



Badanie wpływu wodorku glinu na skład chemiczny produktów i ciepło spalania złożonych paliw raketowych

Andrzej PAPLIŃSKI*, Bogdan ZYGMUNT

*Wydział Mechatroniki i Lotnictwa, Wojskowa Akademia Techniczna,
ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa*

**autor korespondencyjny, e-mail: Andrzej.Paplinski@wat.edu.pl*

Artykuł wpłynął do redakcji 06.07.2012. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano 11.12.2013

Streszczenie. W pracy przedstawione zostały wyniki analizy składu chemicznego oraz parametrów termodynamicznych produktów spalania złożonych paliw raketowych zawierających wodorek glinu AlH_3 . Rozpatrywane są paliwa oparte na chloranie(VII) amonu (NH_4ClO_4), w których jako lepiszcze stosowany jest kauczuk typu HTPB. Jako składniki energetyczne paliwa rozpatrywane są Al i AlH_3 . Przedmiotem pracy jest zbadanie, w jaki sposób zastąpienie Al przez AlH_3 wpływa na skład chemiczny i właściwości produktów spalania. Skład chemiczny i parametry termodynamiczne produktów spalania określono za pomocą programu obliczeniowego MWEQ. Przy zachowaniu tego samego udziału masowego, wprowadzenie AlH_3 zamiast Al prowadzi do obniżenia temperatury produktów przemiany, wzrasta ilość moli produktów w stanie gazowym, odniesiona do jednostki masy paliwa. Uzyskane wyniki potwierdzają przydatność wodorku glinu AlH_3 jako perspektywicznego składnika energetycznego paliw raketowych.

Słowa kluczowe: termodynamika, złożone paliwa raketowe, wodorek glinu, produkty spalania

1. WSTĘP

Powszechnie stosowanym komponentem, który podnosi wydatek energetyczny materiałów wybuchowych jest pył aluminiowy.

Saletra amonowa jest niskoenergetycznym materiałem wybuchowym [1]. Praktycznie nie jest obserwowana detonacja ładunków zawierających tylko saletrę amonową. Dodanie proszku aluminium, który podwyższa jednostkowy wydatek energetyczny mieszaniny, pozwala na uzyskanie detonacji w ładunkach o średnicy kilku centymetrów. Stąd, proszki aluminium są standardowym składnikiem przemysłowych materiałów wybuchowych [2].

Proszki aluminium oraz innych metali (np. magnez, beryl) stosowane są również jako dodatki do paliw raketowych [3]. W przypadku paliw nie jest wymagana tak wysoka szybkość przereagowania dodatku energetycznego, jak w odniesieniu do kruszących materiałów wybuchowych, jednakże istotną staje się wielkość jego masy cząsteczkowej. Stosowanie paliw, których produkty spalania mają małą masę cząsteczkową, pozwala na zwiększenie efektywności napędu raketowego. W związku z tym, interesującym związkiem chemicznym do zastosowania jako energetyczny składnik paliwa raketowego staje się wodorek glinu AlH_3 . Wodorek glinu jest stosowany jako składnik paliw raketowych stosowanych w wyższych członach raket wielostopniowych, jak również jako potencjalne medium do składowania wodoru [4]. To ostatnie zastosowanie staje się aktualne zwłaszcza w kontekście prac nad silnikami wytwarzającymi produkty spalania przyjazne ekologicznie [5]. Praktyczne zastosowanie wodoru glinu napotyka wiele ograniczeń związanych z jego dużą podatnością na utlenianie, relatywnie małą stabilnością chemiczną i termiczną. Poza wytwarzaniem na potrzeby laboratoryjne, wodorek glinu jest produkowany w Stanach Zjednoczonych AP i Rosji [4]. Metoda otrzymywania AlH_3 oraz wstępne wyniki badań fizykochemicznych właściwości otrzymanych preparatów przedstawione zostały w pracy [6].

Przedmiotem niniejszej pracy jest analiza składu chemicznego i parametrów termodynamicznych produktów spalania paliw raketowych, w których jako dodatki energetyczne zastosowane zostały proszek aluminium lub wodorek glinu. Rozpatrywane są paliwa oparte na chloranie(VII) amonu kauczuku HTPB jako podstawowym składniku lepiszcza.

Skład chemiczny i parametry termodynamiczne produktów spalania rozpatrywanych paliw określone są za pomocą programu obliczeniowego MWEQ wykorzystującego metodę minimalizacji potencjału termodynamicznego mieszaniny reaktywnej [7], która pozwala na uwzględnienie występowania w produktach substancji chemicznych o małych, śladowych stężeniach molowych. Podczas wykonywania analiz szczególną uwagę zwrócona została na poprawny dobór danych opisujących zależność od temperatury ciepła właściwego, entalpii i entropii substancji zawierających związki chloru, glinu i wodoru.

2. METODYKA OBLICZEŃ ORAZ DOBÓR DANYCH TERMODYNAMICZNYCH

Warunkiem powodzenia obliczeń jest poprawny dobór danych wejściowych charakteryzujących właściwości termodynamiczne materiału wysokoenergetycznego oraz produktów przemiany. Eksperymentalnie określona wartość entalpii tworzenia otrzymana na podstawie pomiaru ciepła dekompozycji wodorku glinu wynosi $\Delta_f H_{\text{AlH}_3}(298,15) = -2,85$ kJ/mol [8]. W pracy [9] entalpia tworzenia AlH_3 określona została jako równa $\Delta_f H(298,15) = -2,92$ kJ/mol. Na podstawie teoretycznej analizy struktury orbitali elektronowych układów Al-H w pracy [10] otrzymana została wartość $\Delta_f H(298,15) = -3,76$ kJ/mol. Podczas obliczeń wykonywanych w przedstawianej pracy przyjmowana była wartość $\Delta_f H_{\text{AlH}_3}(298,15) = -2,90$ kJ/mol.

Wprowadzenie do mieszaniny AlH_3 zamiast Al powoduje znaczącą zmianę składu chemicznego produktów spalania. W przypadku występowania w składzie materiału reaktywnego, glin w czasie spalania dąży do formowania tlenku glinu Al_2O_3 . Jest to podstawowy związek chemiczny, który odpowiada za dodatni efekt energetyczny materiałów wybuchowych i paliw raketowych, do których dodawane są proszki aluminium. Wprowadzenie do mieszaniny, jaką jest paliwo, AlH_3 zamiast Al powoduje znaczący wzrost związków chemicznych, w których składzie występują H, Cl oraz Al. Obecność związków chemicznych zawierających pierwiastki H, Cl, O, Al w produktach spalania ujawnia się zwłaszcza w przypadku paliw raketowych, w składzie których występują Al lub AlH_3 oraz lepiszcza na bazie kauczuku, ze względu na silnie ujemny bilans tlenowy paliw tego rodzaju.

Temperaturowa zależność ciepła właściwego, entalpii i entropii substancji występujących w produktach spalania paliw raketowych będących mieszaniną chloranu(VII) amonu, HTPB oraz glinu określana była na podstawie tablic termochemicznych [11, 12].

W celu weryfikacji doboru listy substancji chemicznych, które występują w produktach spalania badanych paliw raketowych oraz poprawności doboru danych opisujących ich właściwości termodynamiczne, przeprowadzone zostały obliczenia kontrolne. Jako modelowe paliwo zawierające chloran(VII) amonu i lepiszcze na bazie kauczuku oraz glin rozpatrzone zostało paliwo o wzorze ogólnym $\text{C}_{7,750}\text{H}_{33,987}\text{N}_{6,253}\text{O}_{23,743}\text{Al}_{7,412}\text{Cl}_{5,788}$ oraz entalpii tworzenia $\Delta_f H_{\text{AlH}_3}(298,15) = -2,0442$ MJ/kg [13]. Szczegółowe porównanie temperatury i składu chemicznego produktów spalania rozpatrywanego paliwa z danymi zamieszczonymi w pracy [13] przedstawione zostało w tabeli 1.

Dla porównania, w tabeli 1 przytoczone zostały również wyniki obliczeń otrzymanych za pomocą programu opracowanego w Instytucie Technologii Chemicznej im. Fraunhofera (ICT) [14].

Otrzymane rezultaty ilustrują w szczególności trudności, jakie napotykanie są przy uwzględnianiu obecności w produktach spalania i określaniu stężeń substancji chemicznych zawierających pierwiastki H, Cl, O, Al. Lista związków chemicznych z tej grupy substancji uwzględniana w programie ICT jest nieco mniejsza niż w programie używanym w pracy oraz w danych zamieszczonych w pracy [13].

Tabela 1. Kontrolne obliczenia temperatury spalania i składu chemicznego produktów spalania paliwa modelowego, $p = 4$ MPa

Table 1. Control evaluations of temperature and chemical composition of combustion products of the model propellant, $p = 4$ MPa

Źródło	[9]	Szacowania własne	[13]
Temperatura, K	3551,3	3550,5	3544,9
Substancja chemiczna	Zawartość, mol/kg		
O	0,05034	0,05032	0,047915
O ₂	0,00995	0,00998	0,00928
O ₃			0,2355E-10
H	1,78084	1,77865	1,76790
H ₂	8,88075	8,88209	9,03891
OH	0,43366	0,43414	0,42554
HO ₂	0,000078	0,000101	0,0000955
H ₂ O	4,6138	4,63131	4,47268
H ₂ O ₂		0,000018	
N		0,000445	0,000434
N ₂	3,10743	3,10748	3,1078
N ₃		0,00000014	
NO	0,03629	0,03631	0,03604
NO ₂	0,0000037	0,0000037	0,00000302
N ₂ O		0,0000047	0,0000041
N ₂ O ₃		0,18E-12	
N ₂ O ₄		0,59E-18	
HN	0,000613	0,000611	0,000167
H ₂ N	0,000263	0,000263	0,000217
N ₂ H ₂		0,0000003	
N ₂ H ₄		0,125E-10	0,274E-10
NH ₃	0,000288	0,000288	0,000308
HNO		0,000062	0,0000578

HNO ₂			0,0000052
C(g)		0,0000024	0,0000024
CO	7,29797	7,29685	7,3047
CO ₂	0,45123	0,45235	0,44401
CH			0,0000020
CH ₂			0,0000047
CH ₃		0,0000095	0,0000105
CH ₄		0,000003	0,0000025
C ₂ H ₂			0,00000013
C ₂ H ₄		0,66E-11	0,70E-11
C ₂ H ₆		0,10E-14	
CHO	0,000754	0,000753	0,000757
CH ₂ O		0,000034	0,000045
CH ₃ OH		0,00000042	
CO ₂ H ₂		0,000014	0,000015
CHO ₂	0,000071		
HCOOH		0,000014	
HCN	0,000186	0,000186	0,000172
NCO		0,000011	0,000019
HNCO			0,000015
CN			0,000064
C ₂ N		0,00000011	
C ₂ N ₂			0,88E-12
Cl	0,60161	0,59862	0,61406
Cl ₂		0,00096	0,00104
ClO			0,00050
COCl			0,00036
CCl ₄			0,44E-15
CH ₃ Cl			0,000000090
HCl	4,56722	4,54958	4,74326
Al	0,010736	0,01064	0,009545
Al ₂	0,0000006	0,0000006	
AlO	0,02072	0,02072	0,01847
AlO ₂	0,000173	0,000172	0,00019
Al ₂ O	0,00737	0,00725	0,0036880,000436
Al ₂ O ₂	0,000459	0,000456	
Al ₂ O _{3(s)}	3,37333	3,36553	3,5003

Bardzo dobra zgodność uzyskiwana jest dla stężeń substancji chemicznych zawierających pierwiastki C, H, O, N. Występują nieznaczne różnice w otrzymanywanych wartościach stężeń molowych substancji zawierających pierwiastki Al, Cl, O, H. Ogólną zgodność wyników uzyskiwanych za pomocą metody obliczeniowej stosowanej w pracy z danymi literaturowymi można uznać za zadowalającą.

3. ANALIZA WPŁYWU WODORKU ALUMINIUM NA CHARAKTERYSTYKI PRODUKTÓW SPALANIA ZŁOŻONEGO PALIWA RAKIETOWEGO

W pracy, jako przykładowe paliwa raketowe modyfikowane dodatkiem proszków aluminium lub wodorku glinu, rozpatrywano mieszaniny tworzone na bazie chloranu(VII) amonu (NH_4ClO_4). Jako lepszycze rozpatrywany był kauczuk HTPB. Przyjmowano stałą zawartość HTPB, wynoszącą 15% udziału masowego. Skład chemiczny HTPB przyjęto jako odpowiadający kauczukowi R45M, którego dane cytowane są w pracy [15]. Wzór chemiczny oraz entalpia tworzenia kauczuku R45M przyjęte zostały na podstawie danych zamieszczonych w pracy [15]: $\text{C}_{7000}\text{H}_{11000}\text{O}_{84}\text{N}_{92}$; $\Delta_f H_{R45M}(298,15) = -1,844$ kJ/kg. Entalpię tworzenia NH_4ClO_4 przyjmowano jako wynoszącą $\Delta_f H(298,15) = -295,8$ kJ/mol. Rozpatrywano paliwa, w których zawartość proszku aluminium lub wodorku glinu wynosi, zamiennie, 10 lub 15%.

Wartości bilansu tlenowego (B_T) rozpatrywanych paliw raketowych zamieszczone zostały w tabeli 2.

Tabela 2. Bilans tlenowy rozpatrywanych paliw raketowych

Table 2. Oxygen balance of considered propellants

Zawartość chloranu(VII) amonu, %	HTPB, %	B_T , %	
		Al	AlH_3
85	15	18,7	
75	15	-31,0	-38,1
70	15	-37,2	-47,8

Rozpatrywane zawartości lepszycza (15%) oraz dodatków energetycznych (10-15%) są typowe dla praktycznie stosowanych paliw raketowych (por. [13]). Mieszaniny tego typu charakteryzują się ujemnym bilansem tlenowym, czego skutkiem są trudności w ustaleniu listy substancji chemicznych występujących w produktach spalania oraz poprawnym doborze danych termodynamicznych opisujących właściwości tych związków w funkcji temperatury (tabela 1). Trudności te wynikają z braku odpowiednich danych w dotychczas opracowanych tablicach termodynamicznych.

W tabeli 3 przedstawione zostały wartości temperatury spalania badanych paliw raketowych. Podawane wartości dotyczą spalania pod stałym ciśnieniem, $p = 7$ MPa. Otrzymane wyniki ilustrują w sposób ilościowy wpływ wprowadzenia do paliwa AlH_3 zamiast Al na obniżenie temperatury spalania. Jest to istotna korzyść, ze względu na zmniejszenie obciążenia temperaturowego dyszy silnika raketowego.

Tabela 3. Temperatura spalania rozpatrywanych paliw raketowych, $p = 7$ MPa

Table 3. Combustion temperature of considered propellants, $p = 7$ MPa

Zawartość chloranu(VII) amonu, %	HTPB, %	Temperatura, K	
		Al	AlH_3
85	15	2825,2	
75	15	3139,9	2916,9
70	15	3268,5	2953,9

W tabeli 4 przedstawione zostały wartości ciepła wydzielonego w czasie spalania rozpatrywanych paliw raketowych. Ze względu na duży wydatek energetyczny, jaki związany jest z powstawaniem Al_2O_3 , co jest przyczyną dodawania proszków aluminium jako dodatków energetycznych do paliw raketowych i materiałów wybuchowych, zamiana Al na AlH_3 może rodzić obawy pomniejszenia efektywności energetycznej paliwa.

Tabela 4. Wartości ciepła spalania oraz zawartość Al_2O_3 i H_2O w produktach spalania badanych paliw raketowych, $p = 7$ MPa

Table 4. Heat of combustion and Al_2O_3 and H_2O content in combustion products of considered propellants, $p = 7$ MPa

Zawartość chloranu(VII) amonu, %	HTPB, %	ΔQ , MJ/kg	Al_2O_3 , mol/kg	H_2O , mol/kg
85	15	4,28	-	14,75
		Al		
75	15	5,25	1,79	8,27
		AlH_3		
75	15	5,10	1,62	13,87
		Al		
70	15	5,68	2,61	12,50
		AlH_3		
70	15	5,55	2,43	19,29

Otrzymane wyniki dowodzą, że różnice w bilansie energetycznym (wielkość ciepła spalania odniesiona do jednostki masy przereagowanego paliwa), jakie następują w wyniku zamiany Al na AlH_3 , są niewielkie. Wodór zawarty w AlH_3 powoduje powstawanie w produktach zwiększonej ilości wody, której formowanie związane jest również ze znaczącym efektem energetycznym. W tabeli 4 podane zostały wielkości ciepła spalania (ΔQ) oraz stężenia molowe Al_2O_3 i H_2O w produktach spalania paliw zawierających Al oraz AlH_3 .

Relatywnie mała zmiana zawartości tlenku glinu Al_2O_3 , jaka następuje w wyniku zamiany Al na AlH_3 związana jest z tym, że ze względu na małą masę cząsteczkową wodoru, jego udział masowy w mieszaninie jest relatywnie mały. Natomiast wprowadzenie wodorku zamiast metalu powoduje znaczny wzrost w produktach ilości moli substancji w stanie gazowym. W tabeli 5 przedstawione zostały sumaryczne ilości moli (Σy_i) produktów w stanie gazowym, jakie powstają w wyniku spalania paliw zawierających odpowiednio glin i wodorek glinu.

Tabela 5. Ilości moli substancji w stanie gazowym powstające w wyniku spalania jednostki masy paliwa, $p = 7$ MPa

Table 5. Mole numbers of gaseous substances produced by combustion of unit mass of propellant, $p = 7$ MPa

Zawartość chloranu(VII) amonu, %	HTPB, %	Σy_i , mol/kg	
		Al	AlH_3
85	15	41,18	
75	15	38,88	43,57
70	15	37,83	44,94

Wprowadzenie wodorku glinu zamiast glinu prowadzi do wzrostu ilości moli produktów w stanie gazowym. Zarazem, ze względu na to, że wzrasta udział masowy wodoru w jednostce masy paliwa, następuje obniżenie średniej masy cząsteczkowej produktów spalania. Obok obniżenia temperatury produktów spalania, jest to drugi czynnik, który przesądza o przydatności wodorku glinu AlH_3 , jako perspektywnego składnika paliw raketowych.

4. WNIOSKI KOŃCOWE

1. W pracy przeprowadzone zostały obliczenia, które ilustrują wpływ zamiany Al na wodorek glinu AlH_3 na skład chemiczny i parametry produktów spalania złożonych paliw raketowych.
2. Na podstawie otrzymanych wyników mogą zostać sformułowane następujące wnioski:

- zastąpienie Al przez AlH_3 powoduje obniżenie temperatury produktów spalania paliwa raketowego;
 - zamiana Al przez AlH_3 tylko nieznacznie pomniejsza bilans energetyczny (ciepło spalania ΔQ) paliwa;
 - zastosowanie AlH_3 jako składnika złożonych paliw raketowych powoduje zwiększenie ilości moli substancji w stanie gazowym, jakie powstają w wyniku przereagowania jednostki masy paliwa. Jednocześnie, następuje obniżenie średniej masy cząsteczkowej produktów spalania.
3. Otrzymane wyniki obliczeń potwierdzają przydatność wodorku glinu AlH_3 jako perspektywicznego składnika paliw raketowych.

Artykuł zawiera wyniki pracy finansowanej przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju ze środków na naukę w latach 2009-2012 jako projekt badawczy nr O N209 1865 39.

LITERATURA

- [1] Zygmunt B., Maranda A., Buczkowski D., *Materiały wybuchowe trzeciej generacji*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa, 2007.
- [2] Maranda A., *Przemysłowe materiały wybuchowe*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa, 2010.
- [3] Kubota N., Survey of rocket propellants and their combustion characteristics, *Progress in Astronautics and Aeronautics, vol. 90. Fundamentals of Solid-Propellant Combustion*, pp. 1-52, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Washington, 1984.
- [4] Kowalewicz A., *Podstawy procesów spalania*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000.
- [5] Deluca L.T., Galfetti L., Severini F., Rossetini L., Meda L., Marra G., D'andrea B., Weiser V., Calabro M., Vorozhtsov A.B., Glazunov A.A., Pavlovets G.J., Physical and ballistic characterization of AlH_3 -based space propellants, *Aerospace Science and Technology*, 11, pp. 18-25, 2007.
- [6] Zygmunt B., Pietrzykowski A., Jurkowski J., Lipiński M., Dębski A., Synteza i zastosowanie wodorku glinu jako składnika paliw raketowych, *Materiały IX Międzynarodowej Konferencji Uzbrojeniowej nt. Naukowe Aspekty Techniki Uzbrojenia i Bezpieczeństwa*, Pułtusk, 25-28.09.2012.
- [7] Papliński A., An implementation of the steepest descent method to evaluation of equilibrium composition of reactive mixtures containing components in condensed phases, *Central European Journal of Energetic Materials*, 4, No. 1-2, pp. 135-150, 2007.
- [8] Sinke G.C., Walker L.C., Oetting F.L., Stull D.R., Thermodynamic properties of aluminum hydrides, *J. Chem. Phys.*, 47, pp. 2759-2761, 1967.

- [9] Qiu C., Olson G.B., Opalka S.M., Anton D.L., Thermodynamic evaluation of the Al-H system, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25, No. 6, pp. 520-526, 2004.
- [10] Wolverton C., Ozolins V., Asta M., Hydrogen in aluminum: First-principles calculations of structure and thermodynamics, *Phys. Rev. B*, 69, pp. 144109/1-144109/16, 2004.
- [11] Glushko V.P. (red.), *Termodinamicheskiye svoystva individualnykh veshchestv*, vol. I-IV, Moskva, Izd. Nauka, 1978-1982.
- [12] Chase M.W. (red.), NIST-JANAF Thermochemical tables, Monograph No. 9, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Gaithersburg, 1998.
- [13] Volkov V.T., Jagodnikov D.A., *Issledivaniye i stendovaya otrabotka raketnykh dvigatielej na tvierdom toplivie*, Izdatielstvo MGTU im. E. Baumana, Moskva, 2007.
- [14] Bathelt H., Volk F., Weindel M., *Der ICT-Thermodynamik-Code*, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Pfnztal-Berghausen, 2004.
- [15] Freedman E., Thermodynamic properties of military gun propellants, *Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 109. Gun Propulsion Technology*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Washington, pp. 67-86, 1988.

Investigation of the Influence of Aluminium Hydride AlH_3 on the Chemical Composition and Heat of Combustion of Composite Propellants

Andrzej PAPLIŃSKI, Bogdan ZYGMUNT

Abstract. The influence upon chemical composition and heat of combustion of composite propellant that occurs as a result of substitution of aluminium by its hydride AlH_3 is investigated. Propellants based on ammonium chlorate(VII) (NH_4ClO_4) modified by standard HTPB binder are considered. Chemical composition and thermodynamic parameters of combustion products are evaluated by MWEQ computer program supplied with large species database. The particular attention is paid to proper choose of thermodynamic data describing temperature dependence of heat capacity, enthalpy and entropy of chemical compounds belonging to Al-Cl-O-H group. The alteration of chemical composition and temperature of combustion products that is followed by replacement of Al by AlH_3 is illustrated in a quantitative mode. The prospective applicability of AlH_3 as an energetic component of composites propellants is confirmed.

Keywords: thermodynamics, composite propellant, aluminium hydride, combustion parameters