



**SZACOWANIE WŁAŚCIWOŚCI TERMODYNAMICZNYCH
I TERMOCHEMICZNYCH STAŁYCH HETEROGENICZNYCH PALIWI
RAKIETOWYCH ZAWIERAJĄCYCH ZWIĄZKI NEUTRALIZUJĄCE**
***ESTIMATION OF THERMODYNAMIC AND THERMOCHEMICAL
PROPERTIES OF SOLID HETEROGENEOUS ROCKET PROPELLANTS
CONTAINING SCAVENGERS***

Katarzyna GAŃCZYK-SPECJALSKA, Rafał BOGUSZ, Rafał LEWCZUK,
Paulina MAGNUSZEWSKA

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Przemysłu Organicznego
ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa

*Łukasiewicz Research Network – Institute of Industrial Organic Chemistry
6 Annopol St., 03-236 Warsaw, Poland*

Author's e-mail address: specjalska@ipo.waw.pl; ORCID: 0000-0002-8394-1513

DOI 10.5604/01.3001.0013.5897

Streszczenie: Nowym trendem w rozwoju stałych heterogenicznych paliw raketowych (SHPR) jest obniżenie emisji gazów, powstających w trakcie spalania tych paliw powodujących pozostawianie śladu za dyszą rakiety, który tworzy się w wyniku kondensacji produktów spalania, m.in. chlorowodoru. Zgodnie z klasyfikacją AGARD powstające dymy nazywamy dymami wtórnymi. SHPR na bazie chloranu(VII) amonu (powszechnie stosowanego utleniacza) wytwarzają znaczne ilości chlorowodoru w produktach spalania. Istnieją różne metody na obniżenie emisji dymów wtórnych. Jedną z nich jest wprowadzenie do SHPR związków neutralizujących. Jako związki neutralizujące stosuje się sole metali ziem alkalicznych. Przeprowadzono szacowanie właściwości termodynamicznych i termochemicznych SHPR zawierających wybrane związki neutralizujące z wykorzystaniem programu ICT-Code (The ICT-Thermodynamic Code). Określono wpływ różnych związków neutralizujących i ich ilości na wybrane właściwości, m.in. na bilans tlenowy, gęstość, kaloryczność, impuls właściwy i ilość chlorowodoru w produktach spalania.

Słowa kluczowe: heterogeniczne stałe paliwa raketowe, związki neutralizujące, emisja chlorowodoru, dymy wtórne

Abstract: A new trend in development of solid heterogeneous rocket propellants (SHRP) is a reduction of emission of gases, generated during combustion of propellants, leaving a trace of white smoke behind the nozzle as a result of condensation of combustion products including above all the hydrogen chloride. This smoke is called as secondary smoke in accordance with the AGARD classification. The SHRP based on ammonium perchlorate (commonly used oxidizer) generates significant amounts of hydrogen chloride in combustion products. There are various methods to reduce the emission of secondary smokes – one of them is the addition of scavengers to SHRP. Alkaline earth metal salts are used as scavengers. The estimation of thermodynamic and thermochemical properties of SHRP containing selected scavengers was carried out by using the ICT-Code software (The ICT-Thermodynamic Code). The influence of different scavengers and their amount on selected properties, e.g. oxygen balance, density, calorificity, specific impulse, and amount of hydrogen chloride in combustion products, was determined.

Keywords: solid heterogeneous rocket propellants, scavengers, hydrogen chloride emission, secondary smokes

1. Wstęp

Klasyczne stałe heterogeniczne paliwa raketowe (SHPR) w swoim składzie zawierają polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi (lepiszcze), chloran(VII) amonu (utleniacz) i pył aluminiowy (składnik palny). Ta klasyczna kompozycja SHPR jest modyfikowana celem dostosowania właściwości paliw do wymagań stawianych danym formom użytkowym Viswanath i in., 2018; Abd-Elghany i in., 2017; Trache i in., 2017). Jednym z trendów prac prowadzonych nad rozwojem stałych paliw raketowych jest ograniczenie lub całkowita eliminacja emisji chlorowodoru (HCl) w produktach spalania (Lund i in., 1990; Cozzi i in., 2002; Bogusz i in., 2017, Willer & McGrath, 1990). Badania w tym obszarze prowadzone są, ponieważ chlorowódor powstający w wyniku spalania SHPR powoduje powstawanie śladu za rakieta, co ułatwia możliwość jej detekcji oraz stwarza zagrożenie środowiskowe (kwaśne deszcze, niszczenie warstwy ozonowej) (Jos & Mathew, 2017; Vo i in., 2014; Kubota, 2007). Obniżenie emisji HCl jest możliwe różnymi sposobami. Pierwsza metoda polega na zastąpieniu chloranu(VII) amonu (AP) innym utleniaczem, który nie posiada w swojej strukturze atomu chloru, np. sól amonowa dinitroaminy (ADN), azotan(V) amonu (AN). Drugi sposób polega na neutralizacji HCl poprzez reakcje chemiczne pomiędzy produktami spalania znajdującymi się w komorze spalania lub dyszy. Można to osiągnąć poprzez częściową zamianę aluminium na magnez lub chloranu(VII) amonu na związek neutralizujący (sole metali znajdujących się w grupie I lub II). Przykładami związków neutralizujących HCl opisanymi w literaturze są: azotany(V) sodu, litu, potasu, strontu czy baru oraz węglany litu czy sodu (Lund i in., 1990; Cozzi i in., 2002; Bogusz i in., 2017; Bennet, 1995; Scheffee & Wheatley, 1997; D'Andrea i in., 2000; Terry i in. 2016; Magnuszewska i in. 2018).

Ze względu na złożony charakter procesów i reakcji chemicznych przebiegających w trakcie spalania SHPR można opisać je jedynie w sposób ogólny i przybliżony. Poni-

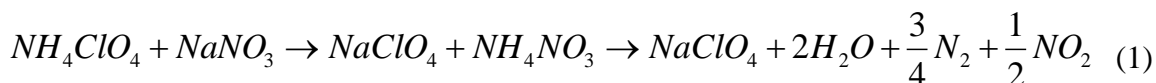
1. Introduction

Conventional solid heterogeneous rocket propellants (SHRP) comprise polybutadiene terminated with hydroxyl groups (binder), ammonium chlorate (oxidiser) and the aluminium dust (combustible compound). This typical composition of SHRP is modified to match the propellant performance to requirements of specific applications (Viswanath et al., 2018; Abd-Elghany et al., 2017; Trache et al., 2017). A complete elimination or reduction of the hydrogen chloride (HCl) from the combustion products is one of development trends for solid rocket propellants Lund et al., 1990; Cozzi et al., 2002; Bogusz et al., 2017, Willer & McGrath, 1990. Investigations in this area are caused by the track left behind the rocket in effect of the SHRP combustion what simplifies rocket's detection and creates an environmental threat (acid rains, destruction of ozone layer) (Jos & Mathew, 2017; Vo et al., 2014; Kubota, 2007). The emission of HCl may be reduced in different ways. The first method is based on replacing the ammonium perchlorate (AP) by another oxidiser without chlorine atom within its structure, e.g. ammonium dinitramine salt (AND), ammonium nitrate (AN). The second way is based on the neutralisation of the HCl through chemical reactions between the combustion products contained in the combustion chamber or the nozzle. It may be achieved by a partial replacement of aluminium into magnesium, or the ammonium chlorate into a neutralising compound (salts of metals from the group I or II). The nitrates of sodium, lithium, potassium, strontium, or barium, and sodium or lithium carbonates are the examples of scavengers presented in the literature (Lund et al., 1990; Cozzi et al., 2002; Bogusz et al., 2017; Bennet, 1995; Scheffee & Wheatley, 1997; D'Andrea et al., 2000; Terry et al., 2016; Magnuszewska et al. 2018).

As chemical reactions and processes at SHRP combustion are complicated, they may be described only in general and approximate way. Below, the main processes

żej przedstawiono główne procesy zachodzące w SHPR z dodatkiem związku neutralizującego – azotanu(V) sodu (NaNO_3) (Cozzi i in., 2002; D’Andrea i in., 2000):

occurring in the SHRP with an addition of the neutralising compound of sodium nitrate (NaNO_3) are presented (Cozzi et al., 2002; D’Andrea et al., 2000):

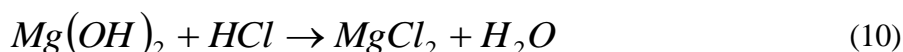
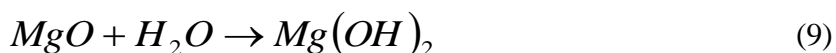
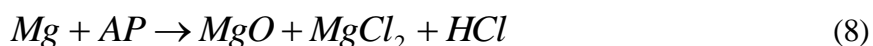


Reakcja (1) jest jedną z możliwych, w której zachodzi eliminacja aktywnych tlenków chloru ze strefy reakcji, tym samym zapobieganie reakcji (5), w której powstaje chlorowódór. Azotan(V) amonu, który powstaje w reakcji (1), łatwo ulega rozkładowi w temperaturach 300-400°C. Tlenki chloru reagują również z azotanem(V) sodu – reakcja (3), w której produktem końcowym jest chlorek sodu. W powyższym opisie nie uwzględniono reakcji NaNO_3 z chlorowodem i Cl_2 , ponieważ zachodzą one znacznie wolniej niż reakcje z tlenkami chloru.

Schematy reakcji chemicznych przebiegających w paliwach, zawierających magnez jako składnik palny zamiast aluminium, można opisać w następujący sposób (Lund i in., 1990; D’Andrea i in., 2000):

Reaction (1) is a possible one where active chlorine oxides are eliminated from the reaction zone to prevent production of hydrogen chloride in reaction (5). Ammonium nitrate produced in reaction (1) is easily decomposed at temperatures of 300-400°C. The oxides of chlorine also react with the sodium nitrate – reaction (3) giving the sodium chloride as a final product. Reactions of NaNO_3 with hydrogen chloride are not considered in the above description as they run at much slower rates than the reactions with chlorine oxides.

Chemical reactions for propellants containing the magnesium as a combustible component instead of aluminium may be described in following way (Lund et al., 1990; D’Andrea et al., 2000):



Reakcja (8) przebiega w komorze spalania, natomiast (9) i (10) w dyszy. Reakcja magnezu z AP przebiega tylko w określonych warunkach ciśnienia i temperatury (70 bar, 1100-3300°C).

Reaction (8) runs in a combustion chamber, whereas (9) and (10) in a nozzle. Reaction of magnesium with AP occurs only under specific conditions of pressure and temperature (70 bar, 1100-3300°C).

Celem pracy było określenie wpływu ilości i rodzaju związku neutralizującego na wybrane właściwości stałych heterogenicznych paliw raketowych. Do wykonania szacowania właściwości termodynamicznych i termochemicznych kompozycji SHPR, zawierających następujące związki neutralizujące: węglan sodu, węglan litu, sól potasowa dinitroaminy, sól sodowa dinitroaminy, chloran(VII) potasu, azotan(V) potasu i azotan(V) sodu wykorzystano program „The ICT-Thermodynamic-Code”.

2. Obliczenia właściwości termochemicznych i termodynamicznych

Do określenia wpływu związków neutralizujących na wybrane właściwości stałych heterogenicznych paliw raketowych wykorzystano program „The ICT-Thermodynamic-Code” (ICT-Code). Program bazuje na metodzie opracowanej przez Narodową Agencję Aeronautyki i Przestrzeni Kosmicznej (NASA). Do obliczeń założono, że ciśnienie w komorze silnika wynosi 70 bar oraz produkty gazowe rozprężają się do ciśnienia 1 bar, natomiast kaloryczność obliczono dla ciśnienia 0,1 bar. Poszczególne składniki SHPR przedstawiono poprzez ich udziały masowe. Kompozycja paliwa bazowego była następująca: 75% AP, 9% HTPB, 2,18% adypinian dioktylu (DOA), 1,82% diizocyjanian dimerylu (DDI), 12% Al. Do określenia wpływu różnych związków neutralizujących modyfikowano powyższy skład poprzez zmniejszenie zawartości AP. Jako związki neutralizujące wytypowano: węglan sodu (Na_2CO_3), węglan litu (Li_2CO_3), sól potasowa dinitroaminy (KDN), sól sodowa dinitroaminy (NaDN), chloran(VII) potasu (KClO_4), azotan(V) potasu (KNO_3) i azotan(V) sodu (NaNO_3).

3. Właściwości termochemiczne i termodynamiczne paliw zawierających związki neutralizujące

Do określenia wpływu związków neutralizujących na wybrane właściwości paliw porównano: bilans tlenowy, gęstość, kaloryczność,

The paper is aimed to find out the influence of the amount and type of scavenger on selected characteristics of solid heterogeneous rocket propellants. The ICT-Thermodynamic-Code was used to estimate thermodynamic and thermochemical characteristics of SHRP compositions containing following neutralising compounds: sodium carbonate, lithium carbonate, potassium salt of dinitramine, sodium salt of dinitramine, potassium chlorate, potassium nitrate, and sodium nitrate.

2. Calculations of Thermochemical and Thermodynamic Characteristics

Computer code „ICT-Thermodynamic-Code” (ICT-Code) was used to establish the influence of neutralising compounds into selected characteristics of solid heterogeneous rocket propellants. The code is based on a method developed by the National Aeronautics and Space Agency (NASA). It was assumed for calculations that the motor chamber pressure is 70 bar and gaseous products are depressurised to 1.0 bar, and the calorificity is calculated for 0.1 bar. Particular components of SHRP are represented by their mass contribution. The composition of a base propellant was following: 75% AP, 9.0% HTPB, 2.18% dioctyl adiphenine (DOA), 1.82% dimeryl diisocyanide (DDI), 12% Al. In order to assess the impact of different scavengers, the above composition was modified by reduction of the AP amount. Following scavengers were used: sodium carbonate (Na_2CO_3), lithium carbonate (Li_2CO_3), potassium salt of dinitramine (KDN), sodium salt of dinitramine (NaDN), potassium chlorate (KClO_4), potassium nitrate (KNO_3), and sodium nitrate (NaNO_3).

3. Thermochemical and Thermodynamic Characteristics of Propellants Containing the Scavengers

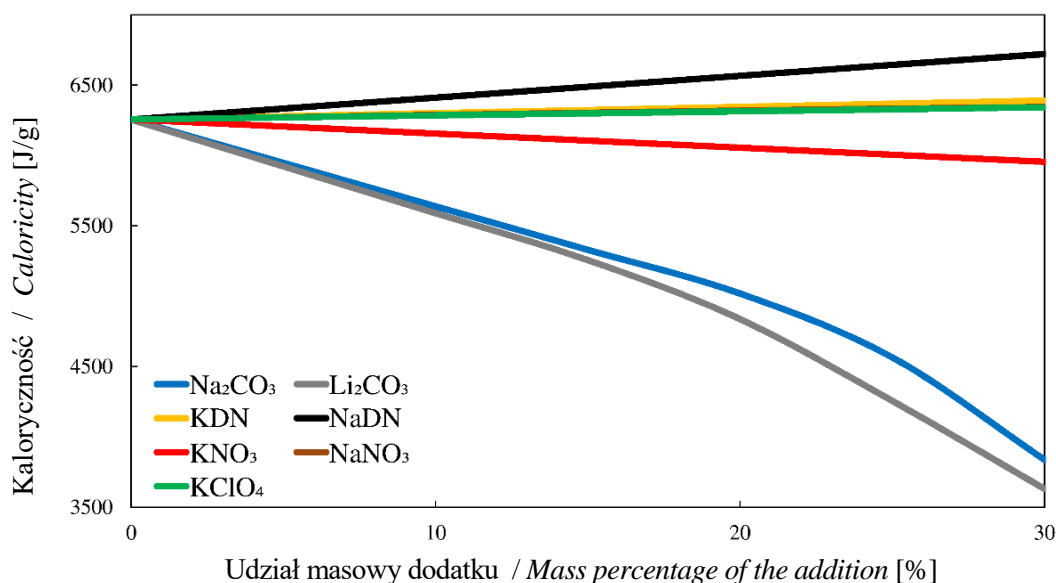
The influence of scavengers on following selected properties of propellants was assessed: oxygen balance, density, calorificity,

impuls właściwy, ilość produktów gazowych i ilość chlorowodoru w produktach gazowych. W tabeli 1 zestawiono otrzymane wartości dla wszystkich wytypowanych składów (B_T – bilans tlenowy, d – gęstość, Q – kaloryczność, I_{sp} – impuls właściwy, x_{pg} – ilość produktów gazowych, HCl – udział masowy chlorowodoru w produktach spalania).

Wytypowane związki neutralizujące można podzielić na dwie grupy: związki zwiększające i zmniejszające bilans tlenowy kompozycji paliwowych. Do drugiej z tych kategorii należą obie sole kwasu węglowego. Pozostałe sole powodują zwiększenie bilansu tlenowego w następującej kolejności: KDN < KNO_3 < NaDN < $KClO_4$ < $NaNO_3$. W przypadku wprowadzenie 30% azotan(V) sodu bilans tlenowy (B_T) zwiększa się prawie o 4% w stosunku do wartości dla paliwa bazowego (paliwo bazowe $B_T=-24,58\%$, paliwo+30% $NaNO_3$ $B_T=-20,68\%$). Ze względu na wysokie gęstości związków neutralizujących (wartości gęstości są większe od gęstości AP) paliwa z dodatkiem soli charakteryzują się zwiększoną gęstością (d) w stosunku do paliwa bazowego. Paliwa zawierające węglan sodu lub chloran(VII) potasu charakteryzują się najwyższymi gęstościami (paliwo bazowe $d=1,747$ g/cm³, paliwo+30% Na_2CO_3 $d=1,862$ g/cm³, paliwo+30% $KClO_4$ $d=1,860$ g/cm³).

specific impulse, amount of gaseous products, and amount of the hydrogen chloride in the gaseous products. Table 1 shows the received values for selected compositions (B_T – oxygen balance, d – density, Q – calorificity, I_{sp} – specific impulse, x_{pg} – amount of gaseous products, HCl – mass percentage of hydrogen chloride in the combustion products).

Selected scavengers may be divided on two groups: compounds increasing or decreasing the oxygen balance of propellant compositions. Two salts of carbon acid belong to the second category. Other salts increase the oxygen balance in following order: KDN < KNO_3 < NaDN < $KClO_4$ < $NaNO_3$. In the case when 30% of sodium nitrate is added the oxygen balance increases almost by 4% comparing to the value for the base propellant (the base propellant - $B_T=-24.58\%$, propellant+30% $NaNO_3$ - $B_T=-20.68\%$). Because of high densities of the scavengers (the values of density are greater than density of AP) the propellants with the addition of salts have greater density (d) than the base propellant. The propellants containing sodium carbonate or potassium chlorate have the greatest densities (base propellant $d=1.747$ g/cm³, propellant+30% Na_2CO_3 - $d=1.862$ g/cm³, propellant+30% $KClO_4$ - $d=1.860$ g/cm³).



Rys. 1. Zależność kaloryczności modyfikowanych SHPR od udziału masowego związku neutralizującego

Fig. 1. Dependence of the calorificity of modified SHPRs on the scavenger percentage

Na rys. 1 przedstawiono zależności kaloryczności zmodyfikowanych heterogenicznych paliw od udziału masowego poszczególnych związków neutralizujących. Związki neutralizujące powodują zwiększenie lub zmniejszenie kaloryczności względem paliwa bazowego. Dodatki, takie jak: NaDN, KDN, KClO_4 i NaNO_3 , powodują liniowy wzrost kaloryczności wraz ze zwiększającą się ich ilością w kompozycji paliwowej. Paliwa z KDN, KClO_4 i NaNO_3 charakteryzują się zbliżonymi wartościami kaloryczności. Wprowadzenie azotanu(V) potasu do SHPR nie powoduje znaczących zmian kaloryczności względem paliwa bazowego. Pozostałe dodatki (Na_2CO_3 i Li_2CO_3) powodują znaczące obniżenie kaloryczności względem paliwa bazowego (paliwo bazowe $Q=6255$ J/g, paliwo+30% Na_2CO_3 $Q=3837$ J/g, paliwo+30% Li_2CO_3 $Q=3630$ J/g). Powyżej 20% dodatku węglanów zależność kaloryczności od składu nie jest liniowa.

Impuls właściwy (I_{sp}) można rozpatrywać jako przyrost ilości ruchu pocisku raketowego w wyniku spalania 1 kg masy paliwa w ciągu 1 s. Na rys. 2 przedstawiono zależności impulsów właściwych zmodyfikowanych SHPR od udziału masowego poszczególnych związków neutralizujących. Każdy z wytypowanych dodatków powoduje zmniejszenie wartości impulsu właściwego paliw. Najmniejszą zmianą impulsu właściwego (do 4% względem wartości dla paliwa bazowego) charakteryzują się paliwa z dodatkami 30% NaDN i KDN. Obie sole kwasu azotowego(V) i chloran(VII) potasu powodują zmniejszenie impulsu właściwego od 5 do 9%, natomiast obie sole kwasu węglowego o 30% (zmiana obliczona dla paliw zawierających 30% dodatku związku neutralizującego). Zależności impulsu właściwego od ilości soli zmieniają się w sposób liniowy, za wyjątkiem węglanu litu i sodu. Impuls właściwy jak i gęstość paliw wpływają na prędkość rakiety oraz jej maksymalny zasięg. Z tego powodu istotne jest, aby SHPR charakteryzowały się najwyższymi wartościami impulsu właściwego i gęstości.

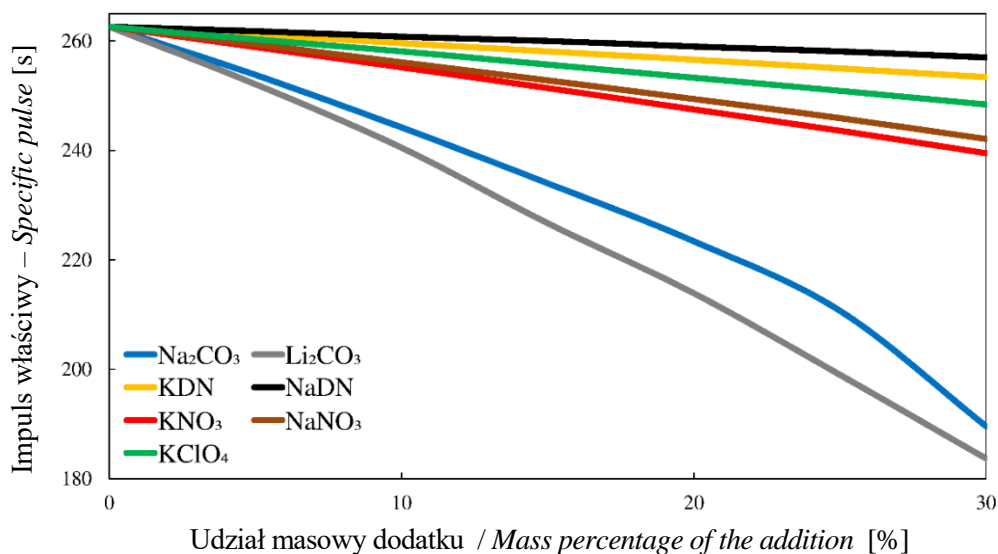
Fig. 1 shows the calorificity of modified heterogeneous propellants depending on mass percentage of particular scavengers. The scavengers cause the increase or reduction of calorificity against the base propellant. Such additions as: NaDN, KDN, KClO_4 and NaNO_3 , effect the linear increase of calorificity with their increasing percentage. Propellants with KDN, KClO_4 and NaNO_3 are characterised by similar calorificities. The addition of potassium nitrate to SHRP does not effect any significant changes of calorificity comparing to the base propellant. The remaining additions (Na_2CO_3 and Li_2CO_3) effect the significant reduction of calorificity in relation to the base propellant (base propellant $Q=6255$ J/g, propellant+30% Na_2CO_3 - $Q=3837$ J/g, propellant+30% Li_2CO_3 - $Q=3630$ J/g). The dependence between the calorificity and composition is nonlinear for percentage of carbonates above 20%.

The specific impulse (I_{sp}) may be considered as an increase of missile's movement in effect of burning of 1 kg of propellant's mass within 1 s. Fig. 2 shows the dependence of the specific impulse on the mass percentage of particular scavengers for modified SHRPs. Each selected addition effects a diminishing of propellant specific impulse. The lowest change of the specific impulse (to 4% referring to the value of base propellant) is for the propellants with additions of 30% of NaDN and KDN. Both salts of the nitrogen acid, and potassium chlorate effect the reduction of the specific impulse from 5 to 9%, whereas both salts of the carbon acid by 30% (the change calculated for propellants containing 30% of scavenger addition). The specific impulse depends in a linear way on the amount of salt with the exception of lithium and sodium carbonates. The specific impulse and density of propellants affect the missile's velocity and maximal range. For this reason it is essential that the SHRP are characterised by the highest values for the specific impulse and the density.

Tabela 1. Obliczone właściwości paliw SHPR z dodatkiem związków neutralizujących

Table 1. Calculated properties of SHPRs with the addition of scavengers

	B_T [%]	d [g/cm ³]	Q [J/g]	I_{sp} [s]	x_{pg} [mol/kg]	HCl [% _{mas}]
Paliwo bazowe / Base propellant	-24,58	1,747	6255	262,6	35,230	23,220
Na ₂ CO ₃						
5%	-26,28	1,765	5947	253,8	34,876	18,277
10%	-27,99	1,783	5638	244,2	34,504	13,296
15%	-29,69	1,802	5329	234,0	33,998	8,305
20%	-31,39	1,822	5018	223,4	33,345	3,316
25%	-33,09	1,842	4564	210,7	33,080	0,017
30%	-34,80	1,862	3837	189,6	31,921	0,004
Li ₂ CO ₃						
5%	-26,28	1,753	5922	252,1	35,277	16,788
10%	-27,99	1,759	5589	240,5	35,221	10,310
15%	-29,69	1,765	5256	226,7	34,877	3,830
20%	-31,39	1,771	4837	213,9	34,663	0,032
25%	-33,09	1,777	4255	199,0	33,918	0,027
30%	-34,80	1,783	3630	183,7	33,170	0,022
KDN						
5%	-24,35	1,757	6278	261,2	34,639	20,418
10%	-24,13	1,768	6300	259,6	34,053	17,615
15%	-23,90	1,779	6323	258,1	33,467	14,816
20%	-23,67	1,790	6345	256,6	32,881	12,022
25%	-23,45	1,801	6367	255,0	32,296	9,236
30%	-23,22	1,812	6390	253,4	31,713	6,469
NaDN						
5%	-24,11	1,752	6333	261,8	34,726	20,264
10%	-23,65	1,757	6411	260,8	34,228	17,311
15%	-23,18	1,763	6488	260,0	33,730	14,368
20%	-22,71	1,768	6566	259,0	33,234	11,442
25%	-22,24	1,773	6643	258,1	32,742	8,548
30%	-21,77	1,779	6721	257,0	32,257	5,729
KClO ₄						
5%	-23,97	1,765	6270	260,3	34,313	21,665
10%	-23,37	1,783	6285	258,1	33,401	20,109
15%	-22,76	1,802	6299	255,7	32,491	18,552
20%	-22,15	1,821	6314	253,3	31,581	16,998
25%	-21,55	1,840	6328	250,9	30,672	15,445
30%	-20,94	1,860	6343	248,4	29,765	13,898
KNO ₃						
5%	-24,31	1,753	6205	258,9	34,441	19,881
10%	-24,03	1,759	6155	255,2	33,657	16,540
15%	-23,75	1,765	6105	251,4	32,873	13,199
20%	-23,48	1,771	6055	247,5	32,090	9,860
25%	-23,20	1,777	6005	243,6	31,307	6,527
30%	-22,93	1,783	5955	239,5	30,527	3,222
NaNO ₃						
5%	-23,93	1,758	6271	259,4	34,535	19,546
10%	-23,28	1,769	6287	256,1	33,845	15,872
15%	-22,63	1,780	6303	252,8	33,154	12,205
20%	-21,98	1,791	6318	249,4	32,463	8,552
25%	-21,33	1,802	6333	245,9	31,775	4,947
30%	-20,68	1,814	6343	242,1	31,117	1,624

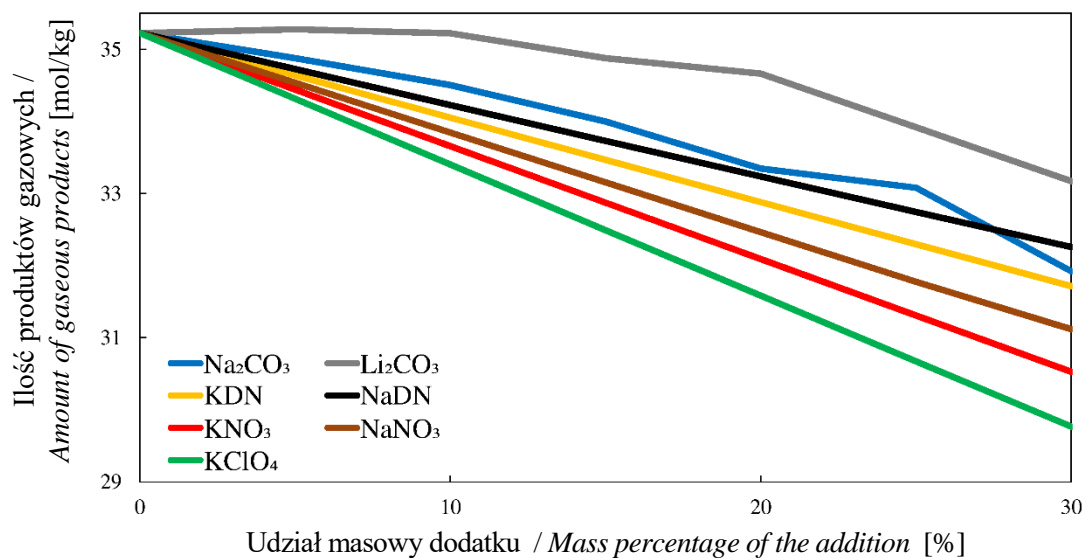


Rys. 2. Zależność impulsu właściwego modyfikowanych SHPR od udziału masowego związku neutralizującego

Fig. 2. Dependence of the specific impulse for the modified SHPRs on scavenger mass percentage

Zależności ilości produktów gazowych (x_{pg}) powstających w trakcie spalania modyfikowanych SHPR od ilości soli przedstawiono na rys. 3.

Fig. 3 shows dependencies of amounts of gaseous products (x_{pg}) produced by the combustion of the modified SHPRs on the content of salts.



Rys. 3. Zależność ilości produktów gazowych powstających w wyniku spalania modyfikowanych SHPR od udziału masowego związku neutralizującego

Fig. 3. Dependence of the amount of gaseous products at combustion of the modified SHPRs on scavenger mass percentage

Każda sól powoduje zmniejszenie ilości produktów gazowych powstających z 1 kg paliwa. Wyjątek stanowi węglan litu, który w

Each salt diminishes the amount of gaseous products delivered by 1 kg of propellant. The lithium carbonate is an exception as its

ilości do 20%, powoduje nieznaczną zmianę ilości produktów gazowych. Paliwa z dodatkiem KClO_4 charakteryzują się najmniejszą ilością produktów gazowych względem pozostałych paliw SHPR.

Wpływ związków neutralizujących na ilość chlorowodoru powstającego w trakcie spalania modyfikowanych SHPR przedstawiono na rys. 4. Najlepszymi właściwościami neutralizującymi chlorowódor w produktach spalania charakteryzuje się węglan litu, którego dodatek 20% powoduje całkowitą eliminację HCl , w przypadku węglanu sodu – 25%. Tylko te dwie soli eliminują całkowicie chlorowódor w produktach spalania. Pozostałe dodatki charakteryzują się różnym stopniem neutralizacji według następującej kolejności: $\text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3 > \text{NaDN} > \text{KDN} > \text{KClO}_4$. Zależność ilości HCl od udziału masowego dodatku opisano równaniem:

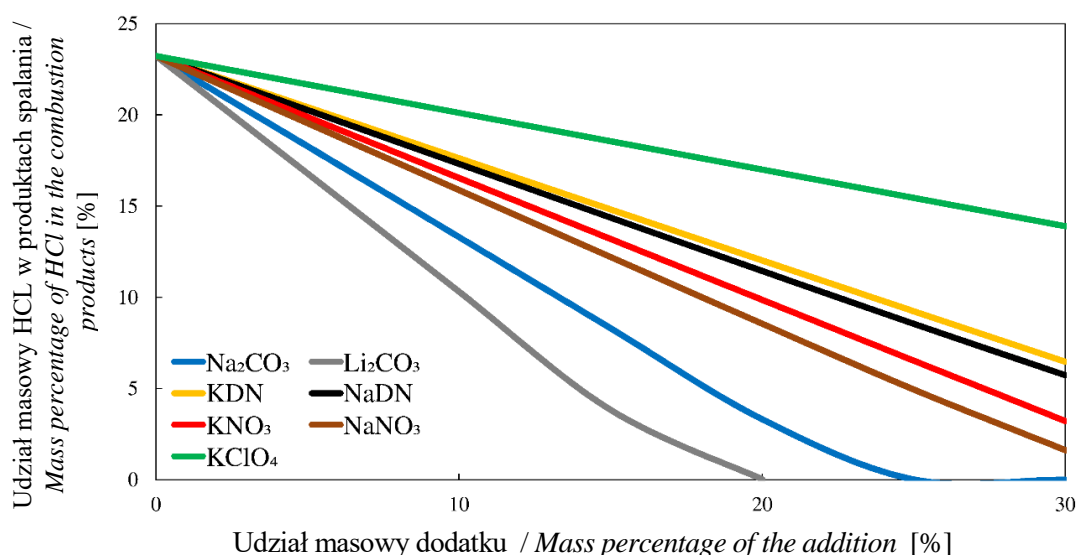
presence to 20% effects insignificant change in amount of gaseous products. Propellants with the addition of KClO_4 are characterised by the lowest amount of gaseous products in relation to other SHPRs.

Fig. 4 shows the influence of scavengers on the amount of hydrogen chloride produced at combustion of modified SHPRs. The best neutraliser of the hydrogen chloride in combustion products is the lithium carbonate as its 20% addition completely eliminates HCl , and for the sodium carbonate – 25%. Only these two salts eliminate the hydrogen chloride completely in the combustion products. The remaining additions are characterised by different rates of neutralisation according to the following order: $\text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3 > \text{NaDN} > \text{KDN} > \text{KClO}_4$. Dependence of amount of HCl on the mass percentage of the addition is described by relation:

$$\% \text{HCl} = -n_{\text{HCl}} \cdot x_{\text{dodatku}} + c \quad (11)$$

gdzie: $\% \text{HCl}$ – udział masowy procentowy chlorowodoru w produktach spalania,
 n_{HCl} – stopień neutralizacji,
 x_{dodatku} – udział masowy procentowy dodatku w kompozycji SHPR,
 c – stała

where: $\% \text{HCl}$ – mass percentage of hydrogen chloride in the combustion products,
 n_{HCl} – level of neutralisation,
 x_{dodatku} – mass percentage of the addition in composition of SHRP,
 c – constant



Rys. 4. Zależność udziału masowego chlorowodoru w produktach gazowych powstających w wyniku spalania modyfikowanych SHPR od udziału masowego związku neutralizującego

Fig. 4. Dependence of mass percentage of hydrogen chloride in the combustion products at burning the modified SHPRs on the mass percentage of scavengers

Stopień neutralizacji (n_{HCl}) oznacza ilość HCl, która ulega reakcji przez wprowadzenie 1% dodatku do składu SHPR. Obliczone stopnie neutralizacji dla poszczególnych związków neutralizujących przedstawiono w tabeli 2. Na neutralizację HCl wpływa zarówno kation jak i anion wytypowanych soli. Najlepszymi neutralizatorami są sole kwasów węglowego i azotowego (V). Zastosowanie soli z kationem o mniejszym promieniu jonu powoduje zwiększenie stopnia neutralizacji w zakresie od 0,2% do 1,4% – jest to mniejszy wpływ na właściwości neutralizujące niż zastosowanie soli z innym anionem.

The level of neutralisation (n_{HCl}) is the amount of HCl entering into reaction in effect of incorporation of 1% of an addition to the composition of SHRP. Levels of neutralisation calculated for particular scavengers are presented in table 2. The neutralisation of HCl is affected both by the cation and anion of the selected salts. The best neutralisers are made of salts of carbon and nitrogen acids. Application of a salt having the cation with lower radius of ion increases the level of neutralisation from 0.2% to 1.4% – it is a lesser influence on the neutralising properties than the use of a salt with another anion.

Tabela 2. Stopień neutralizacji chlorowodoru w produktach spalania modyfikowanych SHPR wyznaczony dla różnych związków neutralizujących

Table 2. Level of neutralisation of hydrogen chloride in the combustion products of modified SHRPs identified for different scavengers

Dodatek Addition	n_{HCl}	Dodatek Addition	n_{HCl}	Dodatek Addition	n_{HCl}	Dodatek Addition	n_{HCl}
Li ₂ CO ₃	1,19%	NaNO ₃	0,72%	NaDN	0,58%	KClO ₄	0,31%
Na ₂ CO ₃	0,95%	KNO ₃	0,67%	KDN	0,56%		

Wytypowane sole charakteryzują się właściwościami neutralizującymi chlorowódor podczas spalania zmodyfikowanych kompozycji SHPR. Zastosowanie do 30% dodatku soli kwasu węglowego eliminuje całkowicie HCl z produktów gazowych, podczas gdy pozostałe związki neutralizujące powodują zmniejszenie ilości HCl (maksymalnie do 1,6%). Jednak zastosowanie Li₂CO₃ lub Na₂CO₃ znacząco wpływa na obniżenie wartości zarówno impulsu właściwego jak i kaloryczności (wartości zbliżone do wartości dla paliw homogenicznych). Dobór odpowiedniego związku neutralizującego powinien zostać oparty o docelowe zastosowanie paliwa. Sole dinitroaminy mogą znaleźć zastosowanie w paliwach, w których wystarczająca jest tylko częściowa eliminacja HCl przy zachowaniu zbliżonych wartości kaloryczności i impulsu właściwego. Azotan(V) sodu powoduje największą neutralizację HCl przy zachowaniu najmniejszego wpływu na wartości kaloryczności i impulsu właściwego. Powyższe składy

The specific impulse (I_{sp}) may be considered as an increase of missile's movement in effect of burning of 1 kg of propellant's mass within 1 s. Fig. 2 shows the dependence of the specific impulse on the mass percentage of particular scavengers for modified SHRPs. Each selected addition effects a diminishing of propellant specific impulse. The lowest change of the specific impulse (to 4% referring to the value of base propellant) is for the propellants with additions of 30% of NaDN and KDN. Both salts of the nitrogen acid, potassium chlorate effect the reduction of the specific impulse from 5 to 9%, whereas both salts of the carbon acid by 30% (the change calculated for propellants containing 30% of scavenger addition). The specific impulse depends in a linear way on the amount of salt with the exception of lithium and sodium carbonates. The specific impulse and density of propellants affect the missile's velocity

można poddawać kolejnym modyfikacjom celem poprawy właściwości termochemicznych i termodynamicznych stosując, np. materiały wysokoenergetyczne – heksogen, oktogen.

4. Podsumowanie

Przeprowadzono szacowanie właściwości termochemicznych i termodynamicznych modyfikowanych stałych heterogenicznych paliw raketowych z wykorzystaniem związków neutralizujących: węglan sodu, węglan litu, sól potasowa dinitroaminy, sól sodowa dinitroaminy, chloran(VII) potasu, azotan(V) potasu i azotan(V) sodu. Wszystkie sole powodują obniżenie zawartości chlorowodoru w produktach spalania paliw. Na właściwości neutralizujące głównie wpływa część anionowa w soli. Zastosowanie węglanu litu lub sodu powoduje całkowitą eliminację HCl, podczas gdy kaloryczność i impuls właściwy również zmniejszają się do poziomu zbliżonego dla paliw homogenicznych. Optymalnym związkiem neutralizującym jest azotan(V) sodu, który jest najlepszym zbilansowaniem pomiędzy zmniejszeniem emisji HCl oraz zmniejszeniem kaloryczności i impulsu właściwego.

and maximal range. For this reason it is essential that the SHRP are characterised by the highest values for the specific impulse and the density.

4. Summary

Estimation of thermochemical and thermodynamic properties of modified solid heterogeneous rocket propellants was made for such scavengers as sodium carbonate, lithium carbonate, dinitramine potassium salt, dinitramine sodium salt, potassium chlorate, potassium nitrate and sodium nitrate. Each salt reduces the content of hydrogen chloride in propellants combustion products. The neutralising properties of the salt are mainly decided by the anion part. The application of lithium or sodium carbonates effect in complete elimination of HCl, and at the same time the caloricity and the specific impulse also go down to the level of homogeneous propellants. Sodium nitrate is an optimal scavenger as it provides a best balance between reduction of HCl emission and deterioration of the caloricity and the specific impulse.

Literatura / Literature

- Abd-Elghany, M., Klapötke, T.M., Elbeih, A. (2018). Environmentally Safe (chlorine-free): New Green Propellant Formulation Based on 2,2,2-trinitroethyl-formate and HTPB, *RSC Advance*, 11771–11777.
- Bennet, R.R. (1995). Low Acid Producing Solid Propellants, Propellants and Fuels, NASA. Marshall Space Flight Center, Aerospace Environmental Technology Conference, 105-114.
- Bogusz, R., Magnuszewska, P. i Florczak B. (2017). Badanie wpływu materiałów wybuchowych na wybrane właściwości heterogenicznego stałego paliwa raketowego o zmniejszonej zawartości HCl w produktach spalania, *Problemy Techniki Uzbrojenia*, Vol 143, 29–45. doi: 10.5604/01.3001.0010.6308.
- Cozzi, F., Manenti, S., Olivani, A., DeLuca, L.T., Ramaswamy, A.L. (2002). Ballistic Properties of Scavenged Solid Rocket Propellants, *RTO-MP-091*, 32.1–32.16.
- D'Andrea, B., Lillo, F., Faure, A., Perut, C. (2000). A New Generation of Solid Propellants for Space Launchers, *Acta Astronautica*, 47, 103–112.
- Jos, J. & Mathew S. (2017). Ammonium Nitrate as an Eco-Friendly Oxidizer for Composite Solid Propellants: Promises and Challenges, *Critical Reviews in Solid State and*

Materials Sciences, 42, 470–498.

- Kubota, N. (2007). Energetics of Propellants and Explosives, In: *Propellants and Explosives Thermochemical Aspects of Combustion*, 2 edition, WILEY VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69–112.
- Lund, G.K., Spinti, M.J., Doll, D.W. (1990). Solid Propellant Formulations Producing Acid Neutralizing Exhaust, *US5180452A*.
- Magnuszewska, P., Bogusz, R., Florczak, B. (2018). Badanie wpływu dodatków energetycznych na wybrane właściwości heterogenicznego stałego paliwa raketowego o zmniejszonej zawartości HCl w produktach spalania, *Problemy Techniki Uzbrojenia*, 144, 15–30. doi: 10.5604/01.3001.0011.5821.
- Scheffee, R.S. & Wheatley, B.K. (1997). Gas-generative Composition Consisting Essentially of Ammonium Perchlorate Plus a Chlorine Scavenger and an Organic Fuel, *US5861571A*.
- Terry, B.C., Sippel, T.R., Pfeil, M.A., Gunduz, I.E., Son, S.F. (2016). Removing Hydrochloric Acid Exhaust Products from High Performance Solid Rocket Propellant Using Aluminum-lithium Alloy, *Journal of Hazardous Materials*, 317, 259–266.
- Trache, D., Klapötke, T.M., Maiz, L., Abd-Elghany, M., DeLuca, L.T. (2017), Recent Advances in New Oxidizers for Solid Rocket Propulsion, *Green Chemistry*, 19, 4711–4736.
- Viswanath, J.V., Vijayaradhan, P., Mohan, T., Rao, N.V.S., Gupta, A., Venkataraman, A. (2018). Copper Chromite as Ballistic Modifier in a Typical Solid Rocket Propellant Composition: A Novel Synthetic Route Involved, *Journal of Energetic Materials*, 36, 69–81.
- Vo, T.T., Parrish, D.A. & Shreeve, J.M. (2014). Tetranitroacetimidic Acid: A High Oxygen Oxidizer and Potential Replacement for Ammonium Perchlorate, *Journal of the American Chemical Society*, 136, 11934–11937.
- Willer, R.L. & McGrath, D.K. (1990). High Performance Large Launch Vehicle Solid Propellants, *US5801325A*.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu badań naukowych na rzecz obronności i bezpieczeństwa państwa pn. “Przyszłościowe technologie dla obronności – Konkurs Młodych Naukowców” – umowa nr DOB – 2P/03/01/2018

The work is financed by The National Centre for Research and Development under scientific research program for national defence and security “Future technologies for defence – Young Scientists Competition” – contract no. DOB – 2P/03/01/2018

