

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (60)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2017

УДК 536.46+662.76

*К. КАМУНУР^{1,2}, Ж. М. ЖАНДОСОВ^{1,2}, Р. Г. АБДУЛКАРИМОВА^{1,2},
КЕЙШИ ХОРИ³, З. А. МАНСУРОВ^{1,2}*

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,

²Институт проблем горения, Алматы, Республика Казахстан,

³Японское агентство аэрокосмических исследований, Сагамихара, Япония.

E-mail: kamunur.k@mail.ru

ВЛИЯНИЕ TiO₂ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ ГАЗОГЕНЕРАТОРОВ НА ОСНОВЕ НА/MgAl

Аннотация. Композиционные газогенераторы на основе нитрата аммония (НА) имеют ряд недостатков: низкая скорость горения, медленное воспламенение, низкая энергетичность и гикроскопичность. Каталитическое горение способствует улучшению характеристик горения газогенераторов на основе НА. Нами изучено влияние каталитического горения на характеристики горения композиционных газогенераторов на основе нитрата аммония с добавлением TiO₂. Установлено, что TiO₂ при низком давлении улучшает возможность воспламенения и повышает скорость горения газогенераторов. Использование в качестве горючего механического сплава MgAl (50/50) способствует воспламенению газогенераторов при низкой температуре. Образцы сжигали в специальной камере высокого давления при 1, 3 и 5 МПа в среде азота, скорость горения определяли высокоскоростной видеокамерой с помощью видеозаписей.

Ключевые слова: газогенераторы на основе НА/MgAl, каталитическое горение, скорость горения, камера сгорания высокого давления, высокоскоростная видеокамера.

Введение. Композиционные газогенераторы – это гетерогенная фаза, состоящая из синтетической и пластической связующей матрицы, металлов и топлива – металлического сплава, кристаллического окислителя, каталитической смеси и т.д. Они применяются в космических аппаратах, тактических и стратегических ракетах и других технических отраслях в качестве топлива двигателя. В составе композиционных газогенераторов перхлорат аммония (ПА) используется в качестве окислителя, гидроксил полибутадиен (ГОПБ) в качестве горючего и связующего. Газогенераторы на основе ПА/ ГОПБ хорошо горят и имеют хорошие механические свойства. Газогенераторы на основе АП/ ГОПБ имеют и недостатки: в продуктах горения имеются HCl, хлороводород и ионы хлорноватой кислоты, которые приводят к загрязнению окружающей среды [1-3].

В последние годы композиционные газогенераторы на основе нитрата аммония (НА) применяются чаще, по сравнению с газогенераторами на основе ПА, но газогенераторы на основе нитрата аммония имеют недостатки, такие как низкая скорость горения, медленное воспламенение, низкая энергетичность и высокая гикроскопичность. Несмотря на эти недостатки, они широко применялись: они не выделяют хлорные соединения, безопаснее, чем ПА, и стабильно горят [4].

В работах [5-9] показано, что добавка оксидов переходных металлов в состав газогенераторов повышает характеристики горения.

Для того чтобы улучшать характеристики горения газогенераторов на основе нитрата аммония, целесообразно использовать механический сплав MgAl (50/50). Известно, что температура воспламенения и плавления MgAl низкая по сравнению с чистыми металлами [10]. В работах [11-13] показано, что это свойство сплава MgAl способствует воспламенению газогенераторов на основе нитрата аммония при низкой температуре. Но некоторые оксиды металлов недостаточно влияют на процесс горения механического сплава MgAl (50/50) в составе композита [14].

В настоящей работе изучено влияние каталитического горения на характеристики горения газогенераторов на основе НА/MgAl с добавлением TiO_2 . Определена скорость горения газогенераторов на основе НА/MgAl и сделаны многочисленные эксперименты по определению характеристик горения.

Экспериментальная часть

Материалы и виды газогенераторов. Механообработку (5 мин) порошка нитрата аммония (чистота 99%) проводили в планетарной мельнице. Нитрат аммония используется в качестве окислителя в конденсированной смеси с диаметром 212 μ m. В качестве горючего использовали механический сплав MgAl (50/50) его диаметр составляет 50 μ m. Диаметр частиц TiO_2 315 μ m, он выполняет роль катализатора. В качестве связующего использовали парафин.

Соотношение компонентов газогенератора НА/MgAl: 70%/30%. TiO_2 был добавлен в состав в количестве 5 %. При приготовлении газогенератора влажность лаборатории при 293 К была ниже 40 %. Газогенераторы сушили в сушильной печи в течение 30 мин.

Диаметр образцов газогенератора составляет 6 мм, а высота 10 мм. Горение проводили в камере сгорания высокого давления под давлением азота. Горение инициировалось с верхней части образца с помощью никромовой проволоки. Каждый газогенератор сжигали при давлении в диапазоне 1–5 МПа. Запись процесса горения газогенераторов велась с использованием высокоскоростной видеокамеры. Записанные видео были использованы для определения скорости горения.

Для каждого газогенератора эксперимент проводили по 3 раза при различных давлениях азота и после этого определяли скорость горения. Если 1/3 часть цилиндрического образца газогенератора не воспламенялась или не горит, тогда скорость горения не определяют.

Схема установки приведена на рисунке 1.

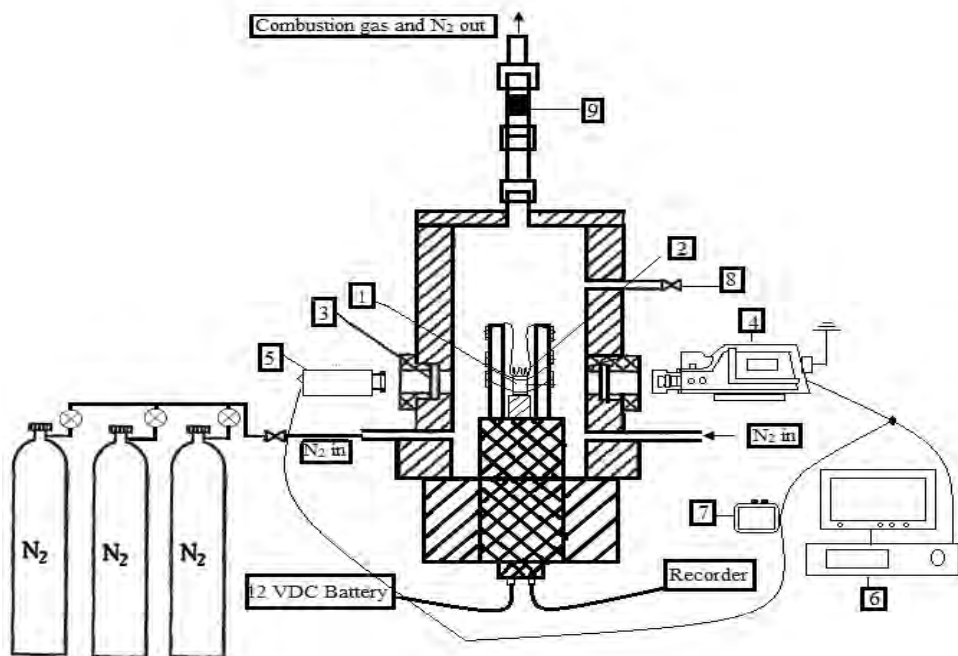


Рисунок 1 – Схема камеры горения под давлением:

- 1 – образец; 2 – нихромовая проволока; 3 – окно; 4 – высокоскоростная видеокамера;
5 – камера; 6 – ПК; 7 – экран монитора; 8 – система контроля давления; 9 – фильтр

Результаты и их обсуждение

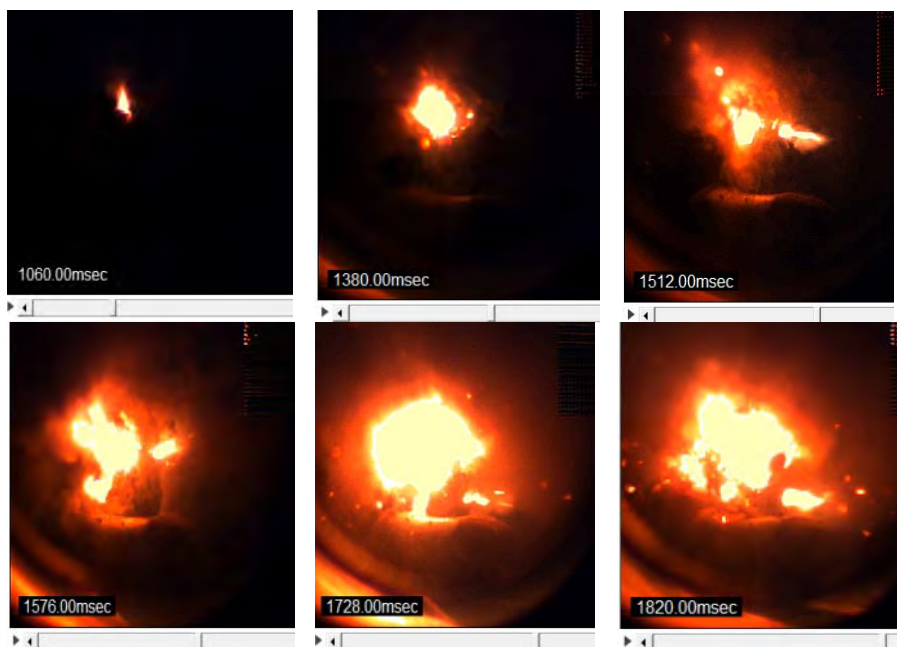
Определяли скорость горения газогенераторов на основе HA/MgAl/TiO_2 в камере сгорания высокого давления при давлениях 1, 3 и 5 МПа. Конденсированную смесь с диаметром 6 мм, высотой 10 мм прессовали при 20 МПа. Приготовленные образцы газогенератора сжигали в камере сгорания высокого давления под давлением азота, горение инициировалось спиралью при помощи электрического тока, запись механизма горения велась с использованием высокоскоростной камеры. Записанные видео были использованы для определения скорости горения.

На рисунке 2 приведен процесс горения газогенератора HA-70\%/MgAl-30\% в камере горения под давлением 3 и 5 МПа.

Из кинограммы на рисунке 2 видно, что скорость горения газогенератора на основе HA/MgAl линейно возрастает при повышении давления в камере. При этом генератор газа на основе HA/MgAl не воспламеняется при давлении 1 МПа, потому что такие свойства нитрата аммония как: медленное воспламенение, низкая энергетичность, высокая гигроскопичность препятствуют воспламенению. Для устранения отмеченных недостатков в состав газогенератора добавляли оксид титана и изучали процесс горения состава на основе нитрата аммония и влияние оксида титана на механизм горения конденсированных систем.



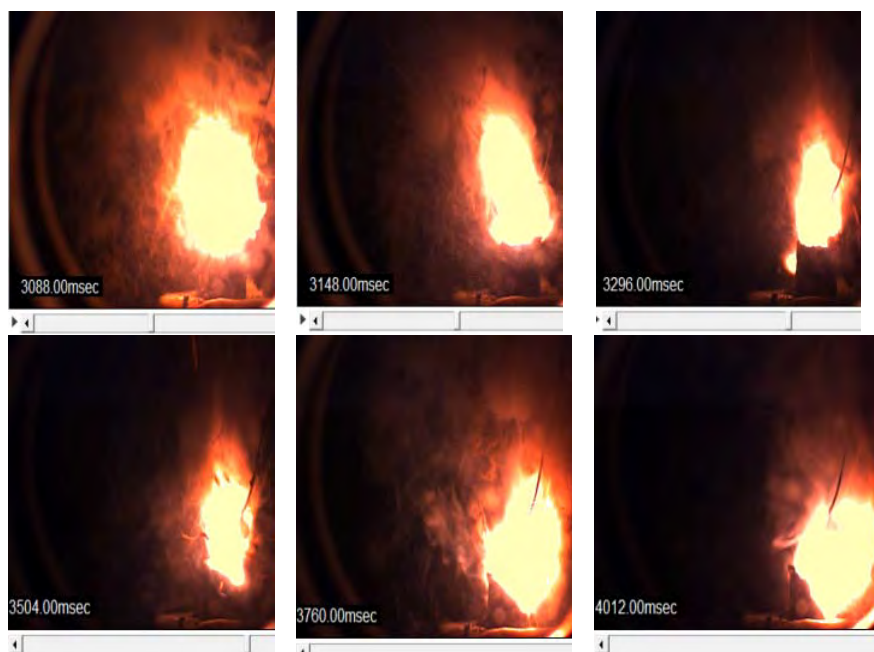
(AN/MgAl, 3MPa, время горения – 824 мсек, h = 8,58 мм)



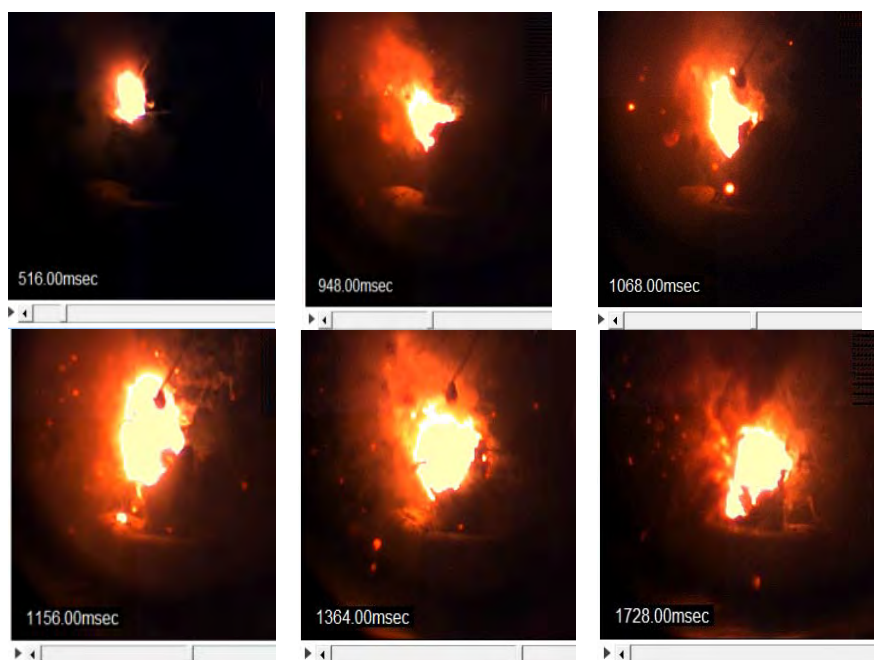
(AN/MgAl, 5MPa, время горения – 664 мс, h = 9,86 мм)

Рисунок 2 – Кинограмма горения газогенераторов на основе НА/MgAl в камере горения под давлением 3М и 5МПа

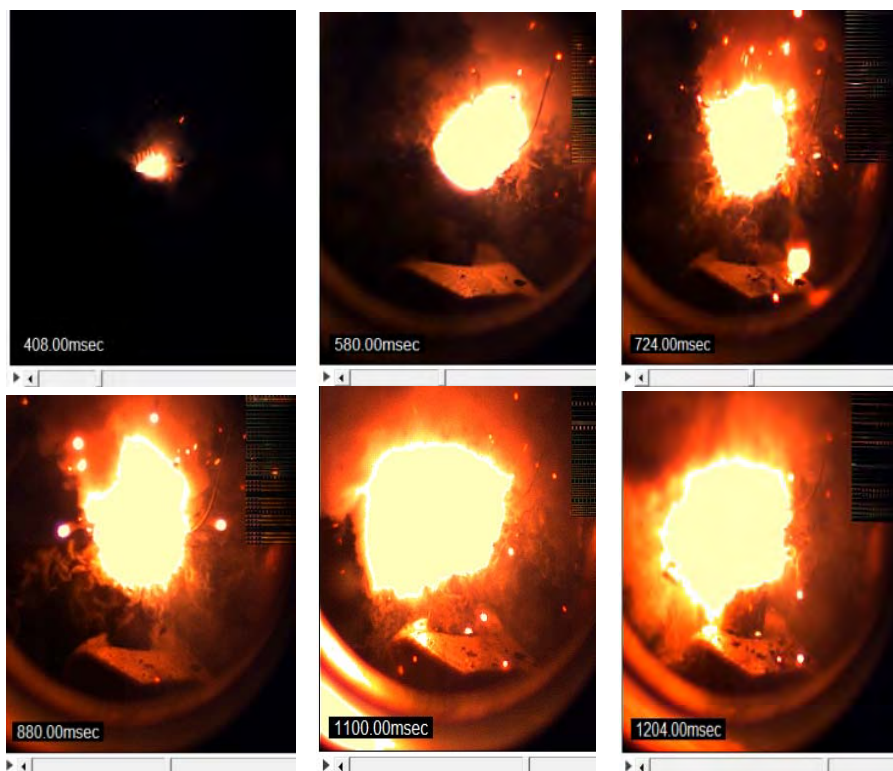
На рисунке 3 приведено прохождение горения азогенератора на основе НА-70%/MgAl-30%/TiO₂-5% под давлением азота при давлениях 1, 3 и 5МПа.



(HA + MgAl + TiO₂, 1MPa, время горения – 924 мс, h = 7,29 мм)



(HA + MgAl + TiO₂, 3MPa, время горения – 856 мс, h = 10,27 мм)



($\text{HA} + \text{MgAl} + \text{TiO}_2$, 5МПа, время горения – 796мс, $h = 11,26$ мм)

Рисунок 3 – Кинограмма горения газогенераторов на основе HA/MgAl/TiO_2 в камере горения под давлением 1, 3 и 5 МПа

Как видно из рисунка 3, при добавлении TiO_2 в газогенератор на основе HA/MgAl с повышением давления снижается продолжительность горения вследствие повышения скорости горения. Добавление TiO_2 в газогенератор способствует воспламенению газогенератора при низком давлении, так как воспламенение газогенератора прошло при 1МПа. Отсюда можно сделать вывод, что время горения снижается по сравнению системой HA/MgAl и воспламенение проходит при низком давлении.

Кроме того, что газогенераторы горят с высокой скоростью, при добавлении TiO_2 сгорание проходит полностью.

Таким образом, добавка в систему TiO_2 способствует улучшению всех параметров процесса горения.

На рисунке 4 показаны скорости горения газогенераторов, приготовленных на основе HA/MgAl и HA/MgAl/TiO_2 в среде азота. Добавление составов TiO_2 в систему оказывает существенное влияние на скорость горения и воспламенение при низких давлениях.

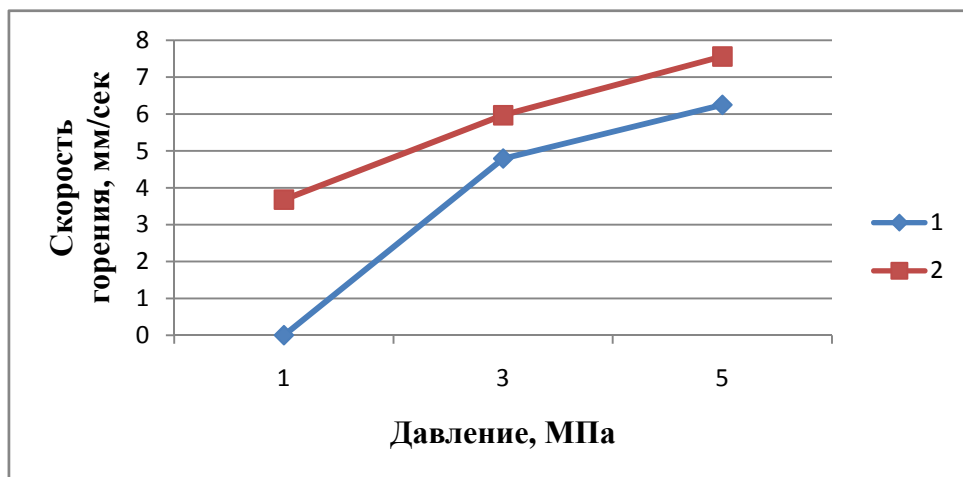


Рисунок 3 – Зависимость скорости горения от давления азота:
1 – НА-70%/MgAl-30%; 2 – НА-70%/MgAl-30%/ TiO₂-5% (without)

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что эти газогенераторы горят стабильно и имеют экзотермическую способность с выделением большого количества энергии [4].

По сравнению с чистыми металлами применение металлических сплавов в качестве горючего позволило использовать такие их свойства как высокая экзотермичность, низкая температура воспламенения, низкая степень окисления, низкая плотность. Применение механического сплава MgAl (50/50) в качестве горючего в газогенераторах на основе нитрата аммония считается перспективным.

Заключение. Показано, что в камере горения под давлением азота, равном 1, 3 и 5 МПа, добавление в газогенератор на основе НА/MgAl оксида титана TiO₂ позволило газогенератору воспламениться при низком давлении, а также привело к линейному возрастанию скорости горения при увеличении давления азота до 7,7 мм/с. Добавление TiO₂ в состав газогенератора на основе НА/MgAl проявило глубокое каталитическое действие.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Habu H., Hori K. The burning rate characteristics of magnalium (Mg/Al)-AP based solid propellant // Journal Science and Technology of Energetic Materials. – 2006. – Vol. 67, N 6. – P. 187-192.
- [2] Levi S., Signoriello D., Gabardi A., Molinari M., Galfetti L., DeLuca L.T., Cianfanelli S., Klyakin G.F. Metallized solid rocket propellants based on AN/AP and PSAN/AP for access to space. – Progress in Propulsion Physics 1 (2009). – P. 97-108.
- [3] С.Р. Reghunadhan Nair, С.Н. Devi Vara Prasad, K.N. Ninan Effect of Process Parameters on the Viscosity of AP/Al/HTPB Based Solid Propellant Slurry // Journal of Energy and Chemical Engineering. – Oct 2013. – Vol. 1, Issue 1. – P. 1-9.

- [4] Makoto Kohga, Tomoki Naya. Thermal Decomposition Behaviors and Burning Characteristics of AN/RDX-Based Composite Propellants Supplemented with MnO₂ and Fe₂O₃ // Journal of Energetic Materials. – 2015. – Vol. 33, Issue 4. – P. 288-304.
- [5] Vesna Rodić. Effect of Titanium (IV) Oxide on Composite Solid Propellant Properties // Scientific Technical Review. – 2012. – Vol. 62, N 3-4. – P. 21-27.
- [6] Kohga M., Nishino S. Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with ammonium dichromate // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2009. – Vol. 34, N 4. – P. 340-346.
- [7] Tomoki Naya*^[a], Makoto Kohga^[a]. Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with MnO₂ // Propellants explosive, pyrothec. – February 2013. – Vol. 38. – P. 87-94.
- [8] Tomoki Naya*^[a], Makoto Kohga^[a]. Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with Fe₂O₃ // Propellants explosive, pyrothec. – August 2013. – Vol. 38, issue 4. – P. 547-554.
- [9] Камунур К., Жандосов Ж.М., Абдулкаримова Р.Г., Кейщй Хори, Атаманов М.К., Мансуров З.А. Влияние Cr₂O₃ на характеристики горения композитных твердых ракетных топлив на основе AN/MgAl // Горение и плазмохимия. – 2016. – Т. 14, № 3. – С. 189-194.
- [10] Yasmine Aly, Mirko Schoenitz, Edward L. Dreizin. Ignition and combustion of mechanically alloyed Al–Mg powders with customized particle sizes // Journal Combustion and Flame. – 2013. – 160. – P. 835-842.
- [11] Murata H., Azuma Y., Tohara T. et al. The effect of magnalium(Mg-Al alloy) on combustion characteristics of ammonium nitrate-based solid propellant // Science and Technology of Energetic Materials. – 2000. – Vol. 61, N 2. – P. 58-66.
- [12] Shoshin Y.L., Mudryy R.S., Dreizin E.L. Preparation and characterization of energetic Al–Mg mechanical alloy powders // Combustion and Flame. – 2002. – 128(3). – P. 259-269.
- [13] Habu H. Application of magnalium to solid rocket propellant, Keikinzoiku // Journal of Japan Institute of Light Metals. – 2008. – 58(4). – P. 162-166.
- [14] Jin-Kyu Lee, Shae K. Kim*. Effect of CaO Addition on the Ignition Resistance of Mg-Al Alloys // Materials Transactions. 2011. – Vol. 52, N 7. – P. 1483-1488.

REFERENCES

- [1] Habu H., Hori K. The burning rate characteristics of magnalium (Mg/Al)-AP based solid propellant // Journal Science and Technology of Energetic Materials. 2006. Vol. 67, N 6, P. 187-192.
- [2] Levi S., Signoriello D., Gabardi A., Molinari M., Galfetti L., DeLuca L.T., Cianfanelli S., Klyakin G.F. Metallized solid rocket propellants based on AN/AP and PSAN/AP for access to space // Progress in Propulsion Physics 1 (2009). P. 97-108.
- [3] C.P. Reghunadhan Nair, C.H. Devi Vara Prasad, K.N. Ninan. Effect of Process Parameters on the Viscosity of AP/Al/HTPB Based Solid Propellant Slurry // Journal of Energy and Chemical Engineering. Oct 2013. Vol. 1, Issue 1. P. 1-9.
- [4] Makoto Kohga, Tomoki Naya. Thermal Decomposition Behaviors and Burning Characteristics of AN/RDX-Based Composite Propellants Supplemented with MnO₂ and Fe₂O₃ // Journal of Energetic Materials. 2015. Vol. 33, Issue 4. P. 288-304.
- [5] Vesna Rodić. Effect of Titanium (IV) Oxide on Composite Solid Propellant Properties // Scientific Technical Review. 2012. Vol. 62, N 3-4. P. 21-27.
- [6] Kohga M., Nishino S. Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with ammonium dichromate // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2009. Vol. 34, N 4. P. 340-346.
- [7] Tomoki Naya*^[a], Makoto Kohga^[a]. Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with MnO₂ // Propellants explosive, pyrothec. February 2013. Vol. 38. P. 87-94.

[8] Tomoki Naya*^[a], Makoto Kohga^[a]. Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with Fe₂O₃ // Propellants explosive, pyrotech. – August 2013. – Vol. 38, issue 4. – P. 547-554.

[9] Kamunur K., Zhandosov Zh.M., Abdulkarimova R.G., Kejshhj Hori, Atamanov M.K., Mansurov Z.A. Vlijanie Cr₂O₃ na harakteristiki gorenija kompozitnyh tverdyh raketnyh topliv na osnove AN/MgAl // Gorenje i plazmohimija. 2016. Vol. 14, N 3. P. 189-194.

[10] Yasmine Aly, Mirko Schoenitz, Edward L. Dreizin. Ignition and combustion of mechanically alloyed Al–Mg powders with customized particle sizes // Journal Combustion and Flame. 2013. 160. P. 835-842.

[11] Murata H., Azuma Y., Tohara T. et al. The effect of magnalium(Mg-Al alloy) on combustion characteristics of ammonium nitrate-based solid propellant // Science and Technology of Energetic Materials. 2000. Vol. 61, N 2. P. 58-66.

[12] Shoshin Y.L., Mudryy R.S., Dreizin E.L. Preparation and characterization of energetic Al-Mg mechanical alloy powders // Combustion and Flame. 2002. 128(3). P. 259-269.

[13] Habu H. Application of magnalium to solid rocket propellant, Keikinzoiku // Journal of Japan Institute of Light Metals. 2008. 58(4). P. 162-166.

[14] Jin-Kyu Lee, Shae K. Kim*. Effect of CaO Addition on the Ignition Resistance of Mg-Al Alloys // Materials Transactions. 2011. Vol. 52, N 7. P. 1483-1488.

Резюме

*К. Камунур, Ж. М. Жандосов,
Р. Г. Абдулкаримова, Кейшй Хори, З. А. Мансуров*

АН/MgAl-НЕГІЗІНДЕГІ ГАЗ ГЕНЕРАТОРЛАРЫНЫҢ ЖАНУ СИПАТТАМАЛАРЫНА TiO₂-НЫҢ ӘСЕРІ

Аммоний нитраты (АН) негізінде композициялық газ генераторлары төмен жану жылдамдығы, баяу тұтануы, төмен энергиялы және жоғары гигроскопиялық сияқты бірнеше басты кемшіліктері бар. АН-негізіндегі газ генераторларын жану сипаттамаларын жақсартуда каталетикалық жанудың қосылуы тиімді болып табылады. Бұл зерттеуде, TiO₂ қосылған АН/MgAl-негізіндегі композитті газ генераторларының жану сипаттамалары каталетикалық жанумен зерттелінді. Қосылған TiO₂ төмен қысымда тұтану мүмкіндігін жақсартқандығы белгілі болды. Қосылған TiO₂ газ генераторларының жану жылдамдықтарын арттырды. Жәнеде тотықтырғыш ретінде MgAl (50/50) механикалық қорытпасының пайдаланылуы газ генераторлардың төмен температурада тұтануына әсер етті. Үлгілерді жандыру 1MPa, 3MPa және 5MPa азот қысымында қысымдық жану камерасында өткізілді және жану механизмі жоғары жылдамдықты видео камера арқылы тіркелді және видео-лар арқылы жану жылдамдықтары есептелінді.

Түйін сөздер: АН/MgAl-негізіндегі газ генераторлары, каталетикалық жану, жану жылдамдығы, жоғары қысымды жану камерасы, жоғары жылдамдықты видеокамера.

Summary

*K. Kamunur, J. M. Jandosov,
R. G. Abdulkarimova, M. K. Atamanov, Keiichi Hori, Z. A. Mansurov*

**EFFECT OF TiO₂ ON THE BURNING CHARACTERISTICS
OF AN/MgAl-BASED COMPOSITE GAS GENERATORS**

AN/ MgAl-based composite gas generators have a number of disadvantages, such as: low combustion rate, slow ignition, low energy and hygroscopicity. Catalytic combustion improves the combustion characteristics of gas generators based on AN. In this work we studied the effect of combustion on the catalytic composite combustion characteristics of gas generators on the basis of ammonium nitrate with the addition of TiO₂. It is established that TiO₂ at low pressure improves a possibility of inflaming. When TiO₂ is added, the burning rate of gas generators is increased. The using of a mechanical alloy MgAl (50/50) as a fuel promotes the ignition of gas generators at low temperatures. The samples were burned in a special high-pressure chamber at 1MPa, 3MPa, and 5MPa in a nitrogen atmosphere, and the process was recorded, and the speed of burning with video recordings was determined by a high-speed video camera.

Keywords: AN/MgAl-based gas generators, catalytic combustion, burning rate, high-pressure combustion chamber, high-speed video camera.