Введение

Пиротехнические составы, в особенности композиции содержащие связующие полимеры, неорганические окислители, тонкоизмельченные металлические порошки, регуляторы горения и другие компоненты, используются главным образом в процессе приготовления ракетных и реактивных топлив, дымовых и газовых шашек, осветительных средств. Данная курсовая работа посвящена изучению утилизации отходов ракетного топлива, в состав которого входит нитрат аммония.

1. Твердое ракетное топливо

Твердое ракетное топливо — твёрдое вещество или смесь отдельных веществ, способная гореть без доступа воздуха, выделяя при этом большое количество газообразного рабочего тела, нагретого до высокой температуры, используемого в твёрдотопливных ракетных двигателях для создания реактивной тяги.

Классы:

Двухосновные или гомогенные топлива

Эти топлива представляют собой твёрдые растворы, обычно нитроцеллюлозы, в нелетучем растворителе, обычно нитроглицерине. Формально можно рассматривать нитроцеллюлозу, как горючее, а нитроглицерин, как окислитель, но оба вещества содержат как горючие компоненты (углерод и водород), так и окислительные (кислород, связанный с азотом), однако в нитроцеллюлозе имеется недостаток кислорода, а в нитроглицерине — небольшой избыток. Достоинства таких топлив — хорошие механические, температурные и другие конструкционные свойства, высокая стабильность при хранении, отработанность и дешевизна, а также практически полное отсутствие в продуктах горения конденсированной фазы и вредных веществ. Недостатки — сравнительно невысокий удельный импульс.

Смесевые топлива

Исторически первым смесевым топливом был чёрный порох, однако сейчас он применяется в качестве твёрдого ракетного топлива только в фейерверочных, сигнальных и модельных ракетах. Современные смесевые топлива состоят обычно из перхлората аммония, выполняющего роль окислителя, алюминия (изредка магния) в форме мелкодисперсного сферического порошка, и органического полимера — связующего. Металл и полимер играют роль горючего, причём металл является основным источником энергии, а связующее — основным источником газообразных продуктов (рабочего тела), так как ввиду высокой температуры кипения оксид алюминия не может быть газом в ракетном двигателе и не может совершать работы при расширении в сопле. В последние десятилетия для повышения энергетических свойств твёрдых ракетных топлив, а также уменьшения вредного влияния на экологию, ведётся интенсивный поиск бесхлорных окислителей для ТРТ, но все предлагаемые вещества пока слишком дороги для крупномасштабного применения. Энергетика ТРТ для боевых баллистических ракет повышается добавкой октогена в ТРТ, это несколько ухудшает эксплуатационные свойства, но позволяет достичь требуемых характеристик при существенно меньшей стартовой массе ракеты. Другой эффективный бесхлорный окислитель, нашедший применение в ТРТ для баллистических ракет — динитрамид аммония (АДНА).

Процесс горения:

Стадия инертного прогрева;

Стадия разложения компонентов топлива;

Стадия химического взаимодействия газообразных окисл. горючих элементов. При этом взаимодействии выделяется большое количества тепла.

Факторы, влияющие на величину скорости горения:

Состав топлива

Влияние начальной температуры

Влияние давления в камере сгорания

Влияние технологических добавок

Влияние скорости газового потока, обдувающего горящую поверхность топлива

Наиболее распространённые виды топлива

В твердотопливных ускорителях для запуска ракет и/или ракетах ближнего боя (ПТУР, ПТРК), как правило, используются дешёвые порохи на основе твёрдого раствора нитроцеллюлозы в нитроглицерине.

В ракетах-носителях (к примеру: американских челноках), МБР и других требующих максимальной энергетики твердотопливных ракетах, как правило, применяются смесевые топлива.

2. Баллистические свойства твердых ракетных топлив, основанных на смесях перхлората аммония и нитрата аммония

Горение HA часто нестабильно: значение ПДД и другие параметры стабильности обычно значительно выше соответствующих параметров двухосновных и смесевых ТРТ. Такой характер горения объясняется появлением на горящих частицах НА жидкого слоя, состоящего из смеси расплавленного НА, воды, азотной кислоты, аммиака, оксидов азота и других менее значимых компонентов. Реакции в этом слое идут медленно при малом количестве выделяющегося тепла и относительно низкой характеристической температуре. Реакции во вторичном пламени отделены от границы жидкость/твердое вещество слоем довольно инертной жидкости и не участвуют активно в формировании процесса горения. В присутствии соответствующих добавок, чаще всего сажи, стабильность горения составов на основе HA значительно улучшается, величина ПДД уменьшается до атмосферного, а другие параметры стабильности принимают значения, близкие к аналогичным парамет-рам ТРТ.

Meтaллизированные рецептуры СТТ на основе нитрата аммония

До настоящего времени низкая эффективность горения металлических горючих компонентов создает непреодолимое препятствие к практическому использованию СТТ на основе НА. Результаты экспериментальных исследований составов с НА показывают, что для регулирования зависимости скорости горения от давления используются катализаторы [10, 13, 14], а для увеличения скорости горения в состав топлива вводятся энергетическое связующее [6, 15, 16] и металлическое горючее [17]. В целом процессы горения металлизированных топлив на основе НА еще не понятны в достаточной мере, чтобы можно было предложить полезные рекомендации для практического применения. Для решения названной выше проблемы политехнический институт г. Милана (Италия) начал совместные работы с Балтийским государственным техническим университетом (БГТУ, Россия) [18, 19].

Результаты измерений скорости горения показывают, что введение алюминия в рецептуру топлива приводит к увеличению его скорости горения, особенно при использовании ультрадисперсного алюминия. Сложный характер воздействия на скорость горения оказывает отношение крупной и мелкой фракции окислителя: минимальная скорость установлена при отношении, равном единице.

При горении ТРТ, как показал визуальный анализ, на поверхности горения образуется характерный слой с довольно определенной структурой, состоящей из углеродного каркаса, поры которого заполнены смесью «жидкий Al–AL2O3». Этот слой, названный каркасным (KC), играет решающую роль в управлении свойствами фронта горения и покрывает практически всю поверхность горения ТРТ. Толщина КС примерно 400 ÷500 мкм при давлении 6 МПа. Для топлив на основе НА, у которых температура воспламенения металлического порошка в поверхностном слое меньше, чем температура разложения углеродных элементов, воспламенение и горение металла происходит внутри углеродного каркаса.

Агломераты состоят из металла и его оксидов, причем оксиды занимают значительную их часть. Агломераты могут содержать газовые пузыри, а форма собранных агломератов близка к сферической. В составах с микрометрическим алюминием агломераты имеют вид темных частиц с размером около 1000 мкм с выступающими неровностями сферической формы; с увеличением содержания крупной фракции размер агломератов уменьшается. Структура этих агломератов является промежуточной между двумя ранее описанными конфигурациями [20]: более крупными «матричными» агломератами (мелкие и крупные частицы оксида объединены между собой каплями металла) и более мелкими «с нашлепкой оксида» (частица оксида находится на большой металлической капле). Таким образом, наблюдаемая структура поверхностного слоя представляет собой частицы оксида, вмещающие одну большую каплю металла, поверхность которой достигает границы агломерата; в этом слое можно также найти более мелкие частицы металла, капсулированные оксидом.

Для составов с нанометрическим алюминием агломераты представляют собой частицы белого цвета почти правильной сферической формы и состоят из оксидной оболочки, в которую внедрена сравнительно небольшая частица металла. Такие агломераты называются «полыми». Поэтому топлива на основе НА с наноалюминием как дешевые, экологически чистые могут использоваться в космических системах, поскольку в ракетных двигателях на таком топливе следует ожидать уменьшение/отсутствие образования шлаков в камере двигателя и уменьшение потерь удельного импульса.

Таблица 1− Испытанные рецептуры на основе НА с добавлением Al

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Обозначение | Окислитель, % | Алюминий, % | HTPB, % | Добавки |
| НА-1 | 68 НА | 15, чешуйки 50 мкм | 17 | – |
| НА-1a | 68 НА | 15, чешуйки 50 мкм | 17 | – |
| НА-2 | 68 НА | 15, шарики 30 мкм | 17 | – |
| НА-3 | 68 НА | 15, нано 0,1 мкм | 17 | – |
| НА-4 | 67 НА | 18, чешуйки 50 мкм | 15 | – |
| НА-5 | 67 НА | 15, чешуйки 50 мкм | 15 | 3 % Mg |
| НА-6 | 67 НА | 15, чешуйки 50 мкм | 15 | 3 % AD |
| НА-7 | 68 НА+ПХA | 18, чешуйки 50 мкм | 14 | – |

Все массовые фракции НА имеют бимодальное распределение (70 % крупной фракции и 30 % мелкой). Размеры частиц крупной фракции 250 ÷ 400 мкм, а мелкой 45 ÷ 70 мкм. Все массовые фракции Al мономодальны. В этой первой серии рецептур ТРТ полибутадиен с концевыми гидроксильными группами (НТРВ) использовался в качестве контрольного связующего. Были испытаны различные виды алюминиевого горючего (шарики, чешуйки) с различным размером частиц (микрометрические и нанометрические): микрометрические чешуйки со средним характеристическим размером 50 мкм; микрометрические шарики со средним диаметром 30 мкм; нанометрические частицы со средним размером 0,17 мкм. Для улучшения баллистических характеристик (уменьшение ПДД, увеличение скорости горения) были также испытаны химические добавки. Производство, подготовка и сжигание образцов осуществлялось в атмосфере азота.

Рисунок 1 – Зависимость устойчивой скорости горения рецептур ТРТ, содержащих бимодальный НА, от давления: AN-5, AN-7, AN-6, AN-4, AN-2, AN-1

На рисунке 1 представлены значения устойчивой скорости горения нескольких рецептур ТРТ, содержащих бимодальный HA (70 % крупной фракции и 30 % мелкой); для сравнения приведены результаты испытания ТРТ НА-7 (системы с двойным окислителем НА + ПХА). Из рисунка 1 видно, что все составы на основе НА имеют меньшую скорость горения и больший ПДД, но также и меньшее значение экспоненты в зависимости скорости горения от давления, чем состав, основанный на двойном окислителе (НА + ПХА). Среди составов на основе НА два состава с добавками (НА-5 с 3 % Mg и НА-6 с 3 % AD) имеют наиболее близкие баллистические характеристики. Большее содержание металлического порошка в рецептуре увеличивает скорость горения (сравните НА-4 с НА-1, хотя эти рецептуры очень мало отличаются), при этом у состава со сферическим алюминием (НА-2) скорость горения наименьшая. Результаты, полученные на составах с разными связующими (полиэтиленгликоль и полипропиленгликоль), сохраняют общую тенденцию в отношении влияния металлического компонента. При изготовлении состава НА-1a, содержащего более мелкий порошок НА (70 % крупной фракции в диапазоне 70÷250 мкм и 30 % мелкой фракции в диапазоне 0÷45 мкм), возникли технологические проблемы. Топливо НА-3, содержащее наноалюминий, показало особенный характер горения (большой твердый остаток Al2O3, напоминающий по форме исходный образец, во всем исследуемом диапазоне давлений 1 ÷70 бар).

На рисунке 2, а показана структура каркасного слоя состава НА-1, а рисунок 2, б подтверждает наличие расплавленного слоя, сопровождающего дефлаграцию НА состава НА-2. Другие детали горения составов на основе НА показаны на рисунке 3, а (состав НА-2) и рисунке 3, б (состав НА-3). Твердые остатки продуктов сгорания также подтверждают физическую картину, предложенную БГТУ: собранные агломераты представляют собой необычно крупные частицы (до 1000 мкм), часто полой конфигурации, как показано на микроразрезанных собранных частицах (состав НА-1) (рисунок 4). Аналогичная морфология наблюдается для состава НА-2, но не для НА-3. Обнаружено несколько газообразных пор, иногда очень маленьких, иногда распространяющихся по всей частице. В частицах накоплено большое количество оксида алюминия и довольно малое количество алюминия.

Системы двойного окислителя НА + ПХА

Удельный импульс и плотность HA меньше по сравнению с широко используемым ПХА, поэтому он не совсем пригоден для ракетных двигателей космических ракетоносителей. Однако предложенная система двойного окислителя позволяет найти компромисс между двумя этими компонентами. Таким образом, долгосрочные цели данной работы состоят в улучшении общего понимания свойств горения ТРТ, основанного на системе двойного окислителя НА + ПХА и включающего в себя металлический компонент, а также в нахождении наиболее пригодных рецептур ТРТ, дешевых и экологически безопасных, для исследования космоса. В качестве эталона на данном этапе исследований взяты характеристики твердотопливных ускорителей системы Ariane-5.

В целом увеличение содержания твердой фракции повышает плотность ТРТ (НА-4, НА-5, НА-6); кроме того, также повышает плотность ТРТ использование окислителя (НА-P) или металлического горючего (НА-3) с большим содержанием мелкой фракции. Более низкие результаты получены на составах с микрометрическим Al (НА-1 и НА-2) ввиду плохих механических свойств соответствующих мешек. Напротив, значительно лучший результат был получен с системой двойного окислителя НА + ПХА – плотность 1,66 г/см3 . Плотность топлива, используемого в ускорителях Ariane-5, равна 1,76 г/см3 , т.е. больше плотности состава с двойным окислителем на 5,5 %.

Замена части ПXA на HA означает и некоторую потерю удельного импульса по сравнению с Ariane-5, НА + ПХА на 2 % (чистый НА на 5 %). Таким же образом уменьшается и номинальная температура пламени: на 24 % для чистого НА и на 12 % для НА + ПХА. Но при замене части ПXA на НА значительно уменьшается загрязнение окружающей среды, так как на 58 % уменьшается образование НСl.

Обширные испытания системы с двойным окислителем (HA + ПXA) показывают, что два окислителя удачно сочетаются в рецептуре ТРТ, проявляя лучшие свои качества: ПХА обеспечивает высокую скорость горения и низкое значение ПДД, а НА снижает стоимость топлива и загрязнение окружающей среды. Плохие характеристики остатков горения ТРТ с НА в значительной степени нивелируются присутствием ПХА в рецептуре топлива. Для смесевых ТРТ с НА, основанных как на чистом НА [21], так и на системе двойного окислителя НА + ПХА [22], была успешно применена классическая теория гранулированного диффузионного пламени [23] с соответствующими изменениями [24]. Эта теория первоначально была разработана Summerfield′ом для СТТ на основе ПXA и может использоваться для оптимизации состава топлива. Таким образом, система двойного окислителя НА + ПХА имеет такие же характеристики, как одиночный окислитель. Немного уменьшается номинальный удельный импульс и плотность, но значительно уменьшается и загрязнение окружающей среды HCl. Эта общая тенденция сохраняется при использовании в качестве связующих топлива полиэтилен- и полипропиленгликоля.

Фазостабилизированный нитрат аммония

Хотя смешение с ПХА резко улучшает довольно ограниченные баллистические свойства НА, сам этот окислитель, как таковой, не может использоваться в качестве компонента ТРТ из-за своих физико-химических характеристик. В частности, несколько фазовых переходов при температуре окружающей среды и значительная гигроскопичность делают кристаллический порошок НА непригодным для использования в ТРТ. Это хорошо известная проблема привлекает внимание химиков уже длительное время. Существует несколько вариантов ее решения, включая использование специфических добавок, способных стабилизировать фазовые переходы НА в температурном диапазоне эксплуатации РДТТ и одновременно ограничивающих гигроскопичность НА [26]. Эта часть исследования была проведена в сотрудничестве с Южно-Российским государственным техническим университетом, в результате чего получено несколько вариантов фазостабилизированного нитрата аммония (ФСНА).

3. Аммония перхлорат из отходов твердого ракетного топлива

Пиротехнические составы, в особенности композиции содержащие связующие полимеры, неорганические окислители, тонкоизмельченные металлические порошки, регуляторы горения и другие компоненты, используются главным образом в процессе приготовления ракетных и реактивных топлив, дымовых и газовых шашек, осветительных средств.

Наиболее распространенный метод уничтожения таких составов, срок действия которых истек, или их излишков, заключается в сжигании в открытых шахтах. Этот метод относительно безопасен, но его недостаток заключается в сильном атмосферном загрязнении и полном уничтожении топлив, содержащих ценные химические и конструкционные компоненты.

Метод позволяет исключить атмосферные загрязнения и потери ценных компонентов при сжигании составов в шахтах. Этот метод позволяет выделять окислители, металлические порошки топлива и металлические конструкционные компоненты и не требует предварительного извлечения составов из металлических оболочек, в которых они находятся, и дополнительных энергетических затрат на их измельчение. В общих чертах процесс состоит из следующих стадий'

а) разрушения структурной основы связующего полимера путем обработки пиротехнического состава химическими реагентами, обеспечивающими набухание и деполимеризацию, неактивными по отношению к неорганическим окислителям и металлическим составляющим топлива; б) отделение неорганического окислителя и металлических составляющих от разрушенной полимерной основы; в) взаимодействие неорганического окислителя и металлических составляющих после стадии б с неводными растворителями или с жидкостью имеющей плотность, среднюю между значениями плотности неорганического окислителя и металла, при этом жидкость инертна к каждому из компонентов; г) разделение смеси, полученной после стадии в.

Ниже приводится конкретный пример такого процесса. Высокоактивное топливо с содержанием твердых веществ 88 %, содержащее в качестве связующего компонента полибутадиен с концевыми гидроксильными группами, отвержденный изо-форондиизоцианатом, обрабатывается хлористым алюминием и тетрагидрофураном в количестве 1—15%. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч или выдерживают длительный период, обычно 18—40 ч при комнатной температуре. После растворения связующего агента оставшаяся смесь фильтруется, промывается свежим тетрагидрофураном и высушивается.

Выделение смеси алюминиевых компонентов и перхлората аммония происходит количественно. Обработка смеси водой приводит к образованию раствора перхлората аммония, который отделяется от нерастворившегося алюминия и подвергается перекристаллизации. Порошкообразный алюминий получается в виде, пригодном для повторного использования.

Литература

1. Kondrikov B.N., Annikov V.E., DeLuca L.T. Combustion of Ammonium Nitrate-Based Compositions: I. Mixtures of Ammonium Nitrate with Catalysts and High Explosives: Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 30 June − 3 July, 1998, Germany. − P. 163.

2. Kondrikov B.N., Annikov V.E., Egorshev V.Yu. et al.Combustion of Ammonium Nitrate-Based Compositions: II. Metal-Containing and Water-Impregnated Compounds// Journal of Propulsion and Power.− 1999. − V. 15. − №. 6. − P. 763−771.

3. Kondrikov B.N., Peila S., Tadi, V., DeLuca, L.T. AN/Mg/AD Ignition by CC>2 Laser Radiation: in 5-ISICP: Combustion of Energetic Materials, K.K. Kuo and L.T. DeLuca, editors, Begell House, New York, USA, 2002. − P. 263 −273.

4. DeLuca L.T., Galfetti L., Severini F. et al. Low-Cost and Green Solid Propellants for Space Propulsion: International Conference on «Green Solid Propellants for Space Propulsion» organized by the European Space Agency (ESA), Sardinia, Italy, 7−8 Jun 04.

5. Taylor J., Sillito G. The Use of Ammonium Nitrate as a Solid Fuel to Provide Gas for Propulsive Purposes: 3rd Symposium (International) on Combustion, 1949. − P. 572 − 579.

6. Kubota N., Katoh K., Nakashita G. Combustion Mechanism of GAP/AN Propellants: 22nd International ICT Conference, Karlsruhe, Germany, 1991.− P. 42.

7. Klager К., Zimmerman G.A., Steady Burning Rate and Affecting Factors: Experimental Results// AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics.− 1992. −V.143. − Chapter 3. −P.59−109.

8. Beckstead M.W. A Model for Ammonium Nitrate Composite Propellant Combustion: In 26th JANNAF Combustion Meeting, Pasadena, CA, USA CPIA. − 1989. −V. 4. −№.529. − P. 213−230.

9. Kubota N. Survey of Rocket Propellants and Their Combustion Characteristics// AIAA Progress in Aeronautics and Astronautics.− 1984. −V. 90. − Chapter 1. − P. 21.

10. Korting P.A. et al.Combustion Characteristics of Low Flame Temperature, Chlorine-free Composite Solid Propellants// Journal of Propulsion and Power. −1990.−V. 6. − № 3.− P. 250−255.

11. Andreev K.K., Glaskova, A.P. A Comment to the Theory of Permissible Explosives// Proc. Acad. Sci. USSR (Doklady).− 1952.− V. 86. − P. 801−805.

12. Glaskova A.P. Effect des Catalyseurs Sur la Deflagration du Nitrate d′Ammonium et de ses Melanges// Explosifs. − 1967.−№.1.− P. 5 −13.

13. Carvalheira P., Campos J., Gadiot G.M. et al. Burning Rate Modifiers for AN/HTPB-IPDI Composite Solid Propellants for Gas Generators: Proceedings of the 26th International Annual Conference ofICT, 1995.

14. Carvalheira P., Gadiot, G.M.H.J.L., and DeKlerk W.P.C. Mechanism of Catalytic Effects on PSAN/HTPB Composite Solid Propellants Burning Rates: Proceedings of the 25th International Annual Conference ofICT, 1994.

15. Menke К., Maub J.B., Brehler K.P. Characteristic Features of AN-GAP Propellants: AGARD Environmental Aspects of Rocket and Gun Propulsion, AalesundNorway, September 1994.

16. Zhao X.B., Hou L.F., Zang, X.P. Thermal Decomposition and Combustion of GAP/AN/Nitrate Ester Propellants: in «Solid propellant chemistry, combustion and motor interior ballistics»// AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics. − 2000.−V. 185. − P. 413 −424.

17. Brewster M.Q., Sheridan T.A., Ishihara A. Ammonium Nitrate-Magnesium Propellant Combustion and Heat Transfer Mechanisms// Journal of Propulsion and Power. −1992.−V. 8.− №. 4.− P. 760 − 769.

18. Galeotta M. Metal Agglomeration and Combustion Mechanism of Ammonium Nitrate Based Rocket Propellants: Master′s Thesis in Aerospace Engineering, SP Lab, Dipartimento di Energetica, Politecnico di Milano, Milan, Italy, 2003.