УДК 662.758.4:629.7.03 https://doi.org/10.15407/itm2022.03.085

О. М. ПОНОМАРЬОВ, О. О. ДОБРОДОМОВ, О. В. КУЛИК

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ АЗОТОВМІСНИХ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ РАКЕТНИХ ПАЛИВ

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
пр. Гагаріна, 72, 49010, Дніпро, Україна; e-mail: Ponomarov@ftf.dnu.edu.ua

Мета роботи – проведення аналізу можливості використання існуючих монопаливних композицій на основі водних розчинів високоенергетичних азотовмісних речовин у якості основного палива для двигунів невеликої тяги, наприклад для метеорологічних ракет, для двигунів верхніх ступенів та в системах керуючих двигунів космічних літальних апаратів. У роботі представлено підхід, у якому розглядається вибір та обґрунтування інгредієнтів на основі відновлюваних джерел енергії. Аналіз проведено першочергово з огляду на доступність компонентів палива, їх безпечність та енергетичну ефективність. Пропонується як альтернативне джерело використовувати енергію унітарного хімічного палива типу відновник та окисник (енергонасичені композиції). Створення невуглеводневих азотовмісних альтернативних джерел енергії з можливістю їх перетворення та акумулювання у природні цикли планетарного кругообігу азоту, кисню та води є актуальною проблемою. Приведено детальну інформацію про паливні суміші азотовмісних речовин у якості окисників, а також розглянуто ряд відновників, таких як спирти, аміди та інші в композиції з високоенергетичними добавками (алюміній, магній). Отримані розрахункові результати демонструють відповідність поставленим задачам та доводять можливість використання описаних композицій у якості основного палива для двигунів невеликої тяги.

Переваги нової паливної технології: доступність, низька собівартість, технологічність, екологічність та відносно низька токсичність, а головне – спрощення конструкції двигунної установки і стартового обладнання.

Запропонована паливна композиція, яка проходить дослідні випробування, і в майбутньому планується для використання в маршових двигунах суборбітальних ракет надлегкого класу з можливістю подальшого розвитку до орбітальної ракетної системи.

Ключові слова: *паливні технології, ракетні палива, монопаливо, «зелене» паливо, нітрат амонію, хімічна термодинаміка палива, реактивний двигун малої тяги.*

The goal of this work is to analyze the possibility of using existing monopropellant compositions based on aqueous solutions of high-energy nitrogen-containing substances as the main propellant for low-thrust engines, for example, for meteorological rockets, for upper-stage engines, and in spacecraft control engine systems. This paper presents an approach that considers the selection and justification of ingredients based on renewable energy sources, the analysis being carried out primarily from standpoint of the availability of propellant components and their safety and energy efficiency. It is proposed that the energy of unitary reducing agent – oxidizer chemical propellants (energy-saturated compositions) be used as an alternative source. The development of nonhydrocarbon nitrogen-containing alternative energy sources with the possibility of their conversion and accumulation into the planetary nitrogen, oxygen, and water cycles is an urgent problem. The paper presents detailed information on propellant mixtures of nitrogen-containing substances as oxidizers and considers a number of reducing agents, such as alcohols, amides, etc. in composition with high-energy additives (aluminum, magnesium). The calculated results obtained meet the objectives and demonstrate that the compositions considered can be used as the main propellant for low-thrust engines.

The advantages of the new propellant technology: availability, a low cost, produceability, environmental friendliness, a relatively low toxicity, and, primarily, a simpler design of the propulsion system and launch equipment.

The proposed propellant composition, which is under test, is planned for use in the sustainer engines of ultralight suborbital rockets with the possibility of further development to an orbital rocket system.

Keywords: *propellant technologies, rocket propellants, monopropellant, "green" propellant, ammonium nitrate, chemical thermodynamics of propellant, low-thrust jet engine.*

Вступ. У рідинних ракетних двигунах (РРД), в тому числі і в рідинних ракетних двигунах малої тяги поряд із двокомпонентними паливами знайшли застосування й однокомпонентні рідкі ракетні палива. Вони можуть використовуватись як в якості основного палива для живлення двигунів, так і в якості допоміжного – для забезпечення функціонування допоміжних агрегатів РРД (турбонасосного агрегату, рідинного акумулятора тиску тощо).

Однокомпонентні ракетні палива отримали обмежене застосування, тому що вони мають відносно низькі енергетичні характеристики і високу вибухонебезпечність. Але роботи по вдосконаленню та розробці нових типів однокомпонентних палив не зупиняються, тому що їх застосування дозволяє спростити паливну систему та підвищити надійність роботи РРД. При застосуванні однокомпонентного палива значно спрощуються умови виробництва, транспортування та заправки їм ракет [1].

Рідкі однокомпонентні ракетні палива можуть бути використані в якості основного палива для двигунів невеликої тяги, наприклад для метеорологічних ракет, для двигунів верхніх ступенів та в системах керуючих двигунів космічних літальних апаратів.

Рідкі однокомпонентні ракетні палива також використовуються в агрегатах ракетних двигунів, наприклад для рідинного однокомпонентного газогенератора. Шляхом реакції розкладання рідкого унітарного компонента (наприклад, перекису водню, гідразину) у присутності твердого каталізатора одержують високотемпературний газ, що є робочим тілом для газової турбіни турбонасосного агрегату системи подачі рідких компонентів палива до камери двигуна. Пакет каталізатора розташований безпосередньо в камері розкладання газогенератора. У такій схемі рідинний газогенератор, що працює на унітарному паливі, складається з камери розкладання, пакета з твердим каталізатором, головки форсунки газогенератора, що забезпечує надходження палива в камеру розкладання.

Однокомпонентні рідкі ракетні палива за типом хімічної реакції, що протікає, можна підрозділити на дві групи:

1) палива, в яких пальне та окислювач об’єднані в одній рідкій речовині у вигляді розчину хімічних сполук або стійкої емульсії, це унітарне паливо;

2) палива, що є стійкими речовинами, здатними під впливом підвищених температур або каталізатора екзотермічно розкладатися, утворюючи газоподібне високотемпературне робоче тіло.

Однокомпонентні рідкі ракетні палива характеризуються однорідністю складу і, отже, сталістю основних термодинамічних і теплофізичних властивостей продуктів згоряння або розкладання. Це забезпечує сталість ідеальних параметрів двигуна, таких як тяга та питомий імпульс тяги [3].

Вимоги до реактивних палив. Досвід застосування реактивних палив наводить, що вони повинні відповідати енергетичним вимогам, вимогам до кінетичних властивостей, експлуатаційним, економічним та екологічним вимогам [2, 3].

Вимоги до енергетичних характеристик рідких ракетних палив (РРП) :

- високе значення ідеального питомого імпульсу тяги або масової теплоти згоряння палива;
- велика густина палива;
- високе значення газової постійної продуктів згоряння палива $R_{зг}$;
- низьке значення показника адіабати продуктів згоряння;
- прийнятний рівень температури продуктів згоряння в камері $T_{зг}$.

Вимоги до кінетичних властивостей палива:

- можливість самозаймання палива у камері згоряння;
- низька температура займання компонентів палива;
- мала затримка займання;
- висока швидкість згоряння палива.

Вимоги до експлуатаційних характеристик палива:

- висока питома теплоємність;
- задовільна теплопровідність;

- висока температура кипіння;
- значна хімічна стійкість;
- низька в’язкість;
- стійкість при тривалому зберіганні;
- мінімальна корозійна активність;
- низька температура замерзання;
- висока температура кипіння;
- високі пожежна безпечність і вибухобезпека.

Вимоги до економічних та екологічних властивостей, які забезпечують задовільну собівартість в умовах конкуренції та безпеку експлуатації двигунів:

- низька вартість;
- доступність;
- наявність сировини для виготовлення;
- простота виготовлення;
- можливість використання палива, його компонентів і їх похідних в народному господарстві;
- компоненти палива і продукти їх згоряння не повинні бути токсичними;
- виробництво і експлуатація двигунів та палива повинні бути екологічно безпечними.

Слід зауважити, що не існує палива, яке задовольняло б усім переліченим вимогам. Тому під час підбору компонентів палива дослідникам доводиться шукати компроміси і знаходити оптимальні рішення.

Огляд однокомпонентних палив. Однокомпонентні ракетні палива за хімічним складом поділяють на мономолекулярні і сумішеві. До мономолекулярних однокомпонентних палив відносять речовини, в молекулі яких містяться як горючі елементи, так і необхідний для горіння кисень. Такими сполуками є, наприклад, складні ефіри азотної кислоти і різних одно-, дво- і триатомних спиртів (метилнітрат CH_3ONO_2, етилнітрат $C_2H_5ONO_2$, ізопропілнітрат $C_3H_7ONO_2$, етиленглікольдінітрат $C_2H_4(ONO_2)_2$, тринітрогліцерин $C_3H_5(ONO_2)_3$ та ін.), а також нітропарафіни (нітрометан CH_3NO_2, нітроетан C_2H5NO_2, нітропропан $C_3H_7NO_2$ тощо).

До однокомпонентних палив можуть бути віднесені і ендотермічні з’єднання, що виділяють під час свого розпаду велику кількість тепла і газоподібних продуктів (наприклад, гідразин N_2H_4, етиленоксид C_2H_4O, пероксид водню H_2O_2 та ін.) [2, 3].

Для підвищення енергетичних характеристик однокомпонентних палив ведуться дослідження по отриманню та вдосконаленню властивостей сумішевих палив.

У даний час у світовій космічній практиці пропонуються, досліджуються та проходять пробні випробування на космічних апаратах нові монопалива на основі іонних рідин, які відносяться до класу «зелених». Як монопаливо, так і продукти його повного розкладання та згоряння суттєво менш токсичні, ніж гідразин і продукти його розкладу [4].

Створення екологічно чистого палива, здатного забезпечувати енергією космічні літальні апарати, з ефективністю одного порядку або вище ніж у гідразину, є важливим аспектом розвитку хімічних ракетних палив. Також можна відзначити перевагу перед класичними паливами у збільшенні питомого імпульсу та вищій густині палива. Розвиток орбітальних рухових систем, що працюватимуть на «зеленому» ракетному паливі на сьогодні є прioритетом світових космічних агентств. Ведуться роботи по створенню та використанню «зеленого» виду ракетного монопалива і в Україні [4].

Азотовмісні паливні композиції. Палива на основі азоту мають ряд переваг перед паливами на основі вуглецю. Під час згоряння і подальшої обробки відпрацьованих газів більшості видів палив на основі азоту не виділяються парникові гази або шкідливі для здоров'я сполуки. Коли палива на основі азоту виробляються з використанням енергії з поновлюваних джерел, в процесі виробництва також не відбувається викидів парникових газів. Останніми роками зріс інтерес в основному до використання таких палив у силових установках військового призначення. Товарні паливні елементи, що використовують аміак, тепер комерційно доступні, а також паливні елементи, що використовують водень, який був відокремлений від аміаку. Енергетичні установки, що працюють на нітраті амонію і карбаміді, в даний час тестуються в лабораторних умовах. Продукти згоряння визначаються використовуваною технологією перетворення енергії. Склад газів, що відходять, паливних елементів містять лише продукти повного згоряння без побічних продуктів. Для палив на основі вуглецю – це двоокис вуглецю (CO_2) і вода (H_2O). У випадку палив на основі аміаку і нітрату – це N_2 та H_2O, продукти згоряння карбаміду містять CO_2, N_2 та H_2O [5].

Палива на основі азоту є одним з можливих шляхів розвитку застосування синтетичних палив [6]. Головним напрямом розробки «зелених» палив є використання іонних рідин, які являють собою водорозчинні сполуки, найвідомішими серед яких є нітрат амонію (AN), динітрамід амонію (ADN) та нітрат гідроксиламіну (HAN). Ці сполуки є базовими для створюваних «зелених» видів ракетних палив, галузь їх застосування – від ракет до мікродвигунів на супутниках. Ці речовини добре розчинні у воді та розчинні в спиртах. Іонна рідина, яка є основною складовою «зеленого» палива, має властивості окислювача. В якості пального може бути використано, наприклад, етиловий або метиловий спирт або інші горючі сполуки.

Однак ці композиції мають свої недоліки, такі як гігроскопічність, фазовий перехід при кімнатній температурі та низька швидкість горіння. Тому тривають дослідження, щоб подолати проблеми для різних програм. Сучасні дослідження зосереджені на фазовій стабілізації та модифікації швидкості горіння для створення палива з покращеними властивостями [6].

Використання ADN та HAN з їх модифікаціями є головними напрямами у розробці та створенні «зелених» палив. Енергетичні властивості нітрату амонію дещо нижчі, але технологія його виробництва простіша та він більш доступний на ринку, тому паливні суміші на його базі можуть конкурувати в порівнянні з традиційними або азотовмісними паливами. Крім того слід зауважити, що суміші на основі водного розчину нітрату амонію окрім низької ціни та доступності є досить пасивною речовиною, що дозволяє відмовитись від використання дорогих, корозійностійких матеріалів та покриттів для баків та пневмогідравлічної системи.

Для згоряння унітарного палива (монопалива) не потрібне повітря. Після термокаталітичного розкладання окислювального компонента палива в камері згоряння відбувається горіння паливного компонента, що забезпечує тягу двигуна. Найчастіше в ракетних, вогнепальних та промислових технологіях використовують сумішеві унітарні палива на основі енергонасичених сполук (C, N, O, H) – атомів. Легкоплавкі та легкорозчинні суміші окислювач + відновник + вода – на основі безвуглецевого окислювача нітрату амонію (NH_4NO_3), що легко поєднується із співрозчинними горючими речовинами у водній фазі – найбільш дешеві та безпечні унітарні палива.

Нітрат амонію – це сіль азотної кислоти, яка знайшла широке застосування в різних галузях народного господарства та промисловості. Нітрат амонію являє собою білу кристалічну речовину з високою гігроскопічністю, добре розчинний у воді, аміаку, піридині, етанолі. Нітрат амонію володіє здатністю вивільнення великої кількості кисню при термічному розкладанні, тому одне з основних практичних застосувань – як окислювач у вибухових системах, також має достатньо високий тепловий ефект для використання у високоенергетичних системах.

Пожежна небезпечність та вибухонебезпечність легкоплавких водонітратних сумішей наближаються до розчинів «рідких азотних добрив» на основі нітрат амонію плюс карбамід, а потенційна енергонасиченість – до бездимних порохів. Екзотермічне розкладання чистого нітрату амонію настає при (210 – 230)^{0}C, а карбаміду – при (240 – 250)^{0}C.

Пропонується паливна технологія, що повинна забезпечувати базовим вимогам щодо енергетичних властивостей, екологічності та доступності. Як базові інгредієнти монопалива пропонуються: окислювач – недефіцитний нітрат амонію, відновник – карбамід, етиловий або метиловий спирт та ін. Для підвищення енергетичних властивостей комбінації в суміш пропонується додавання високоенергетичних складових (алюміній, магній).

Список вихідних компонентів для розрахункового обґрунтування робочих параметрів паливної технології, наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Окислювачі	Відновлювачі	Розчинники	Підсилювачі горіння
Нітрат амонію (NH_4NO_3) Перхлорат амонію (NH_4ClO_4) Перхлорат натрію ($NaClO_4$) Нітрат натрію ($NaNO_3$) Нітрат калію (KNO_3) Нітрат магнію ($Mg(NO_3)_2$)	Карбамід ($CO(NH_2)_2$) Уротропін ($C_6H_{12}N_4$) Нітрат карбаміду ($CO(NH_2)_2{\cdot}HNO_3$) Ацетамід (C_2H_5NO) Етанол (C_2H_5OH) Метанол (CH_3OH) Ізопропіл ($(CH_3)_2CHOH$)	Вода (H_2O) Аміачна вода ($NH_3{\cdot}H_2O$)	Алюміній (Al) Магній (Mg) Фосфор червоний (P) Оксид заліза (Fe_2O_3)

Термодинамічне моделювання та розрахунки проводилися за допомогою програмного комплексу (ПК) АСТРА [7]. При проведенні розрахунків за ПК АСТРА використано довідникові дані ентальпії утворення складових паливної композиції.

Нижче наведено приклад розрахунку перспективної паливної суміші для застосування в атмосферних умовах в модельних та метео-ракетах.

Фізичні параметри моделювання: температура компонентів T = 298 K, тиск у камері згоряння p_{co} = 7 МПа, тиск на виході з сопла p_a = 0,1МПа.

Склад паливної композиції:

- нітрат амонію (NH_4NO_3) – 50%;
- перхлорат амонію (NH_4ClO_4) – 7,5%;
- етанол (C_2H_5OH) – 5,5%;

- алюміній (Al) – 17%;
- вода (H_2O) – 20%.

В результаті розрахунків отримано значення питомого імпульсу I = 259 с.

Отримані розрахункові результати демонструють задовільну відповідність параметрів суміші поставленим задачам та доводять можливість використання описаних композицій у якості основного палива для двигунів невеликої тяги, наприклад для метеорологічних ракет, для двигунів верхніх ступенів та в системах керуючих двигунів космічних літальних апаратів.

Запропонована паливна композиція в цей час проходить цикл натурних випробувань в рамках освітнього дослідницького проєкту, і в майбутньому планується для використання в маршових двигунах суборбітальних ракет надлегкого класу з можливістю подальшого розвитку до орбітальної ракетної системи.

Висновки. Дослідження альтернативних хімічних ракетних палив, зокрема однокомпонентних, є важливою та сучасною задачею, яка має багато різносторонніх аспектів, щодо відповідності енергетичних параметрів палива і одночасно безпечності та екологічності.

Можна відзначити переваги запропонованої нової паливної технології: доступність, низька собівартість, технологічність, екологічність та відносно низька токсичність.

Одним з головних переваг застосування ракетних двигунів малої тяги з монопаливним робочим тілом у порівнянні з застосуванням класичної двокомпонентної схеми є спрощення конструкції двигунної установки, ракетного блоку і стартового обладнання. Це також може суттєво зменшити загальну вартість ракети або космічного апарата.

Азотовмісні паливні композиції також можуть знайти застосування в інших галузях промисловості та народного господарства, зокрема в перспективних альтернативних енергетичних установках, в умовах сучасних викликів перед енергетичними проблемами людства.

1. *Братков А. А., Серегин Е. П. Горенков А. Ф.* и др. Химмотология ракетных и реактивных топлив. Под ред. А.А. Браткова. М.: Химия, 1987. 304 с.
2. *Зрелов В. Н., Серегин Е. П.*Жидкие ракетные топлива. М.:Химия, 1975. 320 с.
3. *Егорычев В. С., Кондрусев В. С.* Топлива химических ракетных двигателей. Самара: Изд-во Самар. гос. Аэрокосм. ун-та, 2007. 72 с.
4. *Тимошенко В. І., Патриляк Л. К., Книшенко Ю. В.* та ін Застосування «зеленого палива» в системах реактивних керуючих двигунів малої тяги. Технічна механіка. 2021. № 4. С. 29–43. https://doi.org/10.15407/itm2021.04.029
5. *Lauf Jutta & Rusow, Wsewolod & Zimmermann, Reiner.* (2021). Nitrogen based propellants as substitute for carbon containing fuels. [Електронний ресурс] / NATO Energy Security Centre of Excellence. [Офіційний веб-сайт]. URL : https://enseccoe.org/data/public/uploads/2021/04/nato-ensec-coe-nitrogen-based-propellants-as-substitute-for-carbon-containing-fuels-jutta-lauf-wsewolod-rusow-reiner-zimmer-mann.pdf. Дата звернення: 2.09.2022.
6. *Elisha, Oren & Mosevitzky Lis, Bar & Miller, Elisa & Arent, Douglas & Valera-Medina, Agustin & Grinberg Dana, Alon & Shter, G. & Grader, Gideon.* (2020). Progress and Prospective of Nitrogen-Based Alternative Fuels. Chemical Reviews. 120. 10.1021/acs.chemrev.9b00538. [Електронний ресурс] / U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information. [Офіційний веб-сайт]. URL: https://www.osti.gov/pages/servlets/purl/1660033. Дата звернення: 2.09.2022. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00538
7. ПК АСТРА 4 / рс, версия 1:07С. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах: описание применения. МГТУ им. Баумана. М.: МГТУ им. Баумана, 1991. 38 с.

Отримано 12.09.2022,
в остаточному варіанті 03.10.2022