

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMÂNIA



(11) **RO 129359 B1**

(51) **Int.Cl.**

C06B 43/00 (2006.01),

C06B 45/06 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00903**

(22) Data de depozit: **26/11/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/04/2018** BOPI nr. **4/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2014 BOPI nr. **4/2014**

(73) Titular:
• **A.D.D.A.- ASOCIAȚIA DEDICATĂ
DEZVOLTĂRII ÎN ASTRONAUTICĂ.S.R.L.,
STR. PICTOR OCTAV BĂNCILĂ NR. 18,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

• **RUGESCU DRAGOȘ RADU DAN,
STR. PICTOR OCTAV BĂNCILĂ NR.18,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RUGESCU DRAGOȘ RONALD,
STR. PICTOR OCTAV BĂNCILĂ NR. 18,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4108696; US 4950341

(54) **PROPULSANT ETEROGEN ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE**

Examinator: ing. **ANDREI ANA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat,
la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în
termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de
acordare a acesteia

RO 129359 B1

Invenția se referă la compoziții de propulsanți solizi, pentru motoare rachetă de dimensiuni mici sau moderate, și pentru gazogeneratoare, cu masa încărcăturii de propulsant în general sub 100 kg. Mai specific, invenția se referă la combinații propulsante cu aprindere sigură și combustie ecologică și stabilă la presiuni foarte reduse, aproape de vacuum, dar cu performanțe termochimice ridicate.

Propulsanții sunt folosiți în motoarele rachetă drept masă reactivă de sacrificiu, expulzată rapid din motor prin accelerare termică în componenta denumită efuzor sau ajutoraj, expulzare realizată prin transformarea căldurii dezvoltate prin combustia stabilă a propulsantului, gazificat în cameră, în energie cinetică a produselor de combustie gazoase în ajutorajul reactiv. În gazogeneratoare, propulsanții sunt folosiți numai pentru producerea de gaze la o temperatură relativ ridicată, fără accelerare. În cazul propulsanților solizi, fabricați sub forma unui corp geometric denumit calup, combustia este un proces exotermic gradual, complet neexploziv, produs pe suprafața liberă a calupului de propulsant. Viteza de ardere sau de consumare a propulsantului solid U_a este definită ca viteza de pătrundere a frontului de gazificare în masa de propulsant, măsurată perpendicular pe suprafața de ardere, și depinde de compoziția chimică a propulsantului Ξ (mai ales de prezența catalizatorilor) și de intensitatea transferului termic de la gaze la suprafața de ardere, care, la rândul lui, depinde de presiunea locală a gazelor p_c și de temperatura inițială a propulsantului t_i . În general, presiuni mai ridicate produc viteze de ardere mai ridicate. Relația funcțională cantitativă ce leagă viteza de ardere de presiune se numește lege de ardere a propulsantului solid $U_a(\Xi, p_c, t_i)$ [Alemasov, V. E., Dregalin A. F., and Tișin, A. P. (1969), *Teoriia raketnyh dvigatelei*, Izd. Mashinostroenie, Moskva, 419 pag., Sarnier, Stanley F. (1966), *Propellant Chemistry*, Reinhold, p. 417, Dadieu, Armin, Damm, Ralf, and Schmidt, Eckart W. (1968), *Raketentreibstoffe*, Springer-Verlag, Wien, New York, L. C. Cat. No. 67-28408, with 278 fig., 247 tables, 2770 references, xviii, 805 pag., Rugescu, R. D. (2005), *Thermische Turbomaschinen*, ISBN 973-30-1846-5, Ed. D.P. București, p. 206]. Specifică oricărui propulsant solid consacrat este imposibilitatea desfășurării combustiei la presiuni mai mici decât limita de combustie stabilă p_{lim} , sau la temperaturi foarte reduse. Propulsanții conform prezentei invenții au aceste limite considerabil reduse.

Propulsanții eterogeni consacrați aparțin sistemului de elementele chimice Cl-O-N-C-H-K (în ordinea electronegativității), din combustia cărora rezultă produsele de ardere principale, majoritatea gazoase, HCl, N_2 , CO_2 , CO, H_2O , H_2 , KCl și $K_2CO_3^{**}$ (prin convenție, un asterisc desemnează faza lichidă, iar două asteriscuri, faza solidă a substanței). Dintre aceste produse, acidul clorhidric și monoxidul de carbon (subliniate) sunt toxice și deci considerate noxe. În motoarele de rachetă mari, folosite curent pentru propulsia rachetelor spațiale sau militare, aceste componente toxice sunt produse în cantități enorme. Propulsanții conform prezentei invenții nu produc deloc acid clorhidric, și produc o cantitate considerabil redusă de monoxid de carbon, datorită compoziției chimice și catalizatorilor adecvați.

Stadiul tehnicii

Sunt cunoscute inovațiile, propuse de unii autori internaționali încă din anii 1950, pentru ridicarea eficienței de propulsie a propulsanților solizi pentru motoare rachetă, prin sporirea raportului de amestec oxidant-carburant, și prin ridicarea temperaturii și vitezei de combustie cu ajutorul unor catalizatori [Clarke T. H., Stegeman G. (1939), *Heats of combustion of some mono- and disaccharides*, J. Am. Chem. Soc, Vol. 61, pp. 1726-1730.]. Totuși, folosirea sistematică a catalizatorilor pentru controlul vitezei de ardere a propulsanților eterogeni a apărut numai în anii 1960, în special datorită progreselor înregistrate de firma Thiokol în domeniul aplicațiilor militare. Lucrări publicate pe această temă au apărut de regulă în anii 1970 [Hans

Mielke (1959), *Raketentechnik*, VEB Verlag Technik Berlin, 296 pp., Burnside C. H. (1975), "Correlation of ferric oxide surface area and propellant burning rate", Technical Report - AIAA Paper 75-234, AIAA, Pasadena, CA, USA., Kishore K., Sunitha M. R. (1979), *Effect of transition metal oxides on decomposition and deflagration of composite solid propellant systems: a survey*, AIAA Journal, Vol. 17, No. 10, pp. 1118-1125.]. Brevetele legate de astfel de propulsanți, de regulă cu catalizatori, au rămas în principal axate pe compozițiile având la bază oxidanții din grupa percloraților, în special perclorat de amoniu NH_4ClO_4 [Carvalho P., Gadiot, G.M.H.J.L. and Klerk W.P.C. (1995), Thermal decomposition of phase-stabilised ammonium nitrate (PSAN), hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) based propellants. The effect of iron (III) oxide burning-rate catalyst, *Thermochimica Acta*, Vol. 269-270, pp. 273-293, Richard Nakka (2003), Solid Propellant Burn Rate, <http://nakka-rocketry.net/burnrate.html#top>., Richard Nakka (2004), Experiments with Oxides and Other Possible Burn Rate Modifiers, Web page <http://www.nakka-rocketry.net/oxidex.html>].

Principalele neajunsuri ale propulsanților eterogeni consacrați sunt:

- (a) presiunea relativ ridicată ($2 \div 28$ bar), necesară pentru o combustie stabilă;
- (b) necesitatea termostatării permanente în cazul azotatului de amoniu;
- (c) noxele emise de oxidanții clorurați.

Propulsanții conform prezentei invenții înlătură aceste inconveniente prin aceea că, datorită oxidanților și catalizatorilor potriviți, pot arde stabil, la presiuni foarte mici, chiar subatmosferice, de asemenea, cu o cantitate redusă de noxe.

În domeniul tehnologiei spațiale se resimte lipsa unor combinații propulsante ieftine, dar performante, pentru utilizare sigură în micropropulsoare, dispozitive pirotehnice și gazogeneratoare de bord pentru aparatele spațiale, sau în propulsia microrachetelor și a sistemelor rachetă antigrindină. Propulsantul foarte sigur, pulbere neagră, are temperatura de combustie și impulsul specific deosebit de reduse, iar cei câțiva înlocuitori cunoscuți au impuls specific limitat și sunt costisitori, fiind utilizați ca dispozitive auxiliare de aprindere pentru propulsanții principali.

Numeroase brevete au fost solicitate, în special după anii 1950, referitoare la recepturi și tehnologii de fabricație a propulsanților solizi omogeni [Shaver, Robert G. (1973), *Nitrocellulose Propellant Compositions Containing Inorganic Oxidizing Agents with Aluminum*, US3779S26] și eterogeni [Gotzmer, Cari Jr. (1976), *Process for preparing high density solid propellants*, US3981756, Biddle, Richard A. (1977), *Solid Propellant with Burning Rate Catalyst*, US4057441, Ashmore, Charles I. et al. (1978), *Solid propellant having incorporated therein a ferrocene combustion catalyst*, US Patent 4108696, Bice, Harold C. (Penns Grove, NJ) Bro, Manville I. (Wilmington, DE) Dalton, John R. (Broomall, PA) (1976), *Propellant grain with alternating layers of encapsulated fuel and oxidizer*, United States Patent 3995559, Haury, Vernon E. (Santa Susana, CA), Golding V, David R. (Malibu, CA) (1974), *Solid Propellant Containing Fuel-Oxidizer Component Prepared from Fused Oxidizers*, United States Patent 383793J8, Flynn, James P. (Midland, MI), Lane, George A. (Midland, MI), Plomer, John J. (Midland, MI) (1975), *Plasticized nitrocellulose propellant compositions containing hydrazinium nitroformate and aluminum hydride*, United States Patent 3862864], sau hibridi [Schoyer H. F. R. (Zoetermeer, NL), Kortling P. A. O. G. (Uwintsheul, NL), Mul J. M. (Delft, NL), Assignee European Space Agency (Paris, FR) (1990), *Hybrid High-performance propellant combinations for a rocket engine*, United States Patent US4938814, Schoyer H. F. R. (Zoetermeer, NL), Kortling P. A. O. G. (Uwintsheul, NL), Mul J. M. (Delft, NL), Assignee European Space Agency (Paris, FR)

(1990), **High-performance propellant combinations for a rocket engine, United States Patent US4950341**], majoritatea cu introducerea unor aditivi și catalizatori, destinați sporirii vitezei de combustie, a impulsului-densitate [Comfort, Theodore F. (Alliant Techsystems Inc., Hopkins, MN) (2000), **Solid rocket propellant, US6Q66214**], sau reducerii efectului temperaturii inițiale a propulsantului asupra vitezei de ardere. S-au propus numeroase soluții pentru a realiza o aprindere sigură a propulsanților solizi la temperaturi proprii coborâte, specifice pornirii combustiei în condiții meteorologice grele. Recepturi destinate utilizării la presiuni de combustie reduse, dar oferind impuls specific ridicat, nu au fost propuse.

În seria de brevete cunoscute, ce propun oxizi ai unor metale drept catalizatori pentru viteza de ardere sau aditivi pentru sporirea impulsului-densitate, se remarcă, de exemplu, brevetul emis recent (2000) în Statele Unite ale Americii, **US 6066214**. În acest brevet se propune, aparent surprinzător, utilizarea trioxidului de bismut, în amestec cu percloratul de amoniu, drept oxidant, în proporția considerabilă de 20% în propulsantul eterogen de bază. Însă un oxid metalic constituie deja un produs final de combustie cu oxigenul, și mai puțin o sursă de oxigen, cu excepția peroxidilor foarte instabili. Totuși, inventatorul citat susține că, prin introducerea trioxidului de bismut, ar crește impulsul-densitate livrat de propulsantul eterogen de bază, dar curba utilizată de acesta pentru calculul impulsului-densitate este distorsionată voit de inventator, prin aplicarea unei medieri neprecizate și aparent eronate a forței de tracțiune măsurate pe standul de probă. O eroare de interpretare a datelor experimentale face ca desenele 1 și 2 ale brevetului **US 6066214** să nu fie geometric asemenea. Examinând diagramele din fig. 3 a prezentului brevet, se observă că forța de tracțiune și presiunea sunt în realitate permanent proporționale. Este astfel discutabilă interpretarea dată de inventator măsurătorilor sale experimentale, care este singura argumentare a brevetului american **US 6066214**. Totuși, deși în textul aceluși brevet nu este dată o explicație pentru comportamentul oxidant al trioxidului de bismut, se poate aprecia că acest oxid poate reacționa într-adevăr cu carbonul sau cu hidrogenul, la temperaturile mari de combustie ale propulsantului eterogen respectiv (peste 2500°C), dar eficiența propulsivă a descompunerii este redusă.

Într-adevăr, deși entalpia de formare a oxidului de bismut (III) este coborâtă, sugerând că oxidul este stabil, literatura arată că, prin încălzire, acesta reacționează cu cărbunele, spre a da bismut metalic și monoxid de carbon [Silberberg, Martin S. (2006), **Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change, 4th ed., McGraw-Hill Higher Education, Boston, MA, p. 128**], deoarece entalpia de formare la temperaturi mai ridicate crește. Aceste caracteristici sunt în concordanță cu temperatura de topire relativ redusă (817°C [Patnaik, Pradyot (2003). **Handhook of Inorganic Chemical Compounds. McGraw-Hill, ISBN 0070494398**]) față de oxizii altor metale. Pentoxidul de bismut (V) este și mai instabil, prin încălzire descompunându-se în trioxid, cu eliberare de oxigen. Dacă trioxidul, la rândul său, se descompune la temperatura de combustie în bismut metalic vaporizat (plaja fazei lichide a bismutului în condiții normale este 271,5÷1564°C) și oxigen, similar cu oxidul de plumb PbO, utilizat drept catalizator în procente reduse (sub 1%) în unii propulsanți [Rugescu, R. D. (2000), **Burning Laws of Solid Propellants by Multiple Splines, Scientific Bulletin of U.P.B., series B, Chemistry and Materials Science, 62, 1(2000), pp. 41-50**], proprietățile trioxidului de bismut Bi₂O₃ ($\rho = 8,90 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 465,95896 \text{ g/mol}$ [*** Mr. Everett's web page, Dibismuth trioxide, Thermodynamic Values, page accessed 120124, <http://www.mrteverett.eom/Chemistry/qcompounds.asp?CAS=1304-76-3>]; $\Delta H_f^0 = -573,87744 \pm 1,2 \text{ kJ/mol}$ [Dean John A. (1979),

Lange's Handbook of Chemistry, 12th ed.; McGraw-Hill Book Company: New York, NY, p. 9:4-9:94, *** Mr. Everett's web page, Dibismuth trioxide, Thermodynamic Values, page accessed 120124, [http://www.mrteverett.com/Chemistry/q compounds.asp?CAS=1 304-76-3](http://www.mrteverett.com/Chemistry/q%20compounds.asp?CAS=1304-76-3)) relevă că acesta conține puțin oxigen (10%).

Descompunerea sa absoarbe însă energie termică considerabilă, iar bismutul metalic rezultat, deși în fază de gaz, are o masă atomică mare, apropiată de a plumbului, fiind cu greu accelerat termic în ajutorul reactiv. Mai mult, deoarece prin destindere temperatura locală din ajutoraj coboară sub 1500°C, apare o undă de condensare a vaporilor de bismut în picături lichide foarte dense (10 g/cm³), care nu mai pot fi accelerate în continuare. Se înregistrează astfel pierderi de impuls specific de până la 20% prin defazaj cinetic [Alemasov, V. E., Dregalin A. F., and Tișin, A. P. (1969), *Teoriia raketnyh dvigatelei*, Izd. Mashinostroenie, Moskva, p. 419]. Din toate aceste motive, valabilitatea afirmațiilor din brevetul respectiv este tehnic discutabilă. Mai mult, nu se menționează vreun efect al oxidului de bismut asupra vitezei de combustie, iar privind toxicitatea, recent s-a dovedit experimental că bismutul este slab radioactiv, lucru care nu se cunoștea până în anul 2003 [Marcillac, Pierre de; Noel Coron, Gerard Dambier, Jacques Leblanc, and Jean-Pierre Moalic (April 2003). "Experimental detection of a-particles from the radioactive decay of natural bismuth". *Nature* 422 (6934), pp. 876-878], încât bismutul nu mai poate fi considerat complet inofensiv.

În concluzie, exemplul prezentat nu aduce ameliorări asupra impulsului specific, nu reduce presiunea de combustie stabilă, și nu mărește viteza de ardere a propulsantului. După studierea și a altor exemple din literatura internațională privind brevetele, se constată că niciunul dintre brevetele cunoscute nu propune utilizarea oxidantului clorat de potasiu KClO₃, însoțit de catalizatori, pentru fabricarea compozițiilor eterogene, și niciunul dintre brevetele menționate nu face referire la catalizatorii multipli care însoțesc oxidantul azotat de potasiu KNO₃ în recepturi eterogene cu performanțe sporite.

Invenția propusă elimină neajunsurile menționate anterior, realizând o combustie stabilă la presiuni mici, chiar subatmosferice, cu viteză de ardere sporită, chiar la presiuni mici, fără necesitatea termostatării propulsantului, înlăturând complet noxele în exploatare, având o aprindere sigură chiar la presiuni mici și fabricație simplă, cu costuri reduse.

Propulsantul solid eterogen propus, destinat utilizării în motoarele rachetă sau în gazogeneratoare, rezolvă problema tehnică propusă, fiind realizat sub forma unui amestec fizic de pudre, cu granulația controlată, amestec ce conține un oxidant anorganic cristalin, care poate fi clorat de potasiu sau azotat de potasiu, un carburant organic cristalin, de tipul unei zaharide sau polizaharide, părțile originale fiind:

(a) raportul optim oxidant/carburant, legat de asigurarea impulsului specific ridicat, combinat cu aprinderea sigură și combustia stabilă la presiuni și temperaturi scăzute,

(b) adăugarea, în cantități limitate la 0,5÷5% masice, a unor substanțe catalizatoare, incluzând bioxid de mangan, trioxid de samarium și alți oxizi, sulfurile unor metale tranziționale și compuși metaloorganici de tip ferocene, de asemenea, fin divizate și amestecate intim cu pudra de oxidant și carburant, amestec ce se compactează fie prin presare lentă, sub o presă hidrolică într-un tub cilindric din material ușor și ignifug, de dimensiuni potrivite aplicației, fie prin încălzirea controlată și topirea ușoară a carburantului organic, cu turnarea ulterioară a amestecului într-un tub similar cu cel descris anterior, și realizarea unei suprafețe de ardere cu geometria dorită, și

(c) prin utilizarea unei matrițe negative de rigidizare și presare, având forma dornului interior potrivită cu legea de ardere urmărită.

Propulsantul eterogen, datorită noii tehnologii simple de realizare, poate fi fabricat domestic sau pe scară industrială, fiind potrivit în special pentru echiparea micromotoarelor rachetă și a gazogeneratoarelor de bord cu impuls total limitat, și care lucrează la presiuni reduse, permițând o construcție ușoară, micromotoare eventual chiar în întregime consumabile, cu fiabilitate ridicată și ieftine, datorită presiunilor reduse de combustie și tehnologiei simple. Propulsantul conform invenției este în mod special adecvat utilizării pe microrachete de sondaj atmosferic, sau pe rachete antigrindină și aparate spațiale orbitale de mici dimensiuni, cum sunt microsateleții.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- calupul de propulsant eterogen, definit prin revendicarea 1, are o aprindere sigură;
- combustia calupului de propulsant este stabilă chiar la presiuni mici, subatmosferice;
- combustia calupului de propulsant nu produce noxe;
- calupul de propulsant nu necesită termostatare;
- tehnologia de fabricație este simplă;
- costurile materialelor și fabricației sunt reduse.

Scurtă prezentare a desenelor

Fig. 1 reprezintă, în semisețiune, un exemplu de realizare a matriței pentru presarea calupului de propulsant în interiorul unui tub cilindric circular, de consolidare și ecranare, conform invenției.

Fig. 2 reprezintă, în secțiune, un exemplu de realizare a geometriei calupului de propulsant în interiorul tubului cilindric circular, de consolidare și ecranare.

În fig. 3 sunt reproduse diagramele forței de tracțiune și presiunii măsurate într-un micromotor rachetă, realizat cu propulsantul propus conform invenției, și înregistrate pe standul de probă.

Descrierea detaliată a invenției

Exemplele de realizare preferate (în legătură cu fig. 1...3) sunt recepturi experimentate de inventatori sub codificarea C2, D9 și E7, începând din 8 iulie 1959, folosite ulterior, menționate, dar niciodată publicate, și care nu se regăsesc în literatura internațională. Invenția se referă la două tipuri de recepturi (cu clorat și, respectiv, azotat), cu amestec de catalizatori (piroluzita și samaria) și două tehnologii de compactare a calupului, prima - cu compactare prin presare mecanică axială în tubul de ecranare, sau direct în matriță, a doua - cu compactare prin topirea carburantului și turnarea amestecului în tubul de ecranare.

În exemplele de realizare, propulsantul se fabrică sub forma unui amestec fizic de pulberi, cu granulația componentelor controlată prin diametrul mediu al granulelor, cuprins între 2 și 20 μm , cu deviația standard 5 μm , granulația fiind asigurată prin cernerea pulberilor măcinate separat în site separatoare, cu ochiurile potrivite. Amestecarea intimă a componentelor măcinate se face în mori cu palete sau cu bile, la concentrațiile masice prescrise în exemple, în recipiente industriale antiexplozie, cu măsuri specifice de eliminare a electricității statice, și amestecând cantități limitate, după care calupul se compactează pentru presare și, eventual, topire controlată.

Exemplul 1

Propulsantul eterogen D9, din primul exemplu de realizare, se fabrică folosind receptura cu următoarea compoziție chimică masică:

- oxidant clorat de potasiu tehnic KClO_3 65%;
- carburant zahăr rafinat $\text{C}_6\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 30%;
- catalizator piroluzita tehnică MnO_2 5%,

cu totalul 100%. Receptura a fost creată la 24 august 1959 [**Dorian, Dorel (1961); Antares s-a născut din pasiune, revista Știință și Tehnică, 1 (ianuarie), pp. 18-19, București**] și livrează un impuls specific real cuprins între 490 m/s și 980 m/s, respectiv, pentru rapoarte de destindere ale ajutorului cuprinse între $\varepsilon = 1,5$ și $\varepsilon = 7$, exprimate în presiuni ($\varepsilon = p_c/p_e$). Produsul de combustie al potasiului este potasa KCl, care se condensează la temperaturile din ajutoraj, având plaja fazei lichide 770÷1420°C.

Propulsantul eficientizează considerabil cunoscuta reacție de combustie a zahărului rafinat $C_{12}H_{22}O_{11}$ (carburant) în clorat de potasiu $KClO_3$ (oxidant), datorită catalizatorului piroluzită, încă nefolosit ca aditiv în propulsanții pentru motoare rachetă. Propulsantul conform invenției face parte din sistemul de elemente chimice O-Cl-N-C-H-K (în ordinea electro-negativității). Acceptând ipoteza că piroluzita rămâne catalizator, și nu participă la combustie, manganul nu participă la sistem. În acest sistem oxigenul și clorul sunt elemente oxidante, azotul rămâne neutru, iar celelalte elemente sunt carburante, astfel încât apar următoarele valențe disponibile pentru legarea chimică:

$$V_O = -2; V_{Cl} = -1; V_N = 0; V_C = +4; V_H = +1; V_K = +1. \quad 15$$

Raportul stoichiometric [**Rugescu, R. D. (2001), Theory of Space Propulsion Systems-Thrust and the Aerodynamic Interactions (p. 159), University "Politehnica" of Bucharest Press**] molar oxidant/carburant are valoarea

$$\chi_0 \equiv - \frac{\sum_{i=1}^S a_{iC} V_i}{\sum_{i=1}^S a_{iO} V_i} = - \frac{-2 \times 11 + 4 \times 12 + 1 \times 22}{-2 \times 3 - 1 \times 1 + 1 \times 1} \equiv 8 \text{ moli Oxidant / moli Carburant} \quad 21$$

Cu masele atomice IUPAC $\mu_O = 15,9994$; $\mu_N = 14,0067$; $\mu_C = 12,0107$; $\mu_H = 1,00794$; $\mu_K = 39,0983$, rezultă masele moleculare ale oxidantului și carburantului

$$\mu_{\text{clorat}} = 39,0983 + 35,453 + 3 \times 15,9994 = 122,5495 \text{ g/mol}$$

$$\mu_{\text{zahăr}} = 12 \times 12,0107 + 22 \times 1,00794 + 11 \times 15,9994 = 342,29648 \text{ g/mol} \quad 27$$

cu ajutorul cărora se determină raportul stoichiometric masic oxidant/carburant

$$v_0 = X_0 \times \mu_{\text{clorat}} / \mu_{\text{zahăr}} = 2,864172 \text{ kg oxidant/kg carburant.} \quad 29$$

Cum, prin ipoteză, catalizatorul nu participă masic și energetic la combustie, propulsantul, în variantă stoichiometrică, ar avea compoziția chimică

Clorat de potasiu $\approx 70,4\%$

Zahăr rafinat $\approx 24,6\%$ 33

Piroluzită $= 5,0\%$.

Calcululele termochimice anticipative, efectuate cu ajutorul codului numeric TERMADDA [**Rugescu, R. D. (1999), ADDA Rocket Engines Research Program. Principles and Thermochemical Data, Buletinul Științific al U.P.B., seria D, Inginerie Mecanică, 61, 3-4(1999), pp. 405-414**] arată că eficiența propulsivă maximă se obține la un anumit exces de carburant, încât receptura din acest exemplu de realizare a invenției se propune în forma:

Oxidant $KClO_4$ 65%

Carburant $O_{11}C_{12}H_{22}$ 30% 41

Catalizator MnO_2 5%

cu raportul masic efectiv oxidant/carburant $v = 2,1(6)$ și molar efectiv $\chi = 6,052$ moli Ox/moli Ca. Calculând prin procedeele cunoscute compoziția elementală a componentelor, și apoi a grupului oxidant-carburant, rezultă pentru acesta compoziția chimică

$$A_O = 25,552702850 \text{ moli/kg amestec}$$

$$A_{Cl} = 5,303979200 \text{ moli/kg amestec} \quad 47$$

RO 129359 B1

$A_C = 10,517198424$ moli/kg amestec

$A_H = 19,281530444$ moli/kg amestec

$A_K = 5,303979208$ moli/kg amestec.

Rezultă astfel numărul de atomi-gram de oxigen teoretic necesari pentru combustia stoichiometrică:

$A_{Ot} = 2A_C + A_H/2 = 30,675162$ moli/kg amestec,

de unde apare excedentul real de oxigen al recepturii D9 din exemplu,

$\omega_o = A_O/A_{Ot} = 0,833$.

Astfel, propulsantul din exemplul 1 de realizare este optimizat la un deficit de oxigen de 16,7%.

Pentru fabricare, substanțele component sunt măcinate și cernute separat, apoi sunt amestecate intim la rece. Pentru compactarea propulsantului eterogen din acest prim exemplu de realizare, pudra rezultată prin amestecare este presată lent, fără încălzire, cu ajutorul unei prese hidraulice, într-un tub cilindric de presare și ecranare, confecționat dintr-un material necarburant, sau direct în matriță, alimentând matrița astfel încât cantitățile alimentate la fiecare presare să ocupe o înălțime între jumătate din diametru și un diametru interior al tubului de ecranare. Un exemplu de realizare a matriței de presare a pudrei în tubul de ecranare, pentru formarea unui calup de propulsant cu ardere frontală, este prezentat în fig. 1.

Se preferă ca tubul să fie fabricat din carton tare, adică hârtie înfășurată cu adeziv între straturi, dar poate fi fabricat alternativ, din material compozit cu densitate redusă, de exemplu, textolit sau altele similare, cu ranforsare din fibre celulozice, fibre de sticlă, fibre de carbon, fibre de bor sau alte materiale echivalente. Tubul de ecranare poate constitui eventual chiar camera de ardere a motorului rachetă sau gazogeneratorului, caz în care ajutorul se assemblează cu tubul prin lipire ulterioară presării propulsantului.

Pe timpul presării, tubul **5** este amplasat între corpul **1** al matriței rigide de presare și domul **2** (fig. 1), cu fața plană sau eventual profilată. Alternativ, calupul se poate compacta direct în matrița **1**, caz în care dornul și matrița sunt fabricate cu ajustaj larg. În partea sa inferioară, corpul matriței de presare **1** se lasă deschis, fiind simplu așezat prin intermediul capacului exploziv tarat **6** pe placa suport de rezemare **7**, prevăzută cu orificiul **8** de descărcare a gazelor în caz de detonație. Se va avea grijă ca masa de lucru a presei hidraulice să aibă unul dintre șanțurile proprii în dreptul orificiului de descărcare **8**. Ca mijloc suplimentar de descărcare a presiunii gazelor în caz de detonație, în partea superioară, între corpul matriței și dorn, este prevăzut spațiul de evacuare **4**, deschis spre exterior prin cele patru orificii de descărcare **3**. În caz de aprindere accidentală, descărcarea gazelor spre orificiile **3** se face prin jocul diametral de 0,3 mm dintre corpul matriței și dorn, dacă nu se folosește tubul de ecranare, iar dacă se folosește tubul de ecranare, descărcarea gazelor spre orificiile **3** se face chiar prin tubul care se rupe, ceea ce relaxează parțial suprapresiunea de detonație, în timp ce debitul principal de gaze este evacuat prin orificiul larg **8** din placa suport a matriței, care se deschide prin ruperea capacului exploziv **6**, tarat la rupere prin forfecare pe circumferință cu coeficientul de siguranță 1,5. În cazul în care se dorește fabricarea unui calup cu ardere frontală pe suprafață inițial neplană, de exemplu, conică, pe capacul suport **6** se așază un dorn suplimentar **9**, profilat cu negativul suprafeței de ardere inițiale dorite (detaliul B, din fig. 1).

Extragerea calupului de propulsant compactat din matriță se face împingând afară calupul cu presa și dornul principal **2**, după îndepărtarea capacului exploziv **6** de sub calup. Calupul iese prin orificiul **8**. După compactare, propulsantul are densitatea 1,6 g/cm³ și o porozitate volumică de 10%.

Datorită instabilității termice a clorului de potasiu, compactarea acestui tip de propulsant prin topirea liantului nu este recomandată.

Exemplul 2

Propulsantul eterogen E7 din al doilea exemplu de realizare, se fabrică folosind receptura cu următoarea compoziție chimică masică cvasi-stoichiometrică:

- oxidant clorat de potasiu tehnic KClO_3 70%;
- zaharidă sorbitol $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ [16] 25%;
- catalizator piroluzită tehnică MnO_2 5%.

Receptura a fost creată inițial la 12 iulie 1960 [Știință și tehnică, 1 ianuarie, 1961, pp. 18-19] și perfecționată ulterior. Spre deosebire de exemplul anterior, aici raportul oxidant/carburant devine foarte apropiat de cel stoichiometric. Observând că în acest al doilea exemplu raportul masic adoptat al componentelor este $v = 2,8$, și efectuând calcule de stoichiometrie similare, rezultă raportul excedentului de oxigen, în acest caz foarte apropiat de unitate:

$$\omega_o = A_o/A_{ot} = 0,97298590.$$

Acest propulsant livrează un impuls specific real cuprins între 790 m/s și 1560 m/s, respectiv, pentru rapoarte de destindere ale ajutorajului cuprinse între $\varepsilon = 1,5$ și $\varepsilon = 7$. Celelalte proceduri de fabricare sunt conforme descrierii anterioare.

Exemplul 3

Propulsantul eterogen K1, din al treilea exemplu de realizare, se fabrică conform următoarei compoziții chimice masice:

- oxidant azotat de potasiu tehnic KNO_3 66%;
- zaharidă sorbitol pur $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ [16] 30%;
- catalizator amestec 50/50 ferită Fe_2O_3 și samaria Sm_2O_3 4%.

Propulsantul K1 din exemplu implică raportul masic efectiv oxidant/carburant $v = 2,2$ și raportul molar efectiv $\chi = v \times \mu_{\text{sorbitol}}/\mu_{\text{azotat}} = 2,2 \times 182,17176/101,1032 = 3,964$ moli Ox/moli Ca. Produsul principal de combustie al potasiului este în acest caz potasa caustică anhidră KOH vaporizată (plaja fazei lichide în condiții normale este $406 \div 1327^\circ\text{C}$), fiind singurul compus stabil al potasiului la temperaturi ridicate, rămânând probabil vaporizată chiar și în ajutoraj, dar la temperaturile din ajutoraj mai apar carbonatul acid de calciu KHCO_3^{**} și alți compuși, însă în proporții reduse, inclusiv peroxidul K_2O_2 , cu structură neobișnuită, instabil și cantitativ neglijabil.

Combustia completă a sorbitolului cu nitratul de potasiu presupune un raport stoichiometric molar azotat/sorbitol egal cu $\chi_o \times 5,2$ moli_{Oxidant}/moli_{Carburant} și, deci, raportul stoichiometric masic egal cu $v_o = \chi_o \times \mu_{\text{azotat}}/\mu_{\text{sorbitol}} = 2,886$, și conduce la receptura stoichiometrică cu catalizatori:

- oxidant azotat de potasiu 71,3%;
- zaharidă sorbitol 24,7%;
- amestec catalizator 4,0%.

În raport cu această prescripție stoichiometrică, rețeta conform exemplului 3 prezintă, de asemenea, un excedent molar de oxigen ω_o subunitar, deci o intenționată lipsă de oxigen pentru optimizarea impulsului specific:

$$\omega_o = A_o/A_{ot} = 0,85274$$

ce rezultă observând compoziția elementală a propulsantului K1 propus:

$$m_o = 0,51764435 \text{ g/g } A_o = 32,35398522 \text{ moli/kg amestec}$$

$$m_c = 0,11867666 \text{ g/g } A_c = 9,88066463 \text{ moli/kg amestec}$$

$$m_H = 0,03078944 \text{ g/g } A_H = 30,54599100 \text{ moli/kg amestec}$$

$$m_K = 0,29288955 \text{ g/g } A_K = 7,49110686 \text{ moli/kg amestec}$$

de unde

$$A_{ot} = 2A_c + (A_H + A_K)/2 = 38,77987818 \text{ moli/kg amestec},$$

ducând la rezultatul de mai sus. Este cunoscut faptul că regiunea cu o ușoară lipsă de oxigen este benefică, deoarece produce un impuls specific maxim, datorită masei molecular globale mai reduse a produselor de combustie, ce face astfel posibilă accelerarea mai puternică în ajutoraj.

S-a acceptat ipoteza că oxizii au aici un rol de puri catalizatori, și nu participă masic și energetic la echilibrul chimic. Raportarea masică a mărimilor termochimice intensive s-a efectuat însă la întreaga masă de amestec, incluzând oxizii.

Conform celor mai recente date termochimice publicate de NIST, masele moleculare și entalpiile de formare a componentelor principale ale propulsantului sunt, pentru oxidantul nitrat de potasiu KNO_3 tehnic pur, $\mu = 101,1032 \text{ g/mol}$ [17], $\Delta H_f^0 = -492,708 \pm 1,25 \text{ kJ/mol}$ [Dean

John A. (1979), *Lange's Handbook of Chemistry*, 12th ed.; McGraw-Hill Book Company: New York, NY, p. 9:4-9:94, *** Mr. Everett's web page, Potassium nitrate, Thermodynamic Values, page accessed 120124, <http://www.mrteverett.com/Chemistry/qcompounds.asp?CAS=7757-79-1>], iar pentru carburantul sorbitol $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ [16], $\mu =$

$= 182,1718 \text{ g/mol}$, $\Delta H_f^0 = -1353,7 \pm 1,4 \text{ kJ/mol}$ [Gerasimov P. A., Blokh E. L., and Gubareva,

A. I. (1985), *Standard heats of formation of intermediates in the synthesis of vitamin C*, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., Vol. 28, 54-56, ***Sorbitol, NIST, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C50704&Mask=2>]. Rezultă entalpia standard de formare a recepturii K1 în condiții normale, egală cu

$$\Delta H_{fp}^0 = -5445,66 \text{ kJ/kg propulsant.}$$

S-a ținut seama de faptul că oxizii catalizatori nu participă energetic la formarea propulsantului, dar ocupă 4% din masa acestuia. Pe baza acestor valori, simularea numerică a performanțelor termochimice prin codul proprietate TERMADDA arată că temperatura de combustie adiabatică și izobară a propulsantului din exemplu are valoarea $T_e = 2742\text{K}$ la presiunea de 6 bar.

Acest propulsant livrează un impuls specific real cuprins între 900 m/s și 1450 m/s pentru rapoarte de destindere ale ajutorului în termen de presiuni cuprinse între $\varepsilon = 1,5$ și $\varepsilon = 7$. În cazul compactării prin presare, celelalte proceduri de fabricare sunt conforme descrierii din exemplul 1 de realizare.

Formarea prin turnare

Propulsantul eterogen, conform acestui exemplu de realizare, se pretează la formarea prin turnare. În acest scop pudra obținută prin amestecare nu se mai presează și nu se mai compactează în stare uscată. Pentru formare, pudra este încălzită controlat la temperatura constantă de $192 \pm 4^\circ\text{C}$, timp de minimum 30 min, într-o cuvă din oțel inoxidabil sau din material ceramic termorezistent, cu încălzire electrică în baie de ulei, rezultând o pastă vâscoasă ce trebuie turnată repede, spre a evita descompunerea sorbitolului, în tubul de ecranare fabricat conform descrierii din exemplul 1. Amestecul turnat este lăsat să se răcească natural tip de minimum 1 h. Suprafețele frontale ale calupului astfel obținut pot fi ulterior ajustate prin strunjire.

Exemplul 4

Ultimul exemplu de realizare este bazat pe aceleași componente combustibile ale propulsantului ca și în cazul descris în exemplul 3 de realizare, adică oxidant azotat de potasiu și carburant sorbitol, dar introduse în proporție cvasi-stoichiometrică în noul amestec propulsant. Catalizatorul folosit este un amestec în părți egale de piroluzită MnO_2 , sulfură de cupru CuS și telurie TeO_3 .

1. Propulsant solid eterogen, destinat utilizării în motoare rachetă sau în gazo-
 generatoare cu destinație spațială, comercială sau militară, **caracterizat prin aceea că** este un
 amestec fizic de componente, sub formă de pulbere, cu granulație cuprinsă între 2 și 20 μm ,
 care constă dintr-o componentă anorganică cristalină, cu rol de oxidant, care poate fi clorat de
 potasiu KClO_3 tehnic pur, sau nitrat de potasiu KNO_3 tehnic pur, în proporție masică ce este
 cuprinsă între 60% și 79% din totalul propulsantului, o componentă cristalină organică, de tipul
 unei zaharide sau polizaharide, cu rol de carburant, în proporție masică cuprinsă între 20% și
 34% din total, astfel încât asigură un raport masic oxidant:carburant cuprins între 2:1 și 4:1, și
 una sau mai multe componente cu rol de catalizator, care totalizează între 1% și 3% din masa
 întregului amestec propulsant, selectate dintre bioxid de mangan, trioxid de samarium, alți oxizi
 metalici, sulfuri ale unor metale tranziționale și compuși metaloorganici de tip ferocen.

2. Propulsant eterogen, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în cazul în
 care componenta oxidantă este cloratul de potasiu KClO_3 tehnic pur, proporția masică în care
 acesta este înglobat în amestec este cuprinsă între 65% și 79% din total, iar carburantul, care
 poate fi zahăr industrial rafinat (zaharoză), cu compoziția teoretică $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, sau o poliza-
 haridă, de tipul sorbitolului $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, este adăugat în proporție masică cuprinsă între 20% și 34%
 din total, și catalizatorul este piroluzita tehnic pură, MnO_2 , introdusă în proporție masică
 cuprinsă între 1% și 3% din masa întregului amestec propulsant.

3. Propulsant eterogen, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în cazul în
 care componenta oxidantă este nitratul de potasiu KNO_3 tehnic pur, proporția masică în care
 acesta este înglobat în amestec este cuprinsă între 60% și 78% din total, iar carburantul, care
 poate fi zahăr industrial rafinat (zaharoză), cu compoziția chimică teoretică $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, sau o
 polizaharidă de tipul sorbitolului $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, este adăugat în proporție masică cuprinsă între 21%
 și 39% din total, și catalizatorul este una sau mai multe dintre substanțele: piroluzită MnO_2 , oxid
 feric brun ferită Fe_2O_3 , sulfură de cupru CuS , samaria Sm_2O_3 , scandia Sc_2O_3 , teluria TeO_3 și/sau
 compusul metalo-organic ferocen, fiecare substanță în stare tehnic pură fiind introdusă
 individual sau în amestec, amestecul catalizator fiind introdus în proporție masică cuprinsă între
 1% și 3% din masa întregului propulsant.

4. Procedeu de obținere a propulsantului solid eterogen, definit în revendicarea 1,
caracterizat prin aceea că, într-o primă etapă, componentele primare sunt măcinate separat,
 în mori cu palete tăietoare sau cu bile, acționate la turație de minimum 3500 rot/min, și apoi sunt
 sitate pentru realizarea granulației cerute conform revendicării 1, într-o a doua etapă pulberile
 fin divizate astfel obținute sunt amestecate intim în amestecătoare mecanice, iar amestecul de
 pulberi astfel obținut este presat lent, fără încălzire, într-un tub realizat din material necarburant,
 cu ajutorul unei prese mecanice, tubul fiind amplasat, pe parcursul presării, între pereții unui
 dispozitiv rigid de imobilizare, tubul fiind realizat din material compozit cu densitate redusă, cu
 ranorsare fie din fibre celulozice de tip hârtie, înfășurate cu adeziv, fie din fibre de sticlă, fibre
 de carbon, fibre de bor sau alte material necarburante termorezistente similare, tub care, după
 umplere cu pulberile presate, este extras din dispozitivul de imobilizare demontabil, și ambalat
 în hârtie cerată, pentru transport și utilizare.

5. Procedeu de obținere a propulsantului solid eterogen, conform revendicării 4,
caracterizat prin aceea că amestecul eterogen de pulberi poate fi rigidizat suplimentar, după
 presarea intimă a pulberilor componente, prin încălzirea tubului cu amestec, după extragerea
 tubului din dispozitivul de imobilizare, și prin încălzirea și topirea controlată a liantului
 reprezentat de carburantul organic din amestec, la o temperatură de 180...210°C.

- 1 6. Dispozitiv utilizat pentru realizarea procedeului de obținere a propulsantului eterogen,
conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** este realizat din oțel laminat de înaltă
3 rezistență, și are construcția demontabilă alcătuită dintr-un suport inferior de rezemare (1), o
țeavă cilindrică circulară de presiune (2), prevăzută cu orificii de scăpare (3), cu suprafața
5 interioară calibrată și rectificată, și un dorn central de presare (4), cu suprafața inferioară plană
sau profilată, și suprafața laterală calibrată și rectificată.

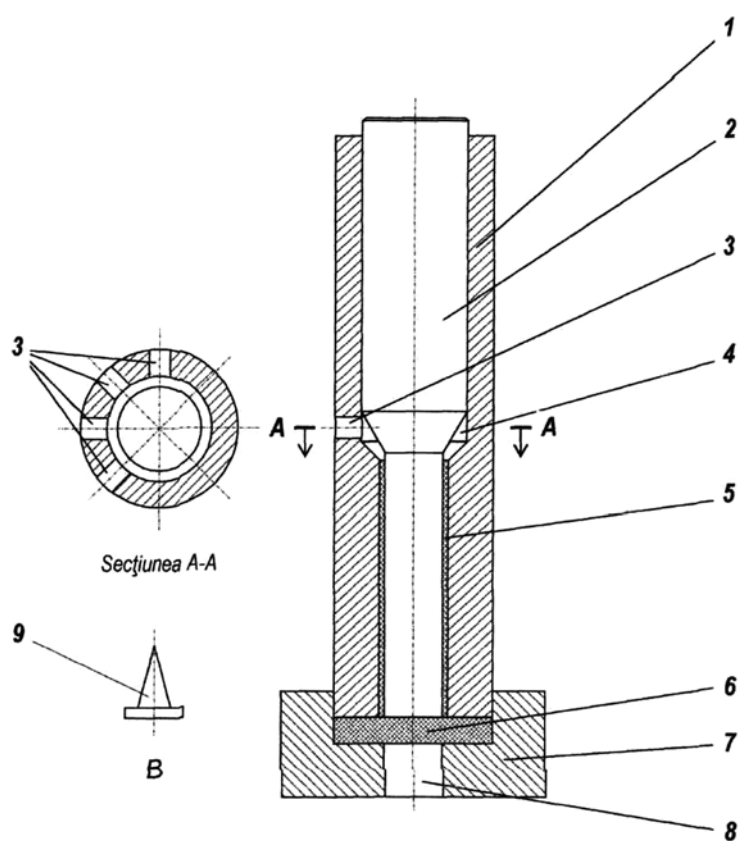


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C06B 43/00 (2006.01),

C06B 45/06 (2006.01)

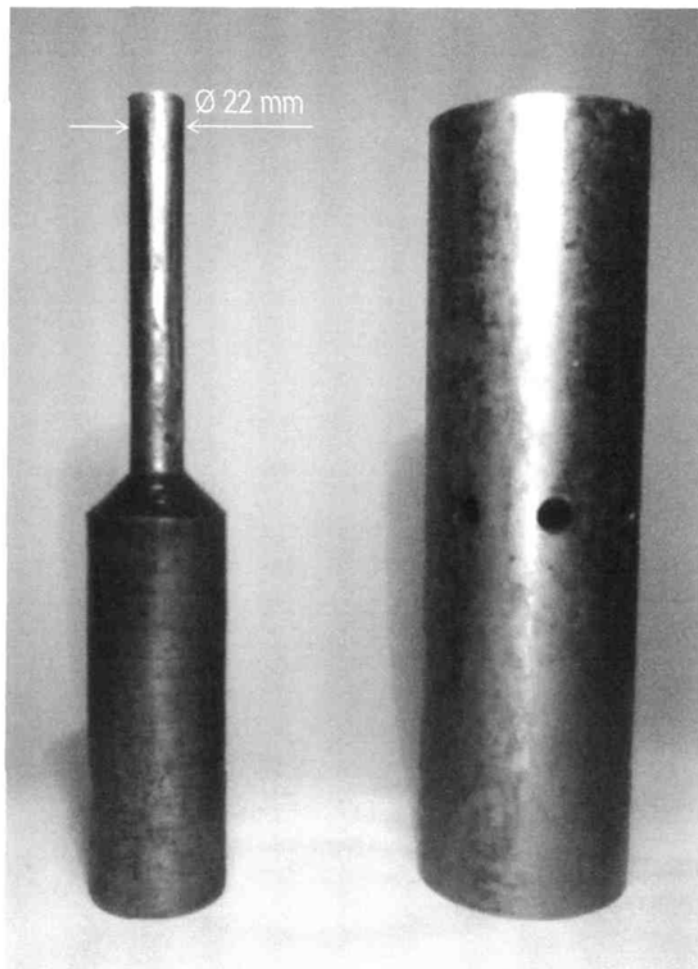


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C06B 43/00 (2006.01),

C06B 45/06 (2006.01)

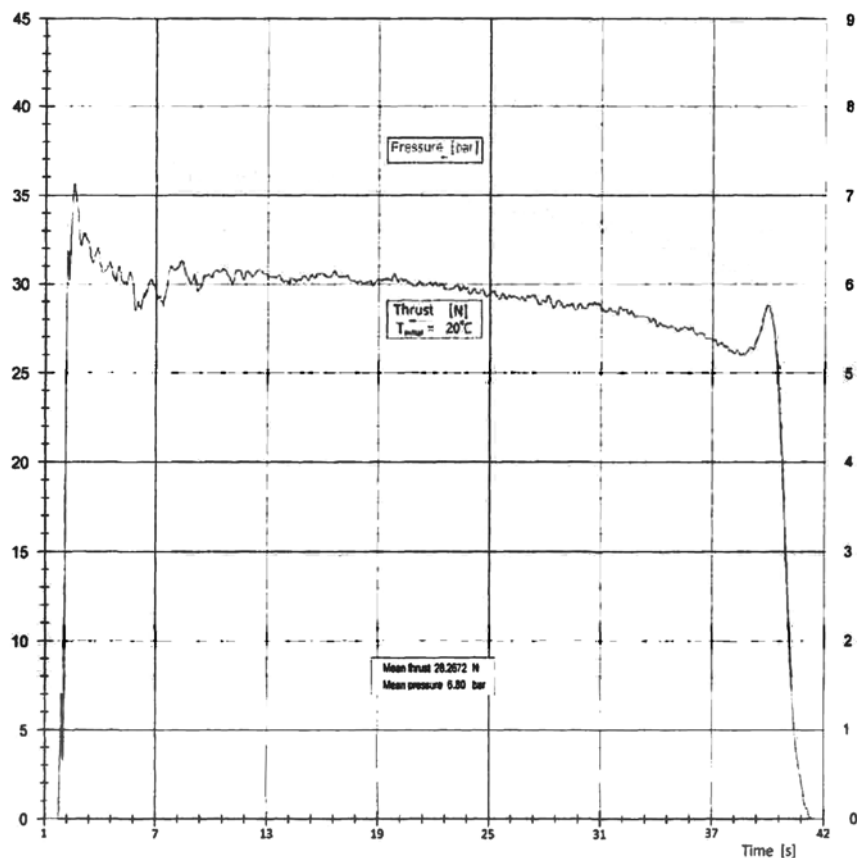


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 170/2018