

---



---

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ  
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**


---



---

УДК 541.11:547.235.5

## ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА РАКЕТНОГО ТОПЛИВА БЕЗ МЕТАЛЛА С МАКСИМАЛЬНО ДОСТИЖИМОЙ ВЕЛИЧИНОЙ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА ОТ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЯ

© 2021 г. Е. М. Дорофеенко<sup>1</sup>, Д. Б. Лемперт<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: lempert@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 09.10.2019;

после доработки 02.11.2019;

принята в печать 20.11.2019

Изучено влияние величины энтальпии образования, содержания водорода и коэффициента насыщенности кислородом ( $\alpha$ ) органического окислителя твердых ракетных топлив на оптимальную величину  $\alpha$  связующего, обеспечивающую максимальные величины удельного импульса в композициях без металла на базе конкретного окислителя. Найдена количественная зависимость максимально достижимого удельного импульса бинарных составов топлив, содержащих высокоэнтальпийный органический окислитель и связующее, от энтальпии образования окислителя, содержания в нем водорода и величины  $\alpha$ .

*Ключевые слова:* смесевое твердое ракетное топливо (СТРТ), окислитель, связующее, удельный импульс.

DOI: 10.31857/S0207401X21030043

### ВВЕДЕНИЕ

Первые несколько десятков лет развитие химии твердых ракетных топлив было направлено на создание окислителей с высоким содержанием кислорода, чтобы за счет последнего обеспечить тепловыделение при окислении углеводородного связующего до  $\text{CO}_2$  и воды и металла до оксида. Такими окислителями были нитрат аммония (НА), перхлорат аммония (ПХА) и аммониевая соль динитрамина (АДНА) [1]. Поскольку все они имели невысокие величины энтальпии образования ( $\Delta H_f^\circ$ ) (в ряду НА – ПХА – АДНА  $\Delta H_f^\circ$  растет от  $-1080$  до  $-270$  ккал/кг), резкое увеличение удельного импульса ( $I_{sp}$ ) достигали введением в состав топлива металлов (особенно Be, Al, V) [2].

Уже к концу XX столетия стало понятно, что энергетический потенциал таких окислителей ограничен и следует развить иной принцип создания топлив – переход к высокоэнтальпийным окислителям (с  $\Delta H_f^\circ$  вплоть до 4000 кДж/кг) [3]. Эти окислители практически не нуждаются в металле, так как много тепловой энергии выделяется при горении индивидуального соединения именно за счет высокого значения  $\Delta H_f^\circ$ . Кроме того, отсутствие конденсированной фазы в про-

дуктах сгорания топлив на таких окислителях исключает потери удельного импульса ( $I_{sp}$ ) за счет двухфазности продуктов сгорания, тем более что в продуктах сгорания металлизированных топлив существенно ниже количество рабочего тела, т.е. газов, расширение которых по мере прохождения из камеры сгорания к срезу сопла и обеспечивает ракетную тягу. Например, составы с 20% алюминия дают ~37% конденсированного оксида алюминия в продуктах сгорания и только 63% газов.

В течение последних 30 лет заметно увеличилось число работ по созданию и изучению свойств высокоэнтальпийных соединений. Большим успехом стало получение гексанитрогексаазаизовюрцитана ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ ; CL-20;  $\Delta H_f^\circ = 861.3$  кДж · кг<sup>-1</sup>;  $\rho = 2.04$  г · см<sup>-3</sup>;  $\alpha = 0.8$ ) [4], множества производных азотсодержащих гетероциклов – фурананов и фуроксанов [5–13], триазинов, тетразолов [14], пиразолов [15–17] и других подобных структур с замещением всех или некоторой части атомов водорода на фрагменты-окислители (например, группы  $-\text{NO}_2$ ,  $>\text{NNO}_2$  и др.). Окислители этого типа отличаются от традиционных (НА, ПХА, даже АДНА) тем, что: их величины  $\Delta H_f^\circ$  весьма высоки (вплоть до 4000 кДж/кг), в них существенно ниже содержание водорода (нередко его вообще нет), намного ниже коэффициент насыщенности окисли-

телем  $\alpha$  ( $\alpha = (2O + NaI)/(4C + H)$ ) и высока массовая доля азота. Поэтому оптимальная компоновка рецептуры ракетного топлива на основе таких окислителей значительно отличается от той, что применяли при разработке топлив на базе НА, ПХА, АДНА. В работе [18] описана зависимость удельного импульса не содержащих металлов энергетических композиций на основе высокоэнтальпийных органических окислителей от элементного состава и величины  $\Delta H_f^\circ$  окислителя, от природы и объемного содержания смесового связующего. Было показано, что при заданном значении объемного содержания связующего можно увеличить удельный импульс композиций, содержащих окислители с коэффициентом насыщенности кислородом ( $\alpha = O/(2C + 0.5H)$ ) от 0.6 до 1.3 путем нахождения оптимального массового соотношения углеводородной и активной составляющих в связующем. При росте величины  $\alpha$  окислителя требуется все в большей степени обогащать связующее углеводородной составляющей. Основное внимание уделялось зависимости оптимального содержания связующего при использовании окислителей с небольшим разбросом в величине  $\Delta H_f^\circ$  (от 2300 до 2700 кДж/кг), не содержащих в своем составе водорода.

В настоящей работе изучены зависимости оптимального содержания связующего от величины  $\Delta H_f^\circ$  основного компонента и параметров, характеризующих его элементный состав, т.е. не только от величины  $\alpha$ , но и от массового содержания в нем водорода.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассмотрены в качестве окислителей СТРТ 12 модельных структур:

а)  $C_2N_8O_{3.2}$ ;  $C_2HN_8O_{3.6}$ ;  $C_2H_2N_8O_4$ ;  $C_2H_{2.5}N_8O_{4.2}$  (с величинами  $\alpha$  равными 0.8);

б)  $C_2N_8O_4$ ;  $C_2HN_8O_{4.5}$ ;  $C_2H_2N_8O_5$ ;  $C_2H_{2.5}N_8O_{5.25}$  (с величинами  $\alpha$  равными 1.0);

в)  $C_2N_8O_{4.8}$ ;  $C_2HN_8O_{5.4}$ ;  $C_2H_2N_8O_6$ ;  $C_2H_{2.5}N_8O_{6.3}$  (с величинами  $\alpha$  равными 1.2).

В каждом из перечисленных рядов увеличивается массовая доля водорода, но величина  $\alpha$  фиксирована. Каждой из 12 модельных структур задавали по пять величин  $\Delta H_f^\circ$  (0; 1; 2; 3 и 4 МДж/кг), т.е. всего рассматривали 60 модельных соединений в качестве основного наполнителя СТРТ. Таким образом, исследовали наполнители с величиной  $\Delta H_f^\circ$  от 0 до 4 МДж/кг, атомным соотношением Н/С от 0 до 1.25 и величиной  $\alpha$  от 0.8 до 1.2. Как и в работе [18], в качестве компонентов связующего принимали смесь углеводородного (УС) и активного (АС) связующих (УС имеет условную

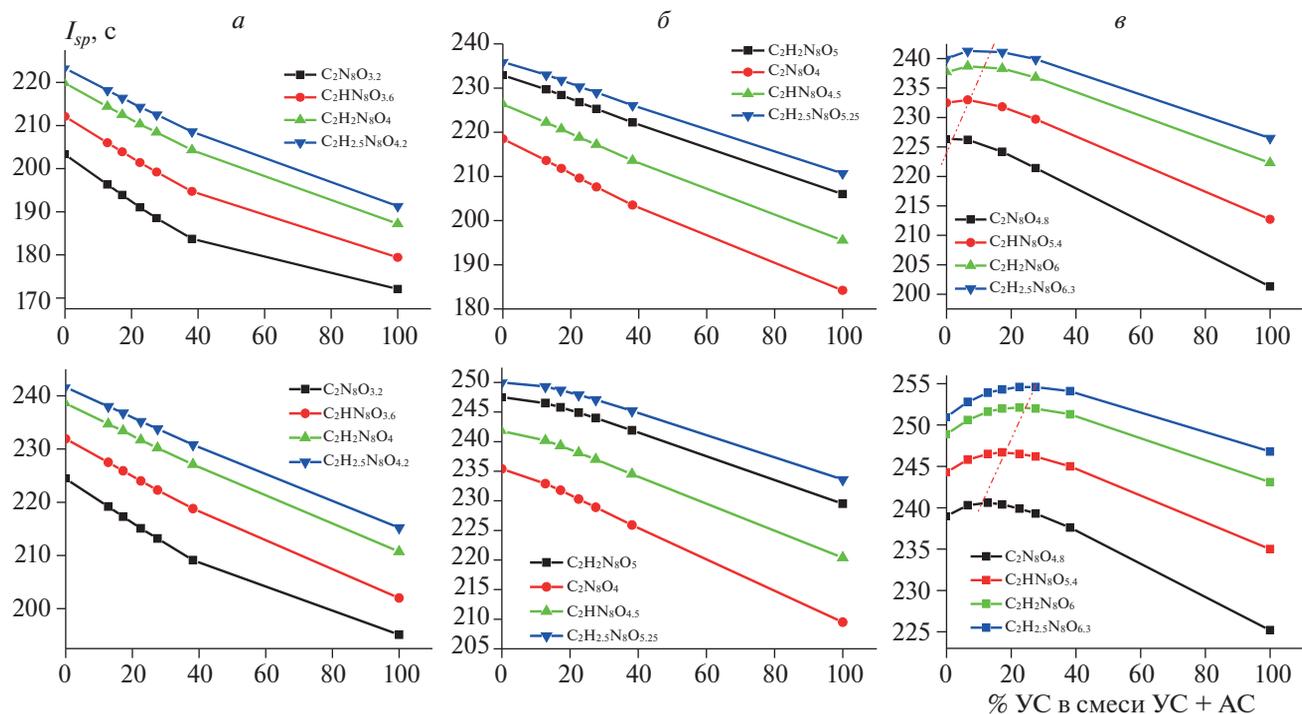
формулу на 1 кг  $C_{72.15}H_{119.21}O_{0.68}$  ( $\Delta H_f^\circ = -393$  кДж/кг;  $\rho = 0.92$  г/см<sup>3</sup>); АС —  $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$  [19] ( $\Delta H_f^\circ = -757$  кДж/кг;  $\rho = 1.49$  г/см<sup>3</sup>).

Варьировали соотношение УС/АС в составе связующего при общем содержании последнего в композиции 19 об.%, принимая плотность наполнителя 1.85 г/см<sup>3</sup>. С помощью стандартной программы расчета термодинамических равновесий ТЕРРА [20] рассчитывали величины удельного импульса  $I_{sp}$  и температуры горения  $T_c$  композиций, задавая давления в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены расчетные величины  $I_{sp}$  в зависимости от характеристик основного наполнителя (его можно называть и окислителем даже в том случае, когда его величина  $\alpha < 1$ ) и доли УС в смесовом связующем. Очевидно, что с ростом  $\Delta H_f^\circ$   $I_{sp}$  любой композиции растет, но обращает на себя внимание тот факт, что с ростом  $\Delta H_f^\circ$  максимально достижимая величина  $I_{sp}$  для состава с окислителем заданного элементного состава обеспечивается при все более высоком содержании УС в смесовом связующем. С другой стороны, из рис. 1 и 2 видно, что при постоянных значениях  $\Delta H_f^\circ$  оптимальное содержание УС в смесовом связующем смещается в сторону роста и при повышении коэффициента  $\alpha$  окислителя, что было отмечено и в работе [1]. В настоящей работе изучено влияние количества водорода в окислителе при постоянных значениях  $\Delta H_f^\circ$  и  $\alpha$  (каждый из рис. 1.1–1.12 отдельно), и зависимость оптимального содержания УС в смесовом связующем от величины  $\Delta H_f^\circ$  окислителя при одинаковом элементном составе последнего.

Очевидно, что рост доли водорода от 0 до 2.5% при этих условиях существенно повышает величину удельного импульса  $I_{sp}$  (примерно на 15–23 с), поскольку водород гораздо более энергоемкий материал, чем углерод. Из рисунков видно, что с ростом доли водорода в окислителе оптимальное содержание УС в смесовом связующем смещается в сторону роста. Это говорит о том, что при росте доли водорода в окислителе при сохранении величины  $\alpha$  окислителя, т.е. за счет определенного увеличения соотношения Н/С, максимально достижимая величина  $I_{sp}$  наблюдается при большем значении  $\alpha$  всей композиции, хотя это увеличение небольшое, например, при  $\Delta H_f^\circ = 3000$  кДж/кг оптимальная композиция  $C_2N_8O_4$  соответствует величине  $\alpha = 0.913$ , тогда как для композиции  $C_2H_2N_8O_5 - \alpha = 0.920$ .



**Рис. 1.** Изменение удельного импульса  $I_{sp}$  состава связующее (смесь УС с АС) при его объемном содержании 19%, а остальное — органический окислитель с величиной энтальпии  $\Delta H_f^\circ$ , равной 0 (верхний ряд) и 1 МДж/кг (нижний ряд) в зависимости от величины  $\alpha = 0.8$  (а), 1.0 (б) и 1.2 (в) при разном содержании водорода в окислителе.

Большой набор расчетных данных по величинам  $I_{sp}$  позволяет связать оптимальное содержание УС в составе связующего для обеспечения максимально достижимого  $I_{sp}$  при использовании окислителя с заданными величинами  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\alpha$  и содержания водорода.

В первом приближении была рассмотрена линейная зависимость  $[UC_{\text{опт}}] = k_1 + k_2\Delta H_f^\circ + k_3\alpha + k_4[H]$ , где  $[UC_{\text{опт}}]$  — оптимальное содержание УС в связующем, при котором обеспечивается максимальная величина  $I_{sp}$ , %;  $\Delta H_f^\circ$  — МДж/кг;  $[H]$  — содержание водорода в окислителе — в мас.%. Однако среди всех 60 “оптимальных” рецептур, представленных на рис. 1, есть большое количество таких, где оптимум по величине  $I_{sp}$  достигается при нулевом содержании одного из компонентов связующего и увеличение какой-нибудь из характеристик, например,  $\Delta H_f^\circ$  основного компонента, не меняет ситуацию с оптимальным составом связующего. Для таких систем априори нельзя применять линейную зависимость, поэтому указанной процедуре подвергали только те данные, для которых оптимальное содержание каждого из компонентов ненулевое: их — почти половина (27 из 60). В результате получена эмпирическая формула:

$$[UC_{\text{опт}}] = -191.6 + 21.2\Delta H_f^\circ + 151.1\alpha + 13.5[H]. \quad (I)$$

Средняя величина отклонений по величине УС, найденных по результатам анализа данных из рис. 1 и вычисленных по уравнению (I), достаточно мала и составляет 3 абс.вес.%. Каждые 0.5 МДж/кг в величине энтальпии  $\Delta H_f^\circ$  повышают оптимальное содержание УС в сумме (УС + АС) на 10.6 абс.вес.%, каждые 0.1 в величине  $\alpha$  увеличивают УС<sub>опт</sub> на 15.1 абс.вес.%, каждый 1% содержания водорода в окислителе — на 13.5 абс.вес.%

Интересно отметить, что величина максимально достигаемого удельного импульса  $I_{sp(\text{max})}$  хорошо описывается формулой, несколько похожей на формулу (I), но, в отличие от нее — с дополнительным квадратичным членом по  $\Delta H_f^\circ$ . Для максимального значения удельного импульса  $I_{sp}$  состава АС + УС + СННО-окислитель:

$$I_{sp(\text{max})} = 198.3 + 13.42\Delta H_f^\circ - 0.101\Delta H_f^{\circ 2} + 24.54\alpha + 11.76[H], \quad (II)$$

где  $I_{sp(\text{max})}$  есть величина удельного импульса состава без металла при оптимальном содержании УС в связующем.

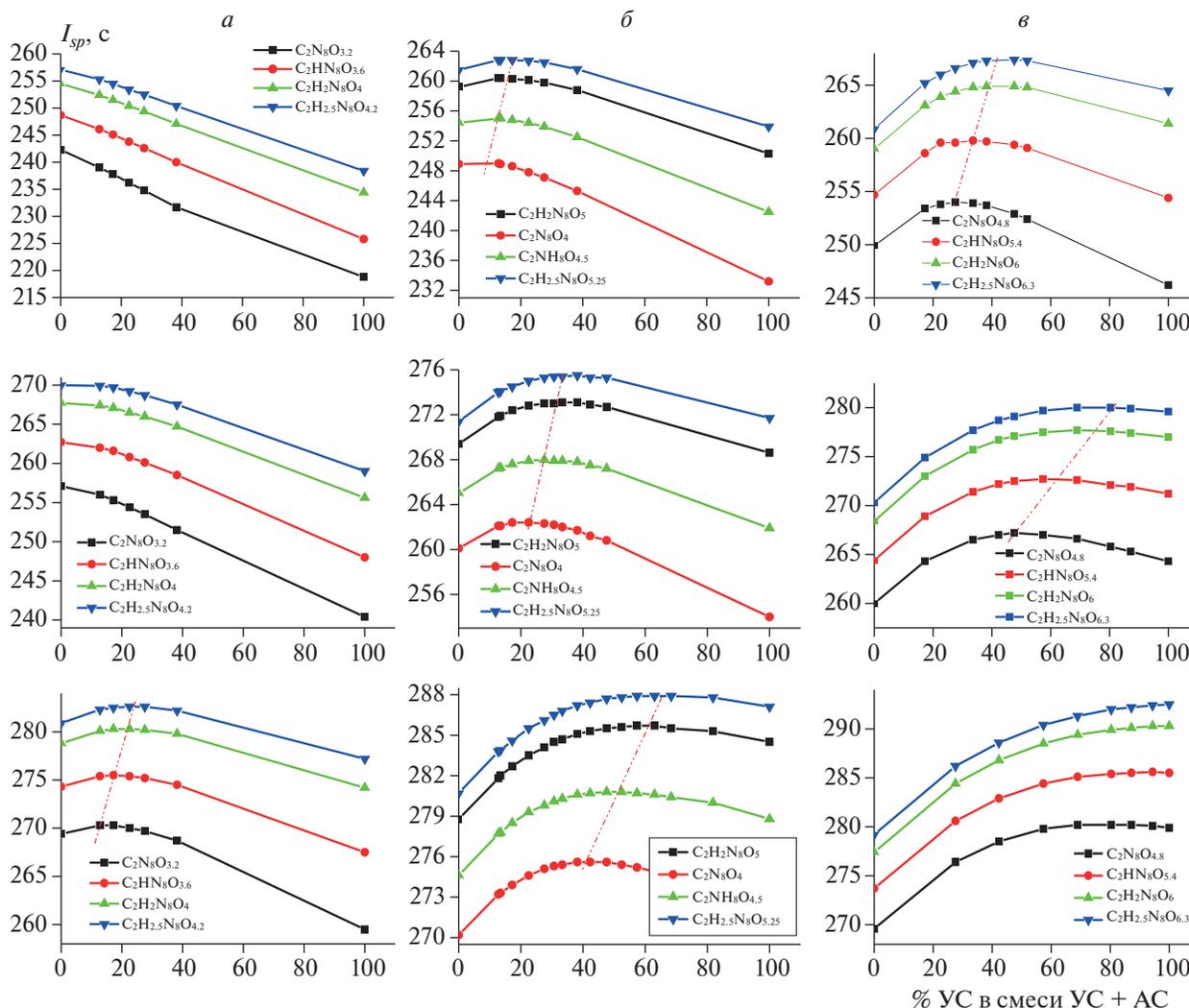


Рис. 2. Изменение удельного импульса  $I_{sp}$  состава связующее (смесь УС с АС) при его объемном содержании 19%, а остальное – органический окислитель с величиной энтальпии  $\Delta H_f^\circ$ , равной 2.0 (верхний ряд), 3.0 (средний ряд) и 4.0 МДж/кг (нижний ряд) в зависимости от величины  $\alpha = 0.8$  (а), 1.0 (б) и 1.2 (в) при разном содержании водорода в окислителе.

Средняя величина отклонений по величине  $I_{sp(max)}$ , найденных по результатам анализа данных из рис. 1 и вычисленных по уравнению (II), весьма мала и составляет 0.21 с. Надо отметить, что и более простая формула:

$$I_{sp(max)} = 198.7 + 12.9\Delta H_f^\circ + 24.7\alpha + 11.7[H] \quad (III)$$

тоже дает неплохой результат (для рассматриваемых окислителей средняя величина отклонений по величинам  $I_{sp(max)}$  равна 0.25 с). Величина удельного импульса любой композиции с заданным элементарным составом и высокой положительной энтальпией  $\Delta H_f^\circ$  пропорциональна не  $\Delta H_f^\circ$ , а разности  $k_1\Delta H_f^\circ - k_2\Delta H_f^{\circ 2}$  (это специально проверено нами), поскольку повышение энтальпий  $\Delta H_f^\circ$  также непропорционально повышает

температуру горения  $T_c$ , и чем выше начальная величина  $\Delta H_f^\circ$ , тем ее прирост на фиксированную величину  $d\Delta H_f^\circ$  ведет к меньшему приросту величин  $T_c$  и удельного импульса. Каждые 0.5 МДж/кг в  $\Delta H_f^\circ$  (при  $\Delta H_f^\circ$  от 2 до 3 МДж/кг) повышают максимум  $I_{sp}$  на ~6.5 с, каждые 0.1 в величине  $\alpha$  увеличивают максимум  $I_{sp}$  на ~2.45 с; каждый 1 абс.вес.% содержания водорода в окислителе – на ~1.2 с.

Следует иметь в виду, что эмпирические формулы (I) и (II) получены по результатам анализа расчетных данных систем на основе соединений с  $\Delta H_f^\circ$  от 1 до 4 МДж/кг, с величинами  $\alpha$  от 0.8 до 1.2 и содержанием водорода не выше 1.12 мас.%. Следовательно, их нельзя применять к объектам, соответствующие параметры которых выходят за

указанные пределы. Например, для АДНА ( $\Delta H_f^\circ = -1.13$  МДж/кг;  $\alpha = 2.0$ ;  $H = 3.25$  мас.%) применение формулы (I) дает результат 130% УС (при реальных 64%), а формулы (III) дает значение  $I_{sp}$  в 271 с (при реальных 251 с). Заметим, что формулу (II), где есть слагаемое с квадратом величины  $\Delta H_f^\circ$ , принципиально нельзя использовать при приближении  $\Delta H_f^\circ$  от высоких положительных величин до нуля и тем более при отрицательных значениях  $\Delta H_f^\circ$  (меняется физический смысл функции  $F = a\Delta H_f^\circ - b\Delta H_f^{\circ 2}$  при  $b > 0$  и  $\Delta H_f^\circ < 0$ ), которая во всем диапазоне величин  $\Delta H_f^\circ$  должна иметь  $\delta I_{sp}/\delta \Delta H_f^\circ$  положительные, а  $\delta^2 I_{sp}/(\delta \Delta H_f^\circ)^2$  – отрицательные значения.

Следует специально отметить, что в настоящей работе проводилась оптимизация состава смешанного связующего путем создания смесей на базе связующего из конкретных углеводородного и активного компонентов. Очевидно, что если исходить из других базовых компонентов связующего, то коэффициенты в формулах (I) и (II) изменятся (их несложно найти для любой заранее заданной пары компонентов связующего, существенно отличающихся друг от друга величиной  $\alpha$ ), но принципиальная суть останется той же.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что при повышении энтальпии образования  $\Delta H_f^\circ$  окислителя, содержания в нем водорода и величины  $\alpha$  более оптимальны связующие с меньшим содержанием кислорода.

2. Найденны количественные зависимости оптимального состава связующего в СТРТ без металла, содержащего органические высокоэнтальпийные окислители.

3. Найдена количественная зависимость максимально достижимого удельного импульса составов, содержащих органические высокоэнтальпийные окислители, от величины  $\Delta H_f^\circ$  окислителя, содержания в нем водорода и величины  $\alpha$ .

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме 0089-2019-0005 “Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения” при финансовой поддержке программой Президиума

РАН “Перспективные физико-химические технологии специального назначения”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукьянов О.А., Тартаковский В.А. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 2. С. 5.
2. Сарнер С. Химия ракетных топлив. 1969. М.: Мир.
3. Комаров В.Ф., Шандаков В.А. // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. № 2. С. 30.
4. Simpson R.L. // Propellants Explos. Pyrotech. 1997. V. 22. P. 249.
5. An L., Yu Q., Sun C. // Asian J. Chem. 2013. V. 25. P. 8991.
6. Wei H., Zhang J., He C., Shreeve J.M. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 8607.
7. Yu Q., Wang Z., Wu B., Yang H. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 8156.
8. Zhang J., Shreeve J.M. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 12887.
9. Степанов А.И., Санников В.С., Дашко Д.В., Росляков А.Г., Астрат'ев А.А., Степанова Е.В. // Химия гетероцикл. соединений. 2015. Т. 4. № 51. С. 350.
10. Wu X., Chu Y., Zheng C., Wang T., Lei W. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2015. V. 51. № 8. P. 760.
11. Sheremetev A.B., Korolev V.L., Potemkin A.A., Aleksandrova N.S., Palysaeva N.V. et al. // Asian J. Org. Chem. 2016. V. 5. P. 1388.
12. Синдицкий В.П., Хоанг Ч.Х., Шереметев А.Б. // Горение и взрыв. 2017. Т. 10. № 4. P. 71.
13. Stepanov A.I., Dashko D.V., Astrat'ev A.A. // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2012. V. 9. № 4. P. 329.
14. Гудкова И.Ю., Косилко В.П., Лемперт Д.Б. // Физика горения и взрыва. 2019. № 1. С. 37.
15. Ostrovskii V.A., Pevzner M.S., Kofman T.P., Shcherbinin M.B., Zelinskii I.V. // Targets in Heterocyclic Systems. Chemistry and Properties / Eds. Attanasi O.A., Spinelli D. Rome: Ital. Soc. Chem., 1999. V. 3. P. 467.
16. Ostrovskii V.A., Koldobskii G.I., Trifonov R.E. Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. Oxford: Elsevier, 2008. V. 6. P. 257.
17. Далингер И.Л., Корманов А.В., Вацадзе И.А., Серуш-кина О.В., Шкинева Т.К., Супоницкий К.Ю., Пивкина А.Н., Шереметев А.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 2016. Т. 52. № 12. С. 1025.
18. Дорофеенко Е.М., Согласнова С.И., Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б. // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 6. С. 78.
19. Lempert D.B., Nepochiporenko G.N., Manelis G.B. // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2006. V. 3. № 4. P. 73.
20. Trusov B.G. // Proc. XIV Intern. Symp. on Chemical Thermodynamics. St.-Petersburg, 2002. P. 483.