,6 мас.% полиуретанового каучука, пластифицированного нитроглицерином, в соотношении 20/80 (НГУ), 61,4 мас.% нитрата аммония марки ЖВ со среднемассовым размером частиц (165÷315) мкм и 15 мас.% порошка алюминия марок АСД-4 и Alex с разной дисперсностью. Среднемассовый диаметр частиц D_{43} и содержание чистого алюминия в этих порошках приведены в табл.1 для АСД-4 [9] и для Alex [10].

Таблица 1		
Характеристика	АСД-4	Alex
D_{43} , мкм	7,34	0,18
Содержание Al, мас.%	95÷97	88÷90

В качестве каталитической добавки использовали порошок диоксида кремния марки «х.ч.» со среднемассовым размером частиц не более 50 мкм.

В табл.2 приведены основные энергетические характеристики топлив **№ №** 1,2 - удельный импульс I , адиабатическая температура горения $T_{ад}$ и коэффициент избытка окислителя α .

Таблица 2					
Топливо №	Состав, мас.%	α	I , с	$T_{ад}$, К	
	НГУ	23,6			
1,2	НА	61,4	0,85	269	32,56
	Al	15,0			

Энергетические характеристики определяли проведением термодинамических расчетов по программе "Астра-4" (МГТУ им. Н.Э.Баумана) [11]. Расчеты проводили для стандартного значения степени расширения $p/p_a=40/1$, где p - давление в камере сгорания, p_a - давление продуктов сгорания на срезе сопла. Результаты расчетов показали, что введение в состав топлива менее 1 мас.% диоксида кремния не оказывает влияния на энергетические характеристики рассмотренных топливных композиций.

Топливную массу получали методом механического перемешивания компонентов в смесителе типа "Бэкон". На первом этапе полностью перемешивали основные компоненты в течение 150÷180 минут, затем в полученную смесь добавляли порошок диоксида кремния и дополнительно перемешивали в течение не менее 30 минут. После этого топливную массу вакуумировали в течение не менее 30 минут. Полученную массу формовали методом проходного прессования в виде цилиндрических образцов диаметром 10 мм и высотой 30 мм во фторопластовые сборки. Полимеризацию образцов проводили при комнатной температуре в течение 24 часов. Образцы бронировали по боковой

поверхности раствором линолеума в ацетоне. Влияние бронировки на содержание твердых веществ в продуктах сгорания оценивали независимыми опытами.

Скорость горения образцов топлива измеряли при атмосферном давлении на открытом воздухе при температуре +20°С по времени сгорания образца заданной высоты. Содержание твердых конденсированных веществ в продуктах сгорания z определяли взвешиванием кварцевого отборника до и после сжигания образца. Величина z определялась отношением массы осевших в отборнике конденсированных частиц к массе исходного образца топлива. Для каждого топлива проводилось 8÷10 дублирующих опытов. Относительная погрешность определения скорости горения и содержания твердых веществ не превышала 5% и 1,5%, соответственно.

Эффективности влияния каталитической добавки - диоксида кремния SiO_2 на характеристики горения оценивали коэффициентами K_1 и K_2

$$K_1 = \frac{u_1}{u_0}$$

где u_1 - скорость горения образца топлива с добавкой SiO_2 , u_0 - скорость горения образца топлива без добавки;

$$K_2 = \frac{z_1}{z_0}$$

где z_1 - содержание твердых веществ в продуктах сгорания топлива с добавкой SiO_2 ; z_0 - содержание твердых веществ в продуктах сгорания топлива без добавки.

Результаты экспериментов приведены в табл. 3, 4. Здесь же указаны значения плотности топлив ρ . Из приведенных результатов (табл.3) следует, что введение 2 мас.% диоксида кремния приводит к увеличению скорости горения топлива, содержащего порошок алюминия АСД-4, в 1,59 раз, а порошок алюминия Alex - в 1,25 раз. Из табл.4 следует, что введение добавки SiO_2 в состав топлива приводит к снижению содержания твердых конденсированных веществ в продуктах сгорания топлив, содержащих алюминий АСД-4, на 44%, а для топлив, содержащих Alex - на 11%. Таким образом, катализатор SiO_2 более эффективен для топлив, содержащих порошок алюминия микронных размеров (АСД-4), чем для топлив с нанопорошками алюминия (Alex).

Таблица 3						
Топливо №	Содержание Al, мас.%	SiO_2 , мас.% сверх 100%	ρ , г/см ³	u , мм/с	K_1	
АСД-4	Alex					
	-	15	-	1,77	0,92±0,03	-
1	-	15	2	1,77	1,15±0,05	1,25
	15	-	-	1,75	0,61±0,02	-
2	15	-	2	1,75	0,97±0,03	1,59

Таблица 4					
Топливо №	Содержание Al, мас.%	SiO_2 , мас.% сверх 100%	z , мас.%	K_2	
АСД-4	Alex				
1	-	15	-	14,6±0,2	0,89
	-	15	2	13,0±0,2	
	15	-	-	39,1±0,3	-
2	15	-	2	22,0±0,2	0,56

Повышение содержания каталитической добавки диоксида кремния от 2 до 5 мас.% не привело к улучшению рассмотренных характеристик горения (u_1 и z_1) по сравнению с топливами, содержащими 2 мас.% SiO_2 . Введение добавки диоксида кремния в количестве менее 1 мас.% практически не оказывает влияния на скорость горения и содержание твердых конденсированных веществ в продуктах сгорания.

Пример 2

Топлива № 3-6 на основе инертного горючего-связующего содержали 15,8 мас.% бутадиенового каучука, пластифицированного трансформаторным маслом, в соотношении 20/80 (СКДМ-80), 69,2 мас.% окислителя - перхлората аммония со среднемассовым размером частиц не более 50 мкм и 15 мас.% порошка алюминия (порошок АСД-4, порошок Alex или их смеси в разных соотношениях).

Технология получения этих составов и программа экспериментов были аналогичны предыдущему примеру реализации. Результаты исследования влияния эффективности добавки SiO_2 в количестве 2 мас.% на скорость горения приведены в табл.5.

Таблица 5					
Топливо, №	Содержание Al, мас.%	u_0 , мм/с	u_1 , мм/с	K_1	
АСД-4	Alex				
3	15	-	0,70	0,89	1,27
4	12	3	1,20	1,52	1,27
5	7,5	7,5	1,50	1,96	1,31
6	-	15	1,30	1,50	1,15

Из табл.5 следует, что введение SiO_2 приводит к увеличению скорости горения в 1.15÷1.27 раз в зависимости от дисперсности порошка алюминия в составе топлива. При этом также обнаружено более эффективное влияние диоксида кремния на топлива, содержащие более крупные частицы алюминия (АСД-4). Аналогичные результаты получены и по эффективности влияния SiO_2 на содержание твердых веществ в продуктах сгорания.

По результатам реализации способа видно, что получен положительный эффект как по повышению скорости горения исследованных систем, так и по снижению содержания твердых веществ в продуктах сгорания при введении в состав топлива (1÷2) мас.% SiO_2 . Предлагаемый способ не требует для своей реализации разработки нового оборудования и изменения технологического режима изготовления твердых топлив, включая технологию отверждения топливной массы и формования образцов, а также изменения основного компонентного состава топлива.

Источники информации

1. Энергетические конденсированные системы: Краткий энциклопедический словарь / Под ред. Б.П.Жукова. - М.: Янус-К, 2000. - 596 с.
2. Милехин Ю.М., Ларионов Б.И., Пардянов Н.И. и др. Технично-экономические исследования по разработке твердых топлив пониженной стоимости и повышенной экологической безопасности для маршевых двигательных установок и твердотопливных ускорителей ракетно-космических комплексов // Известия РАН. 2004, № 2 (39). - С.82-87.
3. Патент 7 С06D 5/06 2000121109/02 от 04.08.2000 г. Пельх Н.М., Ибрагимов Н.Г., Талалаев А.П., Хищенко Л.Л. Способ стабилизации горения твердого топлива. ГУП «НИИ ПМ» БИПМ, 2002, № 35. - С.259.
4. Горбенко Т.И. Закономерности горения высокоэнергетических гетерогенных систем, содержащих ультрадисперсный алюминий, в широком диапазоне давлений. / Дисс. ... к.ф.-м.н. - Томск. 2007.
5. Патент РФ № 2230052 от 10.06.2004 г., Аликин В.Н., Вальцифер В.А., Кузьмицкий Г.Э., Степанов А.Е., Хищенко Л.Л. Способ изготовления зарядов смесового твердого топлива.
6. Похил П.Ф., Беяев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. - М.: Наука, 1972. - 294 с.
7. P.Kofstad. High Temperature Oxidation of Metals. New York-London: Academ Press, 1966.
8. G.Conturier, E.V.Ivchenko. Study of Believing Process in the Al, Fe>Cu Nanopowders // Труды V Международной

конференции студентов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук", г.Томск. 20-23 мая, 2008. - С.153-156.

9. ТУ 48-5-226-87.

10. ТУ 1791-002-36280340-2005.

11. Трусов Б.Г. Астра-А Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах. - М.: МГТУ им. Н.Э.Баумана, 1991.

Формула изобретения

Способ получения металлизированного твердого топлива, включающий механическое перемешивание окислителя, в качестве которого используют перхлорат аммония с размером частиц не более 50 мкм или нитрат аммония с размером частиц (165÷315) мкм, горючего-связующего, в качестве которого используют бутадиеновый каучук, пластифицированный трансформаторным маслом, или полиуретановый каучук, пластифицированный нитроглицерином, и металлического горючего, в качестве которого используют порошки алюминия микронных размеров, или нанопорошки алюминия, или их смеси с различным соотношением содержания крупнодисперсной и мелкодисперсной фракций, дополнительно в состав топлива вводят порошок диоксида кремния со средним размером частиц не более 50 мкм в количестве (1÷2) мас.% сверх 100% топливной массы, причем порошок диоксида кремния вводят в топливную массу после полного перемешивания основных компонентов, полученную смесь дополнительно перемешивают в течение не менее 30 мин, затем вакуумируют в течение не менее 30 мин, полученную топливную массу формуют методом проходного прессования во фторопластовые сборки, полимеризуют при комнатной температуре в течение не менее 24 ч и бронируют по боковой поверхности раствором линолеума в ацетоне.