

О. В. Кириченко¹, к.т.н., доцент,

В. А. Ващенко², д.т.н., професор,

О. М. Тищенко¹, к.т.н., доцент,

П. І. Зайка¹, к.т.н., доцент,

В. В. Цибулін², викладач

¹ Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля,
вул. Онопрієнка, 8, м. Черкаси, 18034, Україна,

² Черкаський державний технологічний університет,
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ НІТРАТНО-МЕТАЛЕВИХ СУМІШЕЙ

На основі методів термодинамічного аналізу представлено дані по визначенню температури продуктів згорання дво- та трикомпонентних піротехнічних сумішей метал + нітратовмісний окиснювач + органічна добавка, а також вмісту в них високотемпературного конденсату для коефіцієнта надлишку окиснювача $\alpha = 0,1 \dots 4,0$, величини добавки $\varepsilon = 0 \dots 0,2$ та зовнішніх тисків $P = 10^5 \dots 10^7$ Па.

Ключові слова: піротехнічна суміш, термодинамічний аналіз.

Постановка проблеми. Нині піротехнічні вироби загальнопромислового призначення (освітлювальні вироби, піротехнічні ІЧ-випромінювачі тощо) широко використовуються для проведення видовищних заходів, світлових та шумових ефектів для кіно і телебачення [1–9].

Для підвищення ефективності загорання та стабільного розвитку горіння основних зарядів багатокомпонентних піротехнічних сумішей, що дають спеціальні ефекти (світловий, кольорово-полум'яний, тепловий тощо), якими споряджаються багато загальнопромислових піротехнічних виробів, а також деякі піротехнічні вироби спеціального призначення (елементи ракетно-космічної техніки, засоби наведення і спостереження за наземними та повітряними цілями тощо), широко використовуються також і для деяких вибухових боєприпасів [10; 11] замість традиційних джерел запалювання (електродетонатор, вогнепровідна мотузка, електроспалахувач, запал-сірник тощо) – нітратно-металеві, основою яких є ущільнені суміші з порошків металів, нітратовмісних окиснювачів та технологічних

добавок органічних речовин. Це обумовлено тим, що суміші, використовувані у джерелах запалювання, утворюють продукти згорання з високими температурами (до 3000...4000 К) та відносним вмістом високотемпературного конденсату (до 0,5...0,7), які генерують теплові потоки на поверхню основних зарядів виробів близько $2,1 \cdot 10^6 \dots 8,4 \cdot 10^6$ Вт/м², що забезпечує, як показують численні натурні випробування [4–6], їх надійне спрацювання. Тому при розробці піротехнічних виробів необхідно контролювати високий рівень температур продуктів згорання зазначених трикомпонентних сумішей, а також високий вміст у них високотемпературного конденсату, що забезпечують безвідмовність спрацювання основних зарядів піротехнічних виробів у штатних умовах їх застосування.

Високі температури горіння піротехнічних сумішей та їх хімічна активність ускладнюють безпосереднє вимірювання вказаних вище характеристик. Тому для визначення можливих діапазонів зміни температури та складу продуктів згорання сумішей широко використовуються методи термодинамічного

аналізу [3; 4; 6–9; 12–15]. Нині ці дані для сумішей, що розглядаються, відсутні. Тому **метою роботи** є визначення температури продуктів згорання та вмісту в них високотемпературного конденсату для сумішей порошків металевих паливних (алюмінію, магнію, цирконію), нітратовмісного окиснювача (нітрату натрію) та добавок органічних речовин (парафін, стеарин, нафталін, антрацен) за допомогою відомих методів термодинамічного аналізу.

Результати досліджень. Результати розрахунків температури продуктів згорання сумішей, що розглядаються (T_z , К), та відносного вмісту в них високотемпературного конденсату (g_k^{Me}) представлено в табл. 1–2 та на рис. 1–9. При цьому розглядаються наступні загальні закономірності впливу коефіцієнта надлишку окиснювача в суміші (α), віднос-

ного вмісту добавки органічної речовини (ε) та зовнішнього тиску (P , Па) на вказані термодинамічні параметри для різної природи металічного пального, окиснювача й органічної речовини.

Температура продуктів згорання. З результатів розрахунків (табл. 1, рис. 1–4) випливає, що для усіх сумішей залежність $T_z(\alpha)$ має максимум T_{zmax} , який знаходиться поблизу $\alpha = 1,0$. Збільшення зовнішнього тиску від $P = 10^5$ Па до $P = 10^7$ Па призводить тільки до зростання температури горіння; при цьому положення максимуму на кривій $T_z(\alpha)$ не змінюється. Вплив добавки органічної речовини незалежно від її природи призводить тільки до зменшення величини T_z без зміни характеру залежності $T_z(\alpha)$.

Таблиця 1

Зіставлення розрахункових та експериментальних даних по температурі (T_z , К) продуктів згорання двокомпонентних піротехнічних сумішей

Піротехнічна суміш, $\alpha = 0,5$	$P, 10^5$ Па	T_z , К	
		Розрахунок	Експеримент
Al + NaNO ₃	1	2820	2610
	100	3760	3490
Zr + NaNO ₃	1	3250	3050
	100	4150	3820
Mg + NaNO ₃	1	2330	2220
	100	3140	2870

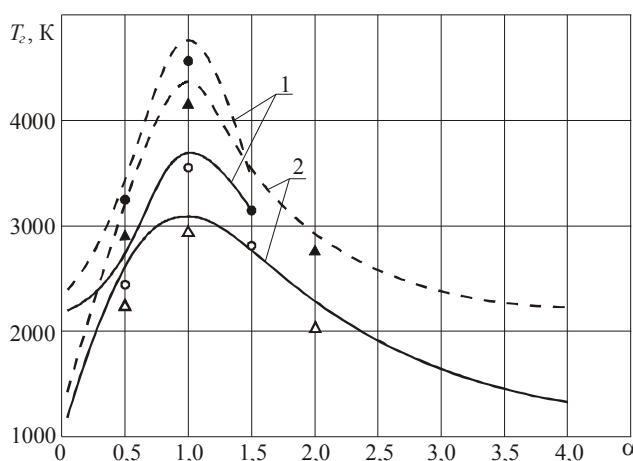


Рис. 1. Залежність температури продуктів згорання сумішей алюмінію з нітратом натрію (1) та магнію з нітратом натрію (2) від коефіцієнта надлишку окиснювача: ————— — $P = 10^5$ Па; ————— — $P = 10^7$ Па; ○, ● — експериментальні дані для суміші Al + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно; Δ, ▲ — експериментальні дані для суміші Mg + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно

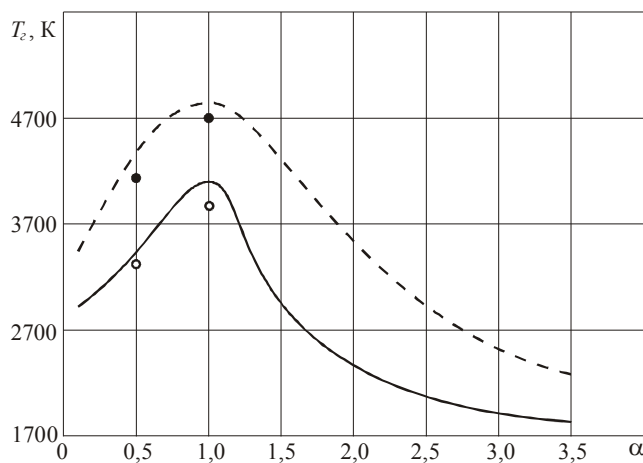


Рис. 2. Залежність температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом натрію від коефіцієнта надлишку окиснювача: — — — — — $P = 10^5$ Па; — — — — — $P = 10^7$ Па; \circ , \bullet — експериментальні дані для тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно

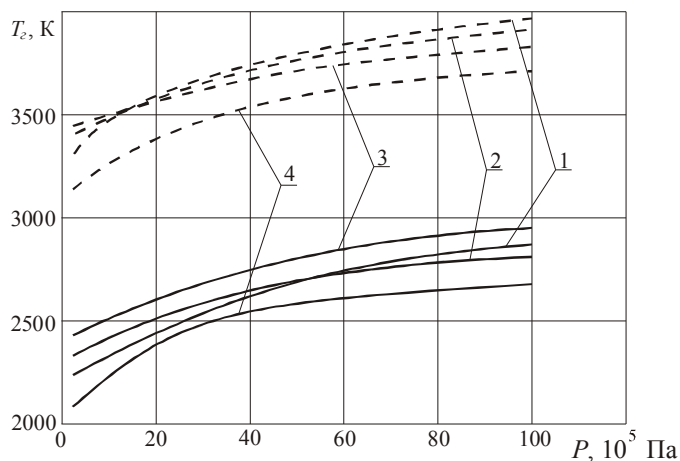


Рис. 3. Вплив добавок нафталіну (1), стеарину (2), антрацену (3) та парафіну (4) на залежність температури продуктів згорання суміші алюмінію з нітратом натрію від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): — — — — — $\varepsilon = 0,20$; — — — — — $\varepsilon = 0,05$

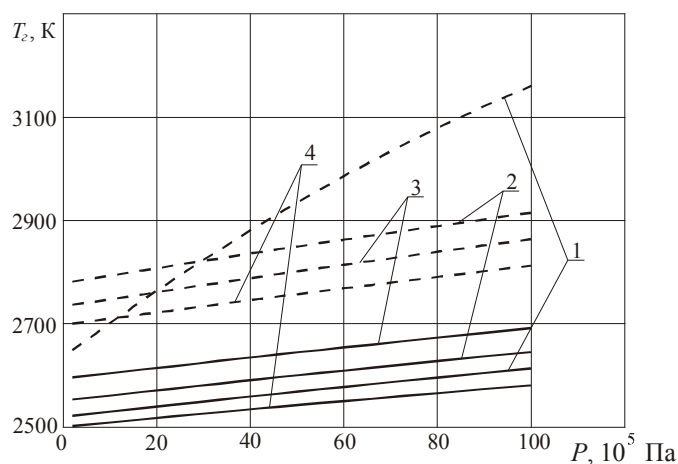


Рис. 4. Вплив добавок парафіну (1), нафталіну (2), стеарину (3) та антрацену (4) на залежність температури продуктів згорання суміші магнію з нітратом натрію від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): — — — — — $\varepsilon = 0,20$; — — — — — $\varepsilon = 0,05$

Відносний вміст високотемпературного конденсату. З даних розрахунків (табл. 2, рис. 5–7) видно, що залежності $g_K^{Me}(\alpha)$ для кожної суміші мають складний характер з мінімумами та максимумами. При цьому збільшення зовнішнього тиску в діапазоні $10^5 \dots 10^7$ Па, на відміну від залежності $T_c(\alpha)$, призводить не тільки до зростання величини g_K (наприклад, змінюються положення мінімумів та максимумів на кривих $g_K^{Me}(\alpha)$). Зростання величини добавки органічної речовини у суміші призводить до зменшення величини g_K для усього досліджуваного діапазону зміни зовнішнього тиску.

З зіставлення результатів термодинамічних розрахунків з отриманими експериментальними даними випливає, що відмінність між ними не перевищує 8...10%, що дозволяє їх використання як інженерних методів розрахунку на стадіях проектування та виготовлення джерел запалювання.

*) Для перевірки адекватності отриманих результатів вибірково було проведено вимірювання температури продуктів згорання за допомогою спеціальних вольфрам-ренієвих термододатчиків [4; 6], а також відносного вмісту високотемпературного конденсату в них відомими методами рентгеноструктурного аналізу [16].

Таблиця 2

Зіставлення розрахункових (g_K^p) та експериментальних (g_K^e) даних по відносному вмісту (g_K^{Me}) високотемпературного конденсату в продуктах згорання двокомпонентних піротехнічних сумішей

g_{κ}	$\begin{matrix} P, \\ 10^5 \text{ Па} \end{matrix}$	α					
		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Al + NaNO ₃							
g_{κ}^p	1	0,34	0,58	0,56	—	—	—
	100	0,55	0,73	0,62	—	—	—
g_{κ}^e	1	0,30	0,53	0,51	—	—	—
	100	0,49	0,66	0,57	—	—	—
Zr + NaNO ₃							
g_{κ}^p	1	0,73	0,61	0,64	0,62	0,60	0,58
	100	0,79	0,77	0,75	0,73	0,68	0,63
g_{κ}^e	1	0,61	0,55	0,59	0,52	0,50	0,48
	100	0,65	0,70	0,68	0,61	0,57	0,54
Mg + NaNO ₃							
g_{κ}^p	1	0,43	0,46	0,52	0,48	0,41	0,36
	100	0,54	0,68	0,59	0,53	0,48	0,42
g_{κ}^e	1	0,36	0,42	0,48	0,40	0,37	0,32
	100	0,45	0,62	0,54	0,44	0,42	0,38

Примітка. Для суміші Al + NaNO₃ при $\alpha > 1,5$ значення $g_K^{Me} \leq 10^{-3}$, тобто з достатньою точністю можна прийняти $g_K^{Me} \approx 0$.

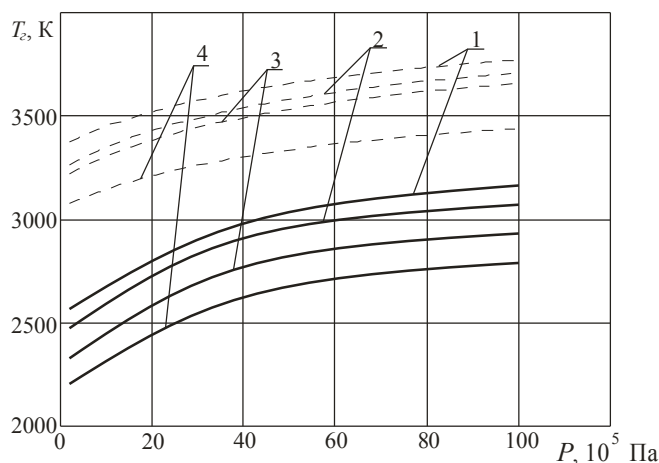


Рис. 5. Вплив добавок антрацену (1), нафталіну (2), стеарину (3) та парафіну (4) на залежність температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом натрію від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): — $\varepsilon = 0,20$; - - - $\varepsilon = 0,05$

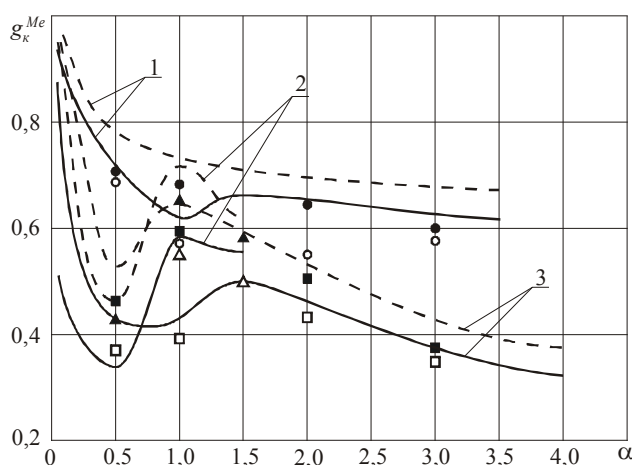


Рис. 6. Вплив зовнішнього тиску на залежність відносного вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання сумішей нітрату натрію з цирконієм (1), алюмінієм (2) та магнієм (3) від коефіцієнта надлишку окиснювача: — $P = 10^5$ Па; - - - $P = 10^7$ Па;
○, ● – експериментальні дані для суміші Zr + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно;
Δ, ▲ – експериментальні дані для суміші Al + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно;
□, ■ – експериментальні дані для суміші Mg + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно

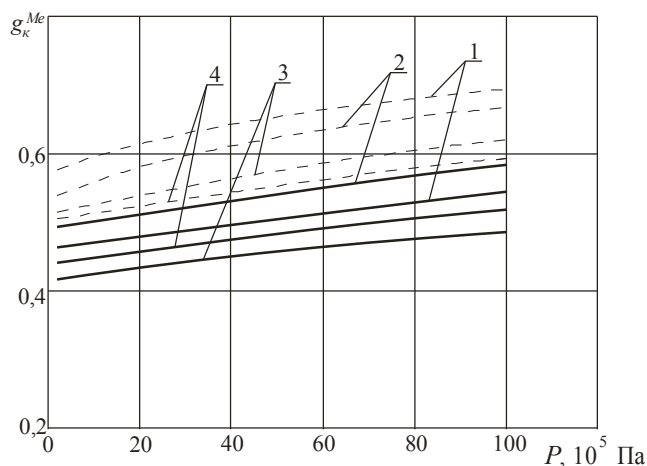


Рис. 7. Вплив добавок стеарину (1), парафіну (2), нафталіну (3) та антрацену (4) на залежність відносного вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання суміші алюмінію з нітратом натрію ($\alpha = 1,0$): — $\varepsilon = 0,20$; - - - $\varepsilon = 0,05$

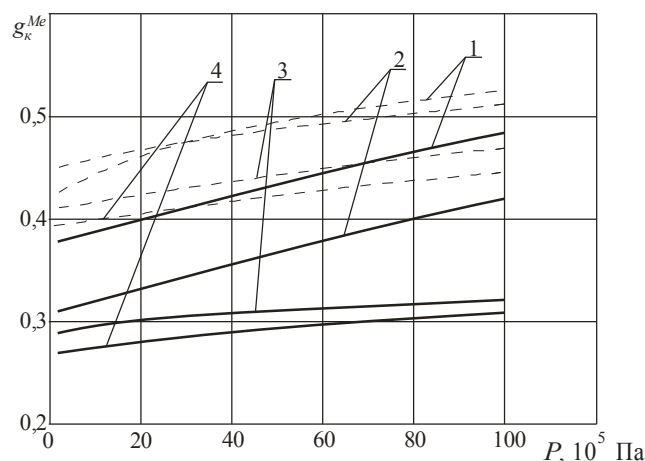


Рис. 8. Вплив добавок парафіну (1), стеарину (2), нафталіну (3) та антрацену (4) на залежність відносного вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання суміші магнію з нітратом натрію ($\alpha = 1,0$): — $\varepsilon = 0,20$; - - - $\varepsilon = 0,05$

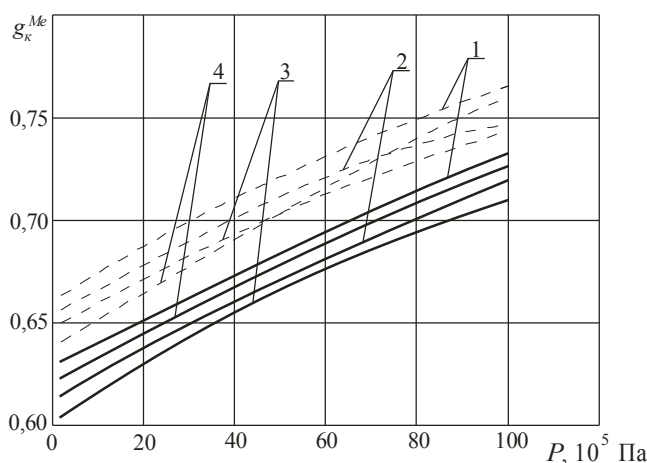


Рис. 9. Вплив добавок стеарину (1), антрацену (2), парафіну (3) та нафталіну (4) на залежність відносного вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання суміші цирконію з нітратом натрію ($\alpha = 1,0$): — $\varepsilon = 0,20$; - - - $\varepsilon = 0,05$

Висновки. В результаті проведених досліджень температури та складу продуктів згорання сумішей компонентів нітратно-металевих джерел запалювання вперше встановлено такі закономірності:

1. Температура продуктів згорання T_z найбільш суттєво залежить від коефіцієнта надлишку окиснювача α та має максимальні значення $T_{z\max} = 3400 \dots 4760$ К при $\alpha = \alpha_{T_{z\max}} = 0,97 \dots 1,05$ і тисках $P = 10^5 \dots 10^7$ Па.

2. За ступенем підсилення впливу на T_z металічні пальні розташовуються в ряд $Mg < Zr < Al$, при цьому збільшення зовнішнього тиску призводить тільки до збільшення значень T_z без зміни характеру залежностей $T_z(\alpha)$.

3. Введення добавок органічних речовин у суміш призводить до зменшення значень T_z , а також неоднозначно впливає на характер залежності $T_z(\alpha)$: для добавок парафіну положення $\alpha_{T_{z\max}}$ на кривій $T_z(\alpha)$ не змінюється, а для добавок стеарину, нафталіну та антрацену – зміщується у бік надлишку металічного пального.

4. Якісний та кількісний склад продуктів згорання сумішей найбільш суттєво залежить від α та P , при цьому характерним діапазоном їх зміни відповідає певний склад продуктів згорання сумішей, а найбільш сильно впливає на вміст високотемпературного конденсату в продуктах згорання сумішей величина органічної добавки.

Список літератури

- Брауэр К. О. Пиротехнические устройства для космических аппаратов / К. О. Брауэр // Вопросы ракетной техники. – 1969. – Вып. 10. – С. 47–61.
- Вспомогательные системы ракетно-космической техники / [под ред. И. В. Тишунина ; пер. с англ.]. – М. : Мир, 1970. – 400 с.
- Шидловский А. А. Основы пиротехники / А. А. Шидловский. – М. : Машиностроение, 1973. – 320 с.
- Горение металлизированных гетерогенных конденсированных систем / [Н. А. Силин, В. А. Ващенко, Л. Я. Кашпоров и др.]. – М. : Машиностроение, 1982. – 232 с.
- Ващенко В. А. Высокотемпературные технологические процессы взаимодействия концентрированных источников энергии с материалами : [монография] / В. А. Ващенко. – М. : Деп. в ВИНТИ, 1996. – № 62. – Вып. 96. – 408 с.
- Ващенко В. А. Процессы горения металлизированных конденсированных систем при различных внешних условиях / В. А. Ващенко // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – 2000. – № 2. – С. 183–188.
- Орлов Б. В. Основы проектирования ракетно-прямоточных двигателей для беспилотных аппаратов / Орлов Б. В., Мазинг Г. Ю., Рейдель А. Л. – М. : Машиностроение, 1967. – 287 с.
- Шапиро Я. М. Теория ракетного двигателя на твердом топливе / Шапиро Я. М., Мазинг Г. Ю., Прудников Н. Е. – М. : Воениздат, 1966. – 320 с.
- Ващенко В. А. Процессы горения металлизированных конденсированных систем / [В. А. Ващенко, О. В. Кириченко, Ю. Г. Лега та ін.]. – К. : Наукова думка, 2008. – 745 с.
- А. с. № 751214. Устройство для определения работоспособности взрывчатых веществ / Кудинов Ю. В., Морозов А. М., Расторгуев В. М. – 23.03.1980.
- Павлыш Б. П. Защита электродетонаторов от непредвиденных срабатываний / Б. П. Павлыш, Е. М. Пономаренко // Способы безопасного ведения взрывных работ и борьба с выбросами в угольных шахтах : сб. науч. трудов МакНИИ. – 1984. – С. 58–60.
- О максимальных температурах, достижимых при взаимодействии металлов с газами / В. И. Карпенюк, Ю. С. Найборошенко, Л. Я. Кашпоров, В. Д. Гладун // Физика горения и взрыва. – 1986. – № 1. – С. 26–29.
- Ващенко В. А. Прогнозирование оптимальных значений температуры и состава продуктов в волне горения, скорости ее распространения по многокомпонентным металлизированным системам / В. А. Ващенко. – М. : Деп. в ВИНТИ, 1994. – № 24 – Вып. 94.
- Методы термодинамического прогнозирования пожароопасных свойств металлизированных конденсированных систем / [О. В. Кириченко, В. В. Цибулин, В. А. Ващенко та ін.] // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – 2006. – № 1. – С. 146–152.
- Температура і склад продуктів горіння системи алюміній + нітрат натрію / В. А. Ващенко, М. М. Вітько, О. В. Кириченко, В. В. Цибулін // Пожежна та техногенна безпека : тези доп. міжнар. наук.-практ. конф. – Черкаси : ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2005. – С. 222–223.
- Батырев В. А. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ / В. А. Батырев. – М. : Металлургия, 1982. – 156 с.

References

- Brauer, K. O. (1969). Pyrotechnic devices for spacecraft. *Voprosy raketnoy tekhniki*, (10), pp. 47–61 [in Russian].
- Support system of rocket and space technology (1970). In: I. V. Tishunin (Ed.). Moscow: Mir, 400 p. [in Russian].
- Shidlovskij, A. A. (1973). Bases of pyrotechnics. Moscow: Mashinostroenie, 320 p. [in Russian].
- Silin, N. A., Vaschenko, V. A. and Kashpоров, L. Ya. (1982). Combustion of metallized heterogeneous condensed systems. Moscow: Mashinostroenie, 232 p. [in Russian].
- Vaschenko, V. A. (1996). High-temperature processes of interaction of concentrated energy sources with materials. Moscow: Dep. in VINITI, (62), 408 p. [in Russian].
- Vaschenko, V. A. (2000). Combustion processes of metallized condensed systems under various environmental conditions. *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo technologichnogo universitetu*, (2), pp. 183–188 [in Russian].

7. Orlov, B. V., Mazing, G. Yu. and Reidel, A. L. (1967). Fundamentals of designing of highly integrated missile engines for unmanned vehicles. Moscow: Mashinostroenie, 287 p. [in Russian].
8. Shapiro, Ya. M., Mazing, G. Yu. and Prudnikov, N. E. (1966). The theory of solid fuel rocket engine. Moscow: Voenizdat, 320 p. [in Russian].
9. Vaschenko, V. A., Kiritchenko, O. V., Lega, Yu. G., Zaika, P. I., Yatsenko, I. V. and Tsybulin, V. V. (2008). Processes of the combustion of metalized condensed systems. Kiev: Naukova dumka, 745 p. [in Russian].
10. Kudinov, Yu. V., Morozov, A. M. and Rastorguev, V. M. (1980). Device for determining the performance of explosives. Copyright certificate № 751214, 23.03.1980 [in Russian].
11. Pavlysh, B. P. and Ponomarenko, E. M. (1984). Protection of electric detonators from unexpected positives. How to safely conduct blasting and abatement in coal mines. *Sbornik nauchnykh trudov MakNII*, pp. 58–60 [in Russian].
12. Karpenyuk, V. I., Najborodenko, Yu. N., Kashporov, L. Ya. and Gladun, V. D. (1986). The maximum temperature that can be achieved when interacting with metals gases. *Fizika gorennya i vzryva*, (1), pp. 26–29 [in Russian].
13. Vaschenko, V. A. (1994). Prediction of optimal values of temperature and composition of the products of combustion wave speed in its distribution of multi-component metallic systems. Moscow: Dep. in VINITI, (24) [in Russian].
14. Kirichenko, O. V., Tsybulin, V. V., Vaschenko, V. A., Zaika, P. I. and Vitko, M. M. (2006). Methods of prediction of thermodynamic properties of metallized with risk of condensed systems. *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo technologichnogo universitetu*, (1), pp. 146–52 [in Russian].
15. Vaschenko, V. A., Vitko, M. M., Kirichenko, O. V. and Tsybulin, V. V. (2005). The temperature and composition of the products of combustion systems, aluminum + sodium nitrate. *Pozhezhna ta tekhnohenna bezpeka: theses of reports of international scientific and practical conference*. Cherkasy: ChIPB im. Heroyiv Chornobylya, pp. 222–223 [in Ukrainian].
16. Batyrev, V. A. (1982). X-ray spectrum electron-probe microanalysis. Moscow: Metallurgiya, 156 p. [in Russian].

Стаття надійшла до редакції 18.07.2014.

O. V. Kirichenko¹, *Ph.D., associate professor,*

V. A. Vaschenko², *D.Sc., professor,*

O. M. Tyschenko¹, *Ph.D., associate professor,*

P. I. Zaika¹, *Ph.D., associate professor,*

V. V. Tsybulin², *lecturer*

Cherkasy Institute of Fire Safety named after Chornobyl Heroes

Onopriyenko str., 8, Cherkasy, 18034, Ukraine,

²Cherkasy State Technological University

Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF COMBUSTION BEHAVIOUR OF NITRATE-METAL MIXTURES

On the basis of thermodynamic analysis method the data on determination of the temperature of combustion products of two- and three-component pyrotechnic mixtures of metal + nitrate-containing oxidant + organic additive, as well as the content in them of high-temperature condensate for the coefficient of excess oxidant $\alpha = 0,1...4,0$, the value of additive $\varepsilon = 0...0,2$ and external pressures $P = 10^5...10^7$ Pa are presented.

Keywords: *pyrotechnic mixture, thermodynamic analysis.*