

**COLLECTION OF RESEARCH PAPERS**

of the 8th International Research and Practical Conference

**CHEMICAL TECHNOLOGY:  
SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**

VIII Міжнародної науково-практичної конференції

**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:  
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**



МІНІСТЕРСТВО  
ОСВІТИ І НАУКИ  
УКРАЇНИ



Фармак



ISSN 2786-4898

Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет  
Шосткинський інститут Сумського державного університету  
Центральний науково-дослідний інститут  
озброєння та військової техніки збройних сил України  
Публічне акціонерне товариство «Фармак»  
Управління освіти Шосткинської міської ради  
Виконавчий комітет Шосткинської міської ради

## COLLECTION OF RESEARCH PAPERS

of the 8th International Research and Practical Conference

### CHEMICAL TECHNOLOGY: SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION



## ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

VIII Міжнародної науково-практичної конференції  
**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:  
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**

(м. Шостка, 27-29 листопада 2024 року)



Суми

Сумський Державний Університет

2024

УДК 66.01

Редакційна колегія:

Головний редактор Закусило Р.В., доцент кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н., доцент.

Заступник головного редактора Павленко О.В., завідувач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н.

Відповідальний секретар Скуба Ю.Г. фахівець кафедри економіки та управління Шосткинського інституту Сумського державного університету.

Члени редакційної колегії:

Кравець В.Г. – професор кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, д.т.н., професор;

Худолей Г.М. – завідувач кафедри системотехніки і інформаційних технологій, к.т.н;

Тур О.М. – доцент кафедри економіки та управління, к.е.н.;

Тимофіїв С.В. – ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.х.н.;

Пригара І.О. – ст. викладач кафедри економіки та управління, к.е.н.

Збірник наукових праць VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», м. Шостка, 27 - 29 листопада 2024 року. – Суми : Сумський державний університет, 2024. – 242 с.

ISSN 2786-4898.

Збірник містить наукові праці учасників VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», що складаються з узагальнених матеріалів науково-дослідних робіт науковців різних галузей виробництва та наукових закладів України.

У збірнику висвітлюються актуальні питання спеціальної хімічної технології і виробництва боєприпасів, утилізації відходів виробництва різних галузей, енергозбереження, моделювання технологічних процесів, соціально-економічні аспекти виробництва та природокористування в умовах війни.

Збірник корисний робітникам хімічної промисловості, науковим співробітникам, аспірантам і студентам спеціальностей хіміко-технологічного та соціально-економічного профілів, фахівцям інформаційних технологій виробництва.

Наукові праці учасників конференції подаються в авторській редакції.

© Шосткинський інститут  
Сумського державного університету, 2024  
© Сумський державний університет, 2024

## BADANIE WPŁYWU TLENKÓW METALI NA WŁAŚCIWOŚCI STAŁYCH PALIW RAKIETOWYCH

J. Targosz<sup>1</sup>, A. Ignaszewska<sup>1</sup>, K. Janowska<sup>2</sup>, T. Jarosz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Politechnika Śląska, wydział Chemiczny

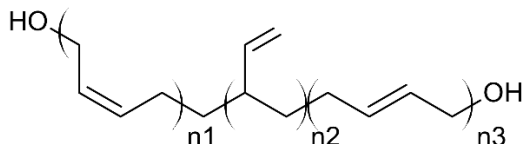
<sup>2</sup>Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Politechnika Śląska

[Julitar208@student.polsl.pl](mailto:Julitar208@student.polsl.pl)

### 1. Wstęp

Stałe heterogeniczne paliwa raketowe stanowią jeden z kluczowych obszarów badań w technologii napędów raketowych oraz w przemyśle zbrojeniowym już od prawie 100 lat [1]. Współcześnie dużą uwagę przykładana się do rozwoju „zielonych” paliw raketowych, mających na celu ograniczenie emisji szkodliwych substancji do środowiska [2]. W związku z tym zwrócono większą uwagę na toksyczność chloranu(VII) amonu, który powszechnie wykorzystuje się jako utleniacz stałych heterogenicznych paliw raketowych. Materiały wybuchowe w których skład wchodzi w wyniku spalania uwalniają różnego rodzaju związki chloru do otoczenia, takie jak chlor, tlenki chloru oraz chlorowodór, są to substancje które negatywnie wpływają na środowisko między innymi przyczyniają się do powiększania dziury ozonowej czy występowania kwaśnych deszczy [3]. Jako zamiennik chloranu(VII) amonu często wskazywany jest azotan(V) amonu. Produkty jego spalania nie zawierają związków chloru, co więcej sam azotan(V) amonu jest stosunkowo tani i łatwo dostępny. Prawdą jest jednak, że osiągi paliw raketowych w których skład wchodzi są znacznie mniejsze niż w przypadku paliw raketowych zawierających chloran(VII) amonu. Dodatkowo azotan(V) amonu jest związkiem higroskopijnym oraz wykazuje przemiany fazowe. Niemniej jednak azotan(V) amonu jest obecnie najbardziej obiecującym zamiennikiem chloranu(VII) amonu. W związku z czym prowadzi się badania nad modyfikacją składu poprzez zastosowanie substancji dodatkowych w celu polepszenia parametrów „zielonych” paliw raketowych [3 - 5].

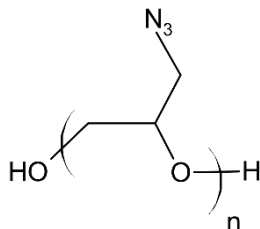
Stałe heterogeniczne paliwa raketowe składają się głównie z utleniacza oraz lepiszcza, które jest substancją wiążącą wszystkie składniki paliwa, a także substancją palną w kompozycji. W skład stałego paliwa raketowego wchodzi również różnego rodzaju substancje dodatkowe, takie jak paliwa metaliczne, środki sieciujące, plastyfikatory oraz modyfikatory spalania. Jak już wcześniej wspomniane paliwa zawierające azotan(V) amonu mają gorsze parametry z punktu widzenia paliw raketowych w porównaniu do chloranu(VII) amonu, w związku z czym w kompozycjach paliw zawierających azotan(V) amonu wykorzystuje się różnego rodzaju substancje dodatkowe w celu poprawy parametrów spalania kompozycji paliw [4, 5]. Jednym z przykładów takiej modyfikacji jest zamiana polibutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi (HTPB), powszechnie wykorzystywanego jako lepiszcze, polimerem wysokoenergetycznym [6]. HTPB, którego łańcuch główny zbudowany jest wyłącznie z atomów węgla i wodoru, przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Struktura HTPB

Polimery wysokoenergetyczne są to polimery, które w swojej strukturze oprócz węgla i wodoru zawierają grupy chemiczne, wśród których można wyróżnić grupę azydową (-

N<sub>3</sub>), azotynową (-ONO<sub>2</sub>) czy nitroaminową (-NHNO<sub>2</sub>). Zastosowanie tego rodzaju polimerów w kompozycjach paliw rakietowych jest korzystne, między innymi dlatego, że zwiększa się ciepło spalania, a także na powstawanie większej ilości produktów gazowych. W związku z czym kompozycje paliw zawierające polimery wysokoenergetyczne wymagają mniejszego obciążenia matrycy cząstkami stałymi np. paliwami metalicznymi, w porównaniu do paliw zawierających HTPB. Przykładem takiego związku może być polimer azydku glicydy (GAP) (Rys. 2) [7].



Rysunek 2. Struktura GAP

## 2. Substancje poprawiające parametry spalania.

Aby poprawić parametry spalania paliw bazujących na azotanie(V) amonu dodaje się również tlenki metali, które przyspieszają rozkład termiczny utleniacza, poprzez zmniejszanie energii aktywacji tego procesu. Rozkład termiczny utleniacza ma duży wpływ na proces spalania paliw, ponieważ utleniacz stanowi największy procent masy w kompozycji paliwa oraz jest źródłem tlenu w reakcji spalania. Na szczególną uwagę w tej kwestii zasługują tlenki o wymiarach nanometrycznych, które dzięki swojej zwiększonej powierzchni właściwej pozwalają na wzrost ilości zderzeń efektywnych zachodzących pomiędzy cząsteczkami tlenu [8]. Użycie tlenków metali pozwala na znaczące obniżenie temperatury rozkładu zarówno lepiszcza jak i utleniacza nawet o 106,1°C, jak ma to miejsce przy zastosowaniu tlenku miedzi(II) [8]. Podobnie tlenek tytanu(IV) także między innymi odpowiada za katalizę rozkładu termicznego utleniacza [9].

Kolejną zauważalną zmianą jest zwiększenie prędkości spalania, sięgające wzrostowi nawet o ponad 6 mm/s w wypadku tlenku żelaza(III) [10]. Zmniejszenie czasu opóźnienia zapłonu, czyli inaczej przyspieszenie procesu spalania, obserwuje się między innymi przy wykorzystaniu tlenku manganu(III), tlenku miedzi(II) czy tlenku żelaza(III) [11]. Dodanie tlenków metali oprócz poprawy parametrów spalania ma znaczenie także dla bezpieczeństwa użytkownika, jako że użycie niektórych tlenków, na przykład tlenek miedzi(II), obniża wrażliwość na uderzenia i stabilizuje fazowo azotan(V) amonu [12].

Sama obecność tlenków metali w kompozycji paliwa może być wynikiem reakcji in situ rozkładu termicznego chloranu(VII) amonu, gdzie wykorzystuje się uwodnione szczawiany metali takie jak dihydrat szczawianumiedzi(II) i dihydrat szczawianu cynku(II) [13].

## 3. Praca eksperymentalna

W ramach pracy rozeznano wpływ tlenków metali na właściwości balistyczne stałych heterogenicznych paliw rakietowych bazujących na azotanie(V) amonu oraz polimerze azydku glicydy (GAP). W ramach badań analizowano wpływ takich tlenków metali jak tlenek żelaza(III), tlenek miedzi(II), tlenek miedzi(I) oraz tlenek cynku, ponieważ tlenki te są szeroko opisane w literaturze jako substancje poprawiające właściwości paliw. Przygotowane próbki zbadano pod kątem oceny temperatury zapłonu, liniowej prędkości spalania oraz wrażliwości na tarcie. W tabeli 1 przedstawiono skład procentowy otrzymanych kompozycji paliw.

Tabela 1. Skład procentowy próbek paliw

Składnik [%]	SPR - 0	SPR - 1	SPR - 2	SPR - 3	SPR - 4
Azotan(V) amonu	25	25	25	25	25
GAP	52	52	52	52	52
Pył Mg	18	16	16	16	16
MDI*	3	3	3	3	3
Nitroguanidyna	2	2	2	2	2
Tlenek miedzi(I)	-	2	-	-	-
Tlenek miedzi(II)	-	-	2	-	-
Tlenek żelaza(III)	-	-	-	2	-
Tlenek cynku	-	-	-	-	2

\*MDI - Bis(4 izocyjanianofenylo) metan

Dla każdej zaproponowanej próbki wyznaczono liniową prędkość spalania, temperaturę zapłonu oraz wrażliwość na tarcie.

- Liniowa prędkość spalania

Liniową prędkość spalania wyznaczono metodą zwarciovą, a wyniki zestawiono w tabeli 2. Metoda ta polega na umieszczeniu próbki materiału w rurce celulozowej w której rozmieszczone są co 2 cm sondy pomiarowe (niepowlekane miedziane druty o średnicy 1 mm). Następnie tak przygotowane próbki umieszcza się w układzie pomiarowym, który mierzy czas z dokładnością do milisekund pomiędzy zmianami stanu z przewodzącego na nieprzewodzący. Zmiany te następują wskutek przemieszczającego się frontu płomienia prostopadle do próbki i przepalaniu następnych sond pomiarowych.

Tabela 2. Wyniki pomiaru liniowej prędkości spalania.

Próbka	Liniowa prędkość spalania [cm/s]
SPR – 0	1,34
SPR – 1	1,54
SPR - 2	2,05
SPR – 3	2,67
SPR - 4	1,65

W porównaniu do próbki referencyjnej SPR-0 każda próbka odznacza się większą liniową prędkością spalania. Największą prędkość osiągnęła próbka z dodatkiem tlenku żelaza(III), a różnica między nią a próbką referencyjną wyniosła aż 1,33 cm/s.

- Wrażliwość na tarcie

Badanie wrażliwości na tarcie wykonano zgodnie z normą PN-EN 13631-3 za pomocą aparatu Petersa. Metoda ta polega na umieszczeniu niewielkiej ilości materiału na ceramicznej płytce, znajdującej się na ruchomym stole. Następnie poddaje się ją odpowiedniemu naciskowi przez porcelanowy stempel, płytka przesuwana się w celu



wytworzenia tarcia. Jeśli próbka nie zostanie zainicjowana próby powtarza się sześciokrotnie. Podczas badania wyznaczono górną granicę niewrażliwości, a wyniki zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki wrażliwości na tarcie.

Próbka	Górna granica niewrażliwości [N]
SPR – 0	120
SPR – 1	160
SPR - 2	96
SPR – 3	80
SPR - 4	84

Próbka SPR-1 jako jedyna wykazała wyższą górną granicę niewrażliwości o 40 N w porównaniu do próbki referencyjnej. Dla pozostałych próbek wyniki były niższe niż dla próbki SPR-0.

- Temperatura zapłonu

Temperaturę zapłonu wyznaczono za pomocą aparatu AET 402 (OZM Research, Bliznovice, Republika Czeska). Badano próbki o masie  $50 \pm 1$  mg w zakresie temperatur 100 – 400°C, ze stałą szybkością ogrzewania 5°C/min. Temperatury zapłonu wyznaczono na podstawie wykresów zależności różnicy temperatur powietrza nad próbką oraz nad próbką odniesienia od temperatury medium grzewczego, wykorzystując metodę stycznych. Wyniki zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wyniki pomiaru temperatury zapłonu

Próbka	Temperatura zapłonu [°C]
SPR – 0	236
SPR – 1	230
SPR - 2	230
SPR – 3	237
SPR - 4	237

W porównaniu do próbki referencyjnej zauważono niższą temperaturę zapłonu dla próbek z dodatkiem tlenku miedzi(I) i tlenku miedzi(II), przy czym różnica między tymi dwiema próbkami była nieznaczna. Pozostałe próbki wykazały temperaturę zapłonu niewiele większą od próbki referencyjnej.

#### 4. Wnioski

Wyniki badań wykazały, że wszystkie zastosowane tlenki metali zwiększyły liniową prędkość spalania stałego heterogenicznego paliwa raketowego bazującego na azotanie(V) amonu w porównaniu do próbki referencyjnej. Największy wzrost liniowej prędkości spalania zaobserwowano w próbkach SPR-3 i SPR-2, które zawierały odpowiednio dodatek tlenku żelaza(III) i tlenku miedzi(II). Oba te tlenki mają katalityczny wpływ nie tylko na rozkład termiczny utleniacza, ale również na termiczny rozkład grup azydkowych obecnych w strukturze zastosowanego lepszca [14]. We wszystkich przypadkach dodatek tlenku metalu wpłynął nieznacznie na zmianę temperatury zapłonu w porównaniu do próbki porównawczej. Uzyskane wyniki potwierdziły skuteczność tlenków metali w promowaniu rozkładu paliwa raketowego. Badanie wrażliwości na tarcie wykazało, że dodatek tlenku metalu wpływa na zmniejszenie górnej granicy

niewrażliwości materiału na tarcie. Za wyjątkiem próbki SPR-1, która zawierała tlenek miedzi(II), czego przyczyną może być jego wpływ na stabilizację fazową azotanu(V) amonu [12]. Wynik ten korzystnie wpływa na charakterystykę paliwa z dodatkiem tlenku miedzi(II) pod kątem bezpieczeństwa pracy oraz jego przechowywania.

Literatura:

1. DeLuca, L. T. (2017). Highlights of solid rocket propulsion history. *Chemical Rocket Propulsion: A Comprehensive Survey of Energetic Materials*, 1015-1032.
2. Kumar, P., Joshi, P. C., Kumar, R., & Biswas, S. (2018). Catalytic effects of Cu-Co\* on the thermal decomposition of AN and AN/KDN based green oxidizer and propellant samples. *Defence technology*, 14(3), 250-260.
3. Thao T Vo, Damon A Parrish, and Jean'ne M Shreeve. Tetranitroacetimidic acid: a high oxygen oxidizer and potential replacement for ammonium perchlorate. *Journal of the American Chemical Society*, 136(34):11934–11937, 2014.
4. Pratim Kumar, Puran Chandra Joshi, Rajiv Kumar, and Shelly Biswas. Catalytic effects of cu-co\* on the thermal decomposition of an and an/kdn based green oxidizer and propellant samples. *Defence technology*, 14(3):250–260, 2018.
5. Chaturvedi, S., & Dave, P. N. (2019). Solid propellants: AP/HTPB composite propellants. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 2061-2068.
6. Shankar, R. M., Roy, T. K., & Jana, T. (2009). Terminal functionalized hydroxyl-terminated polybutadiene: An energetic binder for propellant. *Journal of applied polymer science*, 114(2), 732-741.
7. Lysien, K., Waśkiewicz, S., Stolarczyk, A., Mielańczyk, A., Zakusyło, R., & Jarosz, T. (2023). Traditional vs. Energetic and perchlorate vs. “green”: a comparative study of the choice of binders and oxidising agents. *Molecules*, 28(15), 5787.
8. Mostafa Mahinroosta. Catalytic effect of commercial nano-cuo and nano-fe2o3 on thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Journal of Nanostructure in chemistry*, 3(1):47, 2013.
9. Vargeese, A. A., Muralidharan, K., & Krishnamurthy, V. N. (2015). Kinetics of nano titanium dioxide catalyzed thermal decomposition of ammonium nitrate and ammonium nitrate-based composite solid propellant. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 40(2), 260-266.
10. AS Budhwar, Aashish Gautam, Priyesh V More, Chandra Shekhar Pant, Shaibal Banerjee, and Pawan K Khanna. Modified iron oxide nanoparticles as burn rate enhancer in composite solid propellants. *Vacuum*, 156:483–491, 2018
11. Innder Pal Singh Kapoor, Pratibha Srivastava, and Gurdip Singh. Nanocrystalline transition metal oxides as catalysts in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 34(4):351–356, 2009
12. Sudhakar, A. R., & Mathew, S. (2006). Thermal behaviour of CuO doped phase-stabilised ammonium nitrate. *Thermochimica acta*, 451(1-2), 5-9.
13. Mohammad Mahdavi, Hossein Farrokhpour, and Marjan Tahriri. Investigation of simultaneous formation of nano-sized cuo and zno on the thermal decomposition of ammonium perchlorate for composite solid propellants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 132:879–893, 2018.
14. Chao Sang and Yunjun Luo. Effect of metastable intermolecular composites on the thermal decomposition of glycidyl azide polymer energetic thermoplastic elastomer. *Polymers*, 16(15):2107, 2024.