

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 09.03.2016 - действует
Пошлина: учтена за 6 год с 22.07.2015 по 21.07.2016(21), (22) Заявка: **2010130760/05, 21.07.2010**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.07.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **21.07.2010**(43) Дата публикации заявки: **27.01.2012**(45) Опубликовано: [10.02.2013](#)(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 6805760 B1, 19.10.2004. RU 2008148783 A,**
20.06.2010. RU 2363691 C1, 10.08.2009. WO
2010/061127 A2, 03.06.2010. US 4655859 A, 07.04.1987.
US 3779826 A, 18.12.1973.

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Архипов Владимир Афанасьевич (RU),
Савельева Лилия Алексеевна (RU),
Горбенко Татьяна Ивановна (RU),
Беспалов Иван Сергеевич (RU),
Певченко Борис Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования Томский государственный
университет (ТГУ) (RU)(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСЕВОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ
ГОРЮЧИМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области разработки смесевых металлизированных твердых топлив. Изобретение заключается в добавлении к смеси окислителя, органического горючего-связующего и технологических добавок в качестве металлического горючего бидисперсной смеси порошка алюминия микронных размеров и нанопорошка алюминия в соотношении 40/60 мас.% в количестве 10-25 мас.%. Изобретение обеспечивает улучшение характеристик горения топлива без существенного изменения его рецептурного состава. Полученный эффект, подтвержденный экспериментально при сжигании образцов топлива при атмосферном давлении, заключается в повышении скорости горения топлива, полноты сгорания алюминия, снижении содержания конденсированных частиц в продуктах сгорания. 2 з.п. ф-лы, 5 табл.

Изобретение относится к области получения высокоэнергетических металлизированных твердых топлив и может быть использовано при разработке смесевых твердых топлив для широкого класса ракетных двигателей.

Современные композиции смесевых металлизированных твердых ракетных топлив содержат три основных компонента - полимерное горючее-связующее, окислитель и порошок алюминия в качестве металлического горючего [1]. В традиционных композициях твердых топлив для повышения адиабатической температуры горения и, следовательно, основной энергетической характеристики - удельного импульса тяги используются порошки алюминия промышленных марок АСД-1, АСД-4, АСД-6 и т.д. с размером частиц (1÷25) мкм [2].

Известно, что замена порошков алюминия марок АСД микронных размеров на нанопорошок алюминия марки ALEX со средним размером частиц ~0.1 мкм [3] в состав твердых топлив приводит к повышению энергетических характеристик топлива за счет увеличения полноты сгорания частиц алюминия и увеличению скорости горения в (1.3÷1.6) раз [4, 5].

Однако получение смесевых твердых топлив, содержащих в качестве металлического горючего нанодисперсный алюминий, технологически затруднено из-за существенного изменения реологии топливной массы [6]. Кроме того, себестоимость получения нанопорошков ALEX методом взрыва проволоочек значительно выше, чем для получения промышленных порошков микронных размеров марок АСД.

Наиболее близким по техническому решению к заявляемому способу является получение твердотопливной композиции на основе нитрата аммония, в состав которой вводится смесь порошков алюминия марок АСД-1 и ALEX в соотношении 1:1 при общем содержании алюминия в топливе 15 мас.% [7].

Снижение содержания нанопорошка алюминия ALEX в металлическом горючем в два раза способствует улучшению реологических характеристик топливной массы и снижению себестоимости топливной композиции [8]. К недостаткам прототипа относится невысокий уровень удельного импульса тяги, что ограничивает области его применения в ракетных двигателях.

Техническим результатом изобретения является разработка способа получения смесевое твердого топлива с металлическим горючим с высоким уровнем скорости горения, меньшим содержанием конденсированных продуктов сгорания при относительно невысокой себестоимости топливной композиции.

Технический результат достигается тем, что разработан способ получения смесевое твердого топлива с металлическим горючим путем механического перемешивания окислителя, горючего-связующего, металлического горючего и технологических добавок. В качестве металлического горючего используют бидисперсную смесь порошка алюминия микронных размеров и нанопорошка алюминия в соотношении 40/60 мас.%, которую перемешивают до осредненного состояния не менее тридцати минут и вводят в количестве (10÷25) мас.% в полностью перемешанную смесь окислителя, горючего-связующего и технологических добавок, полученную топливную массу дополнительно перемешивают в течение не менее 30 минут, а затем вакуумируют в течение не менее 30 минут.

В качестве окислителя используют перхлорат аммония, или нитрат аммония, или смешанный окислитель, включающий нитрат аммония и нитрамин, а в качестве горючего-связующего используют каучуки, пластифицированные трансформаторным маслом или нитросодержащими соединениями.

Полученный положительный эффект улучшения характеристик горения смесевое твердого топлива с бидисперсным порошком алюминия объясняется тем, что нанодисперсная составляющая смеси (порошок ALEX) обладает повышенной химической активностью по сравнению с порошками марок АСД [9]. Нанодисперсный алюминий вступает в реакцию окисления при более низких температурах и характеризуется высокой полнотой сгорания, что приводит к выделению дополнительного тепла в ведущей зоне горения. Все это способствует интенсификации процесса горения частиц алюминия микронных размеров, входящих в состав бидисперсной смеси.

Пример реализации способа

Реализацию способа проводили на образцах, изготовленных перемешиванием исходных компонентов в смесителе типа "Бэкон" с последующим формованием топливной массы в виде цилиндрических образцов диаметром 10 мм и высотой 35 мм и полимеризацией топливной массы при комнатной температуре в течение 24 часов. В качестве металлического горючего использовали бидисперсную смесь микронных и нанодисперсных порошков алюминия при следующем соотношении компонентов, мас.%:

Алюминий марок АСД 40
Нанодисперсный алюминий 60,

которую предварительно перемешивали до усредненного состояния не менее 30 мин и вносили в полностью перемешанную топливную массу в количестве (10÷25) мас.% с последующим перемешиванием топливной массы в течение не менее 30 мин и вакуумированием в течение не менее 30 мин.

В ходе экспериментов определяли скорость горения образцов при атмосферном давлении, содержание конденсированных веществ и содержание металлического алюминия в продуктах сгорания.

1. Скорость горения образцов при атмосферном давлении.

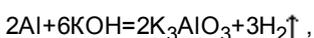
Образцы бронировали по боковой поверхности раствором линолеума в ацетоне. Влияние бронировки на содержание твердых веществ в продуктах сгорания оценивали независимым способом. Скорость горения определяли по формуле: $u=h/t$ где u - скорость горения образца, мм/с, t - время горения образца, h - высота образца, мм.

2. Содержание конденсированных веществ в продуктах сгорания.

Сжигание образцов проводили на текстолитовой площадке, снабженной кварцевым устройством для отбора конденсированных веществ, образующихся при горении. При атмосферном давлении (90÷95) мас.% конденсированных веществ в продуктах сгорания остается на месте сгоревшего образца. Оценку содержания конденсированных веществ в продуктах сгорания проводили по формуле: $z=(P_{пр}/P_{исх})100\%$, мас.%, где z - содержание конденсированных веществ в продуктах сгорания, мас.%, $P_{исх}$ - масса исходного образца без бронировки, г, $P_{пр}$ - масса конденсированных продуктов сгорания, г.

3. Содержание металлического алюминия в конденсированных продуктах сгорания.

Недогорание введенного в топливо алюминия определяли с помощью волюмометрического метода по выделившемуся объему водорода при действии на пробу 5% раствора гидроксида калия [10]. Расчет содержания алюминия в навеске конденсированных продуктов сгорания оценивали исходя из реакции



по которой 10 мг чистого металла выделяют 12.5 мл водорода.

Измерение объема выделенного водорода проводили с помощью газовой бюретки. Согласно [10] погрешность

$$C = \frac{V_1 \cdot V_2}{100}$$

измерений оценивали по формуле: $C = \frac{V_1 \cdot V_2}{100}$, %, где C - относительная погрешность измерений, V_1 - цена одного деления газовой бюретки, мл, V_2 - объем бюретки, мл. Для используемой газовой бюретки погрешность измерений составляла 0.01%.

Содержание алюминия в конденсированных продуктах сгорания оценивали следующим образом.

- Рассчитывали содержание исходного алюминия пробе конденсированных продуктов сгорания образца, учитывая химическую реакцию

$$P_{Al} = \frac{10 \cdot V}{12.5}, \text{ мг}$$

где P_{Al} - содержание алюминия в пробе конденсированных продуктов сгорания, мг;

V - объем водорода, выделившегося в результате обработки пробы, мл.

- Оценивали содержание P_{Al} по отношению к пробе конденсированных продуктов сгорания

$$B = \frac{m_{Al}}{m_{пр}} \cdot 100\%$$

где B - масса алюминия в продуктах сгорания, то есть недогорание, мас.%;

m_{Al} - масса исходного алюминия в пробе, мг;

$m_{пр}$ - масса навески твердых продуктов сгорания, проба, мг.

В ходе экспериментов варьировали общее содержание металлического горючего в топливе от 10 до 25 мас.% при сохранении соотношения фракций АСД/ALEX как 2/3 и природу органического горючего-связующего (активные горючие-связующие с коэффициентом избытка окислителя (0.4÷0.6) и инертные горючие-связующие типа БК и СКДМ).

Полученные экспериментальные данные приведены в таблицах 1-4. Анализ приведенных данных показывает, что использование предлагаемого способа приводит к повышению скорости горения смесевых твердых топлив до уровня систем, содержащих только нанодисперсный алюминий марки ALEX. Одновременно существенно снижается содержание конденсированных веществ в продуктах сгорания и повышается полнота сгорания алюминия. Отметим, что полнота сгорания алюминия в системах, содержащих смесь порошков алюминия марок АСД и ALEX в

соотношении 2/3, практически равна полноте сгорания порошка ALEX. Полученные закономерности наблюдаются и для систем, содержащих 10 мас.% металлического горючего (таблица 5).

Таблица 1			
Характеристики топлив на основе смешанного окислителя (нитрат аммония-нитрамин) и активного горючего-связующего, содержащих 16 мас.% алюминия при $\alpha = 0.545$			
АСД/ALEX, мас.%	u, мм/с	z, мас.%	B, мас.%
100/0	1.10±0.04	2.80±0.02	18.5
90/10	1.20±0.04	-	-
80/20	1.40±0.04	2.31±0.03	15.5
60/40	1.39±0.04	2.05±0.03	14.1
50/50	1.39±0.03	1.92±0.03	12.2
45/55	1.39±0.04	-	-
41/59	1.59±0.04	0.73±0.02	5.1
40/60	1.60±0.04	0.74±0.02	5.2
38/62	1.60±0.04	0.74±0.02	5.2
36/64	1.69±0.04	-	-
35/65	1.60±0.04	0.75±0.02	5.3
20/80	1.60±0.04	-	-
10/90	1.62±0.04	-	-
0/100	1.65±0.04	0.28±0.02	4.1

Таблица 2			
Характеристики топлив на основе активного горючего-связующего, содержащих 20 мас.% алюминия при $\alpha = 0.545$			
АСД/ALEX, мас.%	u, мм/с	z, мас.%	B, мас.%
100/0	1.01±0.06	3.90±0.02	20.5
60/40	1.21±0.07	2.80±0.02	15.4
50/50	1.66±0.07	2.20±0.02	12.2
40/60	1.78±0.05	1.30±0.02	5.5
15/85	1.78±0.05	1.20±0.05	5.3
0/100	1.82±0.05	0.90±0.02	4.9

Таблица 3			
Характеристики топлив на основе нитрата аммония и активного горючего-связующего, содержащих 15 мас.% алюминия при $\alpha = 0.50$			
АСД/ALEX, мас.%	u, мм/с	z, мас.%	B, мас.%

100/0	0.32±0.02	18.6±0.1	15.2
50/50	0.38±0.02	16.0±0.1	10.1
40/60	0.56±0.02	12.3±0.1	5.8
0/100	0.58±0.02	12.0±0.1	5.0

Таблица 4			
Характеристики топлив на основе перхлората аммония и инертного горючего-связующего, содержащих 25 мас.% алюминия при $\alpha = 0.50$			
АСД/ALEX, мас.%	u, мм/с	z, мас.%	5, мас.%
100/0	0.43±0.02	22.1±0.2	18.0
50/50	0.56±0.02	20.8±0.2	12.3
40/60	0.68±0.02	17.5±0.2	7.0
0/100	0.70±0.02	17.3±0.2	7.3

Таблица 5			
Характеристики топлив на основе перхлората аммония и инертного горючего-связующего, содержащих 10 мас.% алюминия при $\alpha = 0.50$			
АСД/ALEX, мас.%	u, мм/с	z, мас.%	B, мас.%
100/0	Не горит	-	-
40/60	0.23±0.02	15.0±0.1	5.5
0/100	0.25±0.02	14.5±0.1	5.0

Таким образом, предлагаемый способ получения смесового твердого топлива с металлическим горючим позволяет разрабатывать топливные композиции, содержащие различные окислители и горючие-связующие. Данные композиции не уступают по уровню скорости горения композициям, содержащим только нанодисперсный алюминий при прочих равных условиях. Снижение содержания ALEX в бидисперсном металлическом горючем улучшает реологические характеристики топливной массы, что позволяет реализовать предлагаемый способ без изменения технологического цикла и оборудования для получения смесевых твердых топлив, а также существенно снизить себестоимость изготовления смесевых металлизированных твердых топлив.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энергетические конденсированные системы: Краткий энциклопедический словарь / Под ред. Б.П.Жукова. - М.: Янус-К, 2000.
2. Порошок алюминиевый высокодисперсный АСД-1, АСД-4, АСД-6: Технические условия 48-5-226-87. ООО "СУАЛ-ПМ", г.Шелехов, 1987.
3. Архипов В.А., Бондарчук С.С., Коротких А.Г., Лернер М.И. Технология получения и дисперсные характеристики нанопорошков алюминия // Горный журнал - Цветные металлы (Специальный выпуск). 2006, № 4. - С.58-64.
4. Архипов В.А., Попок В.Н., Попок Н.И., Савельева Л.А. Горение металлизированных топливных композиций на основе нитрата аммония // V Международная школа-семинар "Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем". Санкт-Петербург, 2006. - С.10-13.
5. ДеЛука Л.Т., Галфетти Л., Северини Ф. и др. Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием //

Физика горения и взрыва. 2005. Т.41, № 6. - С.80-94.

6. Попенко Е.М., Громов А.А., Шамина Ю.Ю. и др. Влияние добавок сверхтонких порошков алюминия на реологические свойства и скорость горения энергетических конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 2007. Т.43, № 1. - С.54-59.

7. Архипов В.А., Ворожцов А.Б., Певченко Б.В. и др. Твердотопливная композиция на основе нитрата аммония. Патент РФ на изобретение № 2363691 по заявке № 2007141120 с приоритетом от 06.11.2007.

8. Милехин Ю.М., Ларионов Б.И., Пардянов Н.Н. и др. Техничко-экономические исследования по разработке твердых ракетных 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.

9. Ген М.Я., Фролов Ю.В., Сторожев В.Б. О горении субдисперсного алюминия // Физика горения и взрыва. 1978. Т.14, № 5. - С.153-155.

10. Корешков А.П. Основы аналитической химии. Количественный анализ. - М.: Химия, 1976.

Формула изобретения

1. Способ получения смесового твердого топлива с металлическим горючим, включающий механическое перемешивание окислителя, горючего-связующего, металлического горючего и технологических добавок, отличающийся тем, что в качестве металлического горючего используют бидисперсную смесь порошка алюминия микронных размеров и нанопорошка алюминия в соотношении 40/60 мас.%, которую перемешивают до осредненного состояния и вводят в количестве 10-25 мас.% в полностью перемешанную смесь окислителя, горючего-связующего и технологических добавок, полученную топливную массу дополнительно перемешивают в течение не менее 30 мин, а затем вакуумируют в течение не менее 30 мин.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве окислителя используют перхлорат аммония или нитрат аммония или смешанный окислитель, включающий нитрат аммония и нитрамин.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве горючего-связующего используют каучуки, пластифицированные трансформаторным маслом или нитросодержащими соединениями.