

УДК 614.841:536.46

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНИХ ТЕРМОВОЗДЕЙСТВИЙ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

Кириченко О.В.

Академия пожарной безопасности им. Героев Чернобыля ГСЧС Украины, г. Черкассы,
Украина

e-mail: fire@fire.ck.ua

Разработаны экспериментально-статистические модели для расчета зависимостей скорости горения уплотненных смесей из порошков металлических горючих (магния, алюминия, циркония) и нитратосодержащего окислителя (нитрата натрия) от основных параметров внешних термовоздействий (температуры нагрева (до 800 К) и внешнего давления (до 107 Па)) и влияния на них технологических параметров образцов смесей (коэффициента избытка окислителя $\alpha = 0,05...6,0$ и среднего размера частиц порошков металлических горючих ($d_m = 74,5$ мкм – для магния, $d_m = 54$ мкм – для алюминия и $d_m = 5$ мкм – для нитриетермического циркония)). Установлены пределы горения смесей по соотношению компонентов (верхний ($\alpha_{внз}$) и нижний ($\alpha_{ннз}$)) концентрационные пределы горения – предельные содержания в смеси металлического горючего и окислителя, при которых процесс их горения является стабильным. Показано, что увеличение температуры нагрева и внешнего давления приводит к существенному ускорению процесса горения смесей (скорость горения возрастает более чем в 5 раз) и переходу его из стабильного состояния во взрывоопасное.

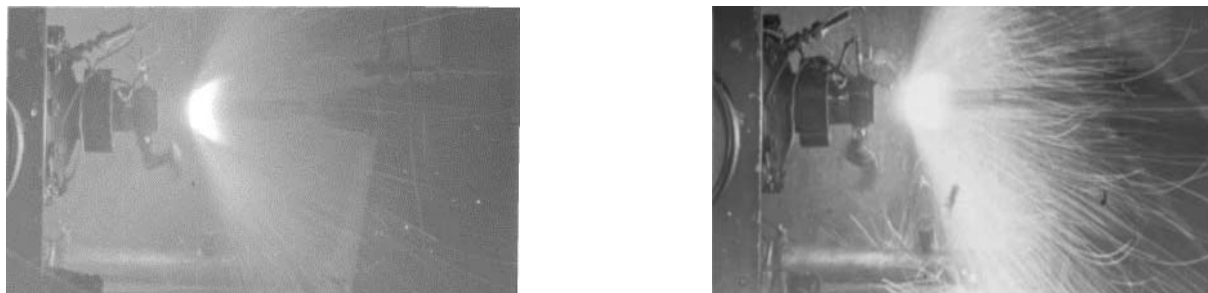
Experimental-statistical models are developed designed for calculating the dependences of the combustion speed of the condensed mixtures from the powders of metallic fuels (magnesium, aluminum, zirconium) and nitrate-containing oxidizer (sodium nitrate) depending on the basic parameters of external thermal influences (temperature of heating (to 800 K) and external pressure (to 107 Pa)) and the influence on them of the technological parameters of the models of the mixtures (excess oxidant ratio $\alpha = 0,05... 6,0$ and the average particle size of the powders of metallic fuels ($d_m = 74,5$ mkm – for magnesium, $d_m = 54$ mkm – for aluminum and $d_m = 5$ mkm – for nitrate-thermal zirconium)). The limits of the combustion of mixtures are established in the relationship of the components (upper and lower) the concentration limits of combustion – maximum contents in the mixture of metallic fuel and oxidizer, with which the process of their combustion is stable. It is shown that an increase in the temperature of heating and external pressure leads to the considerable acceleration of the process of the combustion of the mixtures (speed of combustion it grows more than 5 times) and to its passage from the stable state into the dangerously explosive.

(Поступила в редакцию 23 апреля 2013 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Пиротехнические изделия различного назначения (осветительные, трассирующие средства, пиротехнические ИК-излучатели и др.) на основе уплотненных смесей из порошков металлических горючих (магния, алюминия, циркония и др.) и нитратосодержащих окислителей (например, нитратов натрия, калия, бария и др.) на практике подвергаются разного рода термовоздействиям (при возгорании складских помещений, где хранятся пиротехнические изделия, снаряженные зарядами рассматриваемых смесей, в условиях транспортирования при интенсивном конвективном нагреве их поверхностей, или при аэродинамическом нагреве металлических оболочек

изделий при выстреле и полете) [1-4]. В результате под действием внешних тепловых потоков на металлические корпуса изделий происходит их перегрев, что приводит к преждевременному возгоранию и развитию процесса горения смесей в условиях возрастающих температур и внешних давлений. Это приводит к преждевременному срабатыванию изделий (рис.1), их разрушению с образованием высокотемпературных продуктов сгорания, которые разлетаются в разные стороны с большими скоростями и являются пожароопасными для окружающих объектов [5,6]. В настоящее время отсутствуют систематизированные исследования влияния указанных условий на скорость, формирование и развитие предельных взрывоопасных режимов горения смесей, что затрудняет формирование базы данных по пожароопасным свойствам пиротехнических смесей в условиях различных внешних термовоздействий. Поэтому **целью** данной работы является исследование влияния основных параметров внешних термовоздействий (температуры нагрева (T_0 , К) и внешнего давления (P , Па)) на скорость горения уплотненных смесей из порошков магния, алюминия, циркония и наиболее широко используемого в пиротехническом производстве окислителя (нитрата натрия), а также представление полученных результатов в виде экспериментально-статистических моделей для формирования базы данных по их пожаровзрывоопасным свойствам в режимах диалога и реального времени.



а)

б)

а) – смеси стехиометрического состава ($\alpha = 1$); б) – смеси с избытком металлического горючего вблизи верхнего концентрационного предела горения ($\alpha < 1$)

Рисунок 1 – Кинокадры съемки общей картины срабатывания пиротехнических изделий при преждевременном возгорании зарядов смесей в условиях внешних термовоздействий (использовался ИК-нагрев изделий кварцевыми лампами типа КГМ-220-1000-1 с применением управляемых термодатчиков РИФ-101 для контроля температуры поверхности изделий в диапазоне 300...1900 К; съемка проводилась с помощью кинокамеры «Конвас-автомат» со скоростью 30 кадр/с [3, 4])

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Ниже приводятся методики исследований и стандартная установка [4,7], моделирующая процесс горения смесей в условиях повышенных температур нагрева и внешних давлений.

Методика исследований. Компоненты смесей изготавливались по технологии, принятой в пиротехническом производстве [1,3]. Образцы смесей получали прессованием (коэффициент уплотнения $K_V = 0,96...0,98$) в металлические оболочки диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ м и толщиной $8 \cdot 10^{-4}$ м; при этом высоты запрессовок составляли $h = 3...4 \cdot 10^{-2}$ м. Использовались смеси с коэффициентом избытка окислителя $\alpha = 0,05...6,0$ ($\alpha = \frac{\zeta_{ок}/\zeta_2}{(\zeta_{ок}/\zeta_2)_{cm}}$, где $\zeta_{ок}$, ζ_2 –

относительные массовые доли окислителя и металлического горючего в данной смеси; индекс «ст» обозначает стехиометрическое соотношение компонентов; при этом значения

$\alpha < 1$ соответствуют переобогащению смеси металлическим горючим, а при $\alpha > 1$ смесь содержит окислитель в избытке) и дисперсностью компонентов: $d_M = 74,5$ мкм (магний), $d_m = 54$ мкм (алюминий), $d_n = 5$ мкм (натриетермический цирконий) и $d_N = 100...140$ мкм. Скорость горения u (м/с) образцов смесей измерялась бесконтактными методами с использованием фотодатчиков (ФД-1, ФД-2, ФД-3а [3,4]), которые позволяют регистрировать начало и конец горения образца высотой h и находить среднее значение скорости горения по формуле $u = \frac{h}{t}$ (t – время сгорания образца). Для нахождения концентрационных пределов горения (пределов горения по α): верхних концентрационных пределов горения $\alpha_{внг}$ и нижних концентрационных пределов горения $\alpha_{ннг}$ ($\alpha_{внг} < 1 < \alpha_{ннг}$) использовались переходные смеси, состоящие из тех же компонентов, что и основные, но с меньшим избытком металла (при определении $\alpha_{внг}$) или с его большим содержанием (при определении $\alpha_{ннг}$). При этом для определения $\alpha_{внг}$ (аналогично $\alpha_{ннг}$) использовалась следующая формула:

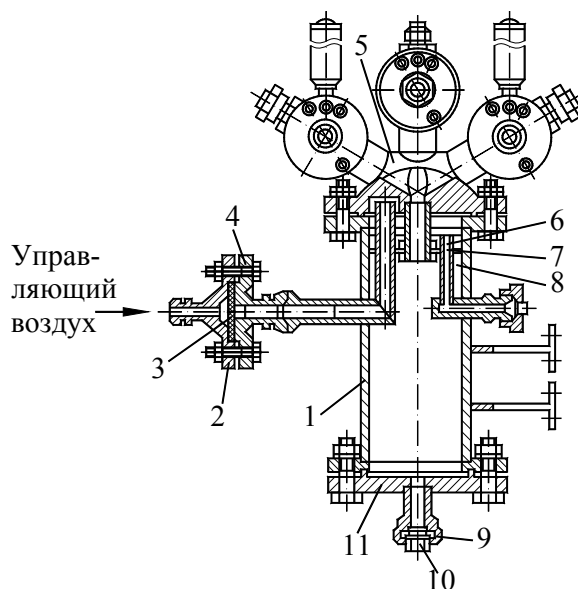
$$\zeta_{внг} = \frac{\zeta_{M1} + \zeta_{M2}}{2}, \quad (1)$$

где ζ_{M1} – относительное массовое содержание металла, при котором уже не горит ни один из взятых для исследования образцов;
 ζ_{M2} – относительное массовое содержание металла, при котором еще сгорают все образцы;
 $\zeta_{внг}$ – относительное массовое содержание металла в смеси, что соответствует $\alpha_{внг}$.

Установка для исследования скорости и пределов горения пиротехнических смесей при повышенных температурах нагрева (до 800 К) и внешних давлениях (до 10^7 Па). Установка предназначена для одновременного сжигания трех образцов. Точность поддержания рабочего давления в установке составляет ± 5 %. Установка состоит из прибора постоянного давления и системы нагрева, терморегулирования и регистрации температуры. Прибор постоянного давления (рис. 2) содержит три камеры сгорания, соединенные в один блок. Блок камер сгорания соединен с корпусом жидкостного фильтра, который перед испытаниями заполняется водой. Термостатирование образцов проводится непосредственно в камерах сгорания перед сжиганием. При испытаниях прибор постоянного давления заполняется инертным газом. Все три образца сжигаются одновременно. Продукты сгорания, охлажденные и очищенные от конденсированных частиц в жидкостном фильтре, поступают в клапан постоянного давления, управляемый сжатым газом.

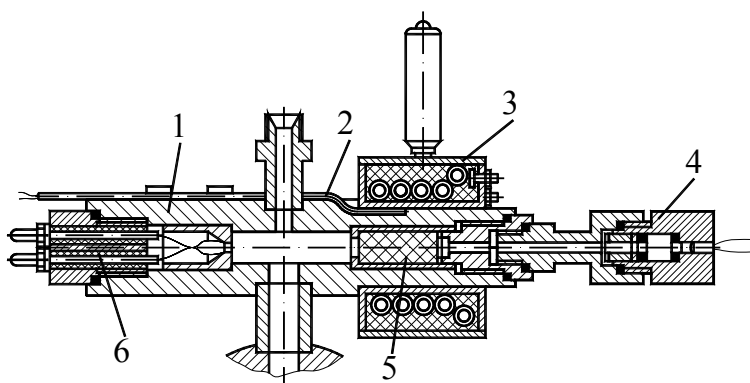
Камера сгорания (рис. 3) состоит из корпуса 1, соединенного патрубком с общей крышкой блока камер. На той части камеры, где расположен образец 5, устанавливается съемный электронагреватель 3. Электронагреватель состоит из нихромовой спирали, заключенной в изоляционную керамику. Корпус нагревателя – сварной, герметичный, выполненный из нержавеющей стали. Внутреннее пространство между корпусом и спиралью заполнено асбестовой набивкой. К нагревательному элементу подводится переменное напряжение 100...200 В. Задняя крышка камеры имеет резьбу, в которую вворачивается фотодатчик для регистрации момента окончания горения образца через отверстие в донной бронировке. Напротив образца, на участке камеры, не подвергающемся термостатированию, имеется гнездо для установки пирогенного воспламенителя, смонтированного на узле электроконтактов 6. Для контроля и регулирования температуры термостатирования в корпусе камеры зачеканена ХА-термопара, соединенная с системой терморегулирования, смонтированной на основе электронного регулирующего потенциометра ЭПР – 09МЗ. Электронный регулирующийся потенциометр является основным узлом системы и служит для последовательной записи температуры в трех камерах установки на диаграммной ленте, а

также для выдачи электрических сигналов на включение и выключение нагревательных камер при достижении заданных температур. Точность поддержания температуры термостатирования составляет $\pm 2\%$. Для создания предварительного наддува перед сжиганием образца установка снабжена соответствующей пневмосистемой, состоящей из пневмощитка, редукторов, баллонной батареи и т. д. Одновременное сжигание в одинаковых условиях трех образцов позволяет снизить погрешность в определении скорости горения до 2...3 %.



1 – корпус фильтра; 2 – крышка клапана; 3 – мембрана; 4 – корпус клапана; 5 – блок камер сгорания; 6 – сливной патрубок; 7 – механический дисковый фильтр; 8 – вода; 9 – гайка; 10 – заглушка; 11 – крышка фильтра

Рисунок 2 – Прибор постоянного давления установки



1 – корпус камеры; 2 – термопара; 3 – нагреватель; 4 – фотодатчик; 5 – образец смеси; 6 – узел электроконтактов с воспламенителем

Рисунок 3 – Камера сгорания установки

Экспериментально-статистические модели для формирования базы данных по влиянию T_0 и P на скорость горения смесей. Ниже на базе исследований с помощью специально разработанного пакета прикладных программ «МЕТ1» по методам регрессии и

интерполяции [8] были получены следующие экспериментально-статистические модели (относительная погрешность 3...5 %):

$$u(T_0, P) = D_0 + D_1P + D_2T_0 + D_3P^2 + D_4T_0^2 + D_5P^3 + D_6PT_0 + D_7PT_0^2 + D_8P^2T_0 + D_9P^2T_0^2 + D_{10}P^3T_0 + D_{11}P^3T_0^2, \quad (2)$$

где D_i ($i = 0, 1, 2, \dots, 11$) – эмпирические коэффициенты, которые получены для трех наиболее характерных значений α для рассматриваемых смесей: $\alpha_{\text{внг}}$ характеризует неустойчивый, взрывоопасный режим горения смесей; $\alpha = 1,0$ – устойчивое стабильное их горение; $\alpha_{\text{ннг}}$ характеризует неустойчивое, затухающее горение смесей (таблицы 1-3).

Результаты расчетов по формуле (1) позволили установить следующие диапазоны изменения скоростей горения смесей: $u = 2 \cdot 10^{-3} \dots 10^{-1}$ м/с – смесь Mg + NaNO₃ (для мелкодисперсных порошков магния с $d_m = 74,5$ мкм); $u = 5,6 \cdot 10^{-4} \dots 2,8 \cdot 10^{-2}$ м/с – смесь Al + NaNO₃ (для мелкодисперсных порошков алюминия с $d_m = 54$ мкм); $u = 2,6 \cdot 10^{-3} \dots 1,26$ м/с – смесь Zr + NaNO₃ (для мелкодисперсных порошков натриетермического циркония с $d_m = 5$ мкм). Кроме этого, в результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что для рассматриваемых рабочих диапазонов изменения технологических параметров (коэффициента избытка окислителя и дисперсности порошков металлического горючего и окислителя) и внешних факторов (температуры нагрева, внешнего давления) были определены следующие концентрационные пределы горения смесей $\alpha_{\text{внг}}$ и $\alpha_{\text{ннг}}$: для смесей магний + нитрат натрия $\alpha_{\text{внг}} = 0,1 \dots 0,15$ и $\alpha_{\text{ннг}} = 5,0 \dots 5,5$; для смесей алюминий + нитрат натрия $\alpha_{\text{внг}} = 0,1 \dots 0,2$ и $\alpha_{\text{ннг}} = 1,4 \dots 1,5$; для смесей цирконий + нитрат натрия $\alpha_{\text{внг}} = 0,2 \dots 0,3$ и $\alpha_{\text{ннг}} = 3,4 \dots 3,5$. Показано также (рис. 4 – 6), что для рассматриваемых значений технологических параметров смесей (α , d_m , d_N , K_V) увеличение T_0 от 293 К до 800 К и P от 10^5 Па до 10^7 Па приводит к возрастанию скорости их горения в 2,3...5,2 раза и усилению ее зависимостей: от T_0 – в 1,4...2,7 раза; от P – в 1,8...3,0 раза.

Таблица 1 – Значения эмпирических коэффициентов в формуле (1) при $\alpha = \alpha_{\text{внг}}$

Смесь \ Коэффициент	D_0	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5
Al + NaNO ₃	-2,68	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$-2,75 \cdot 10^{-13}$	$-4,27 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-20}$
Zr + NaNO ₃	-3,45	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$8,33 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-20}$
Mg + NaNO ₃	-6,6	$1,48 \cdot 10^{-6}$	$9,38 \cdot 10^{-2}$	$4,46 \cdot 10^{-12}$	$-3,43 \cdot 10^{-5}$	$-3,11 \cdot 10^{-19}$
Смесь \ Коэффициент	D_6	D_7	D_8	D_9	D_{10}	D_{11}
Al + NaNO ₃	$-1,31 \cdot 10^{-9}$	$1,09 \cdot 10^{-12}$	$-1,95 \cdot 10^{-16}$	$-1,58 \cdot 10^{-19}$	$-1,15 \cdot 10^{-23}$	$8,83 \cdot 10^{-27}$
Zr + NaNO ₃	$2,11 \cdot 10^{-8}$	$-7,78 \cdot 10^{-12}$	$-1,03 \cdot 10^{-15}$	$8,73 \cdot 10^{-19}$	$6,68 \cdot 10^{-23}$	$-5,91 \cdot 10^{-26}$
Mg + NaNO ₃	$9,54 \cdot 10^{-8}$	$-7,74 \cdot 10^{-11}$	$-2,51 \cdot 10^{-14}$	$2,13 \cdot 10^{-17}$	$1,68 \cdot 10^{-21}$	$-1,42 \cdot 10^{-24}$

Таблица 2 – Значения эмпирических коэффициентов в формуле (1) при $\alpha = 1$ (стехиометрия)

Смесь \ Коэффициент	D_0	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5
Al + NaNO ₃	-2,25	$1,24 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$-2,39 \cdot 10^{-13}$	$-2,49 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$
Zr + NaNO ₃	-199,88	$-2,71 \cdot 10^{-6}$	1	$-1,21 \cdot 10^{-13}$	$-1,09 \cdot 10^{-4}$	$8,06 \cdot 10^{-21}$
Mg + NaNO ₃	-0,13	$8,09 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$-2,46 \cdot 10^{-12}$	$-4,44 \cdot 10^{-5}$	$1,51 \cdot 10^{-19}$
Смесь \ Коэффициент	D_6	D_7	D_8	D_9	D_{10}	D_{11}
Al + NaNO ₃	$-1,89 \cdot 10^{-10}$	$-7,34 \cdot 10^{-14}$	$-1,86 \cdot 10^{-16}$	$7,15 \cdot 10^{-20}$	$1,37 \cdot 10^{-23}$	$-4,76 \cdot 10^{-27}$
Zr + NaNO ₃	$2,59 \cdot 10^{-8}$	$-2,4 \cdot 10^{-11}$	$7,11 \cdot 10^{-16}$	$-2,18 \cdot 10^{-19}$	$-4,69 \cdot 10^{-23}$	$1,34 \cdot 10^{-25}$
Mg + NaNO ₃	$2,29 \cdot 10^{-8}$	$-2,27 \cdot 10^{-11}$	$-2,81 \cdot 10^{-15}$	$4,07 \cdot 10^{-18}$	$1,84 \cdot 10^{-22}$	$-2,57 \cdot 10^{-25}$

Таблица 3 – Значения эмпирических коэффициентов в формуле (1) при $\alpha = \alpha_{инг}$

Коэффициент Смесь	D_0	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5
Al + NaNO ₃	-2,16	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$-2,18 \cdot 10^{-13}$	$-2,49 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-20}$
Zr + NaNO ₃	-16,98	$-3,56 \cdot 10^{-7}$	$2,19 \cdot 10^{-1}$	$-6,75 \cdot 10^{-14}$	$4,12 \cdot 10^{-4}$	$2,91 \cdot 10^{-21}$
Mg + NaNO ₃	6,62	$-6,36 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-12}$	$4,72 \cdot 10^{-6}$	$-1,16 \cdot 10^{-19}$
Коэффициент Смесь	D_6	D_7	D_8	D_9	D_{10}	D_{11}
Al + NaNO ₃	$-1,3 \cdot 10^{-9}$	$-1,58 \cdot 10^{-13}$	$1,81 \cdot 10^{-16}$	$1,56 \cdot 10^{-19}$	$-9,23 \cdot 10^{-24}$	$-1,16 \cdot 10^{-26}$
Zr + NaNO ₃	$1,66 \cdot 10^{-8}$	$-4,23 \cdot 10^{-12}$	$4,15 \cdot 10^{-17}$	$8,83 \cdot 10^{-21}$	$4,35 \cdot 10^{-24}$	$-6,56 \cdot 10^{-27}$
Mg + NaNO ₃	$6,27 \cdot 10^{-8}$	$-4,83 \cdot 10^{-11}$	$-1,34 \cdot 10^{-14}$	$1,09 \cdot 10^{-17}$	$8,62 \cdot 10^{-22}$	$-6,87 \cdot 10^{-25}$

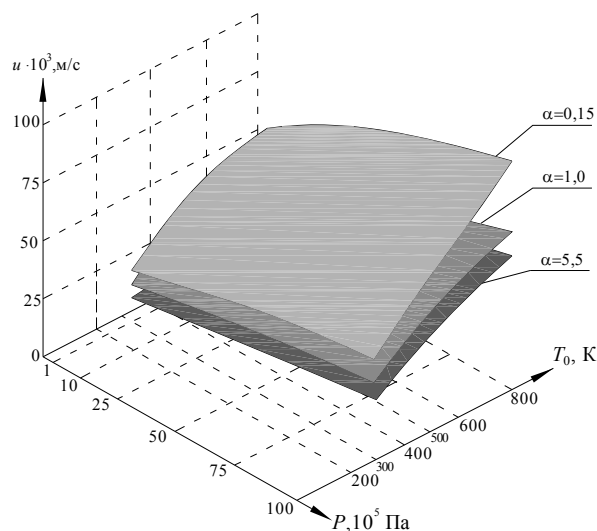


Рисунок 4 – Трехмерное изображение зависимостей скорости горения смеси магний + нитрат натрия от температуры нагрева и внешнего давления для различных значений коэффициента избытка окислителя ($d_m = 74,5$ мкм)

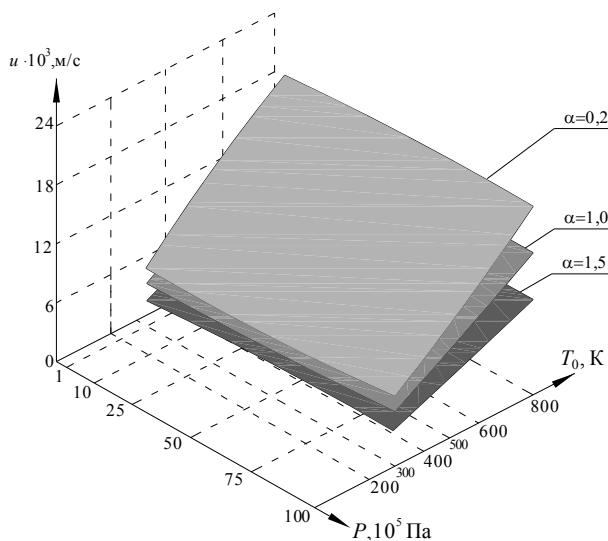


Рисунок 5 – Трехмерное изображение зависимостей скорости горения смеси алюминий + нитрат натрия от температуры нагрева и внешнего давления для различных значений коэффициента избытка окислителя ($d_m = 56$ мкм)

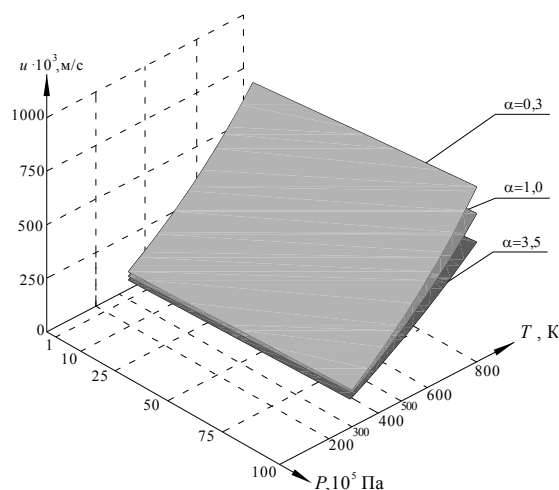


Рисунок 6 – Трехмерное изображение зависимостей скорости горения смеси цирконий + нитрат натрия от температуры нагрева и внешнего давления для различных значений коэффициента избытка окислителя ($d_m = 5$ мкм)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

а) разработаны экспериментально-статистические модели для формирования базы данных по влиянию повышенных температур нагрева и внешних давлений на скорость и пределы горения уплотненных смесей их порошков металлических горючих (магния, алюминия и циркония) и окислителя (нитрата натрия);

б) определены концентрационные пределы устойчивого и стабильного горения смесей ($\alpha_{внг}$ – верхний предел горения при избытке металлического горючего и $\alpha_{ннг}$ – нижний предел горения при избытке окислителя); при этом возрастание температуры нагрева и внешнего давления приводит к значительному увеличению скорости горения смесей и усилению ее зависимостей от этих параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шидловский, А.А. Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973. – 320 с.
2. Шидловский, А.А., Сидоров, А.И., Силин, Н.А. Пиротехника в народном хозяйстве. – М.: Машиностроение, 1978. – 231 с.
3. Силин, Н.А., Ващенко, В.А., Кашпоров, Л.Я. Горение металлизированных гетерогенных конденсированных систем. – М.: Машиностроение, 1982. – 232 с.
4. Ващенко, В.А., Кириченко, О.В., Лега, Ю.Г., Заика, П.И., Яценко, И.В., Цыбулин, В.В. Процессы горения металлизированных конденсированных систем. – К.: Наукова думка, 2008. – 745 с.
5. Кириченко, О.В. Определение участков на поверхности металлических корпусов пиротехнических изделий, подвергающихся разрушениям в условиях эксплуатации // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – 2008. – № 1. – С. 149 – 154.
6. Кириченко, О.В. Повышение эффективности пиротехнических нитратосодержащих изделий в условиях их применения // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – 2009. – № 2. – С. 89-94.
7. Кириченко, О.В., Ващенко, В.А., Акиншин, В.Д., Цыбулин, В.В., Яценко, И.В. Комплекс испытательных установок, моделирующих реальные условия применения пиротехнических нитратосодержащих изделий // Науковий вісник Українського науково-дослідного інституту пожежної безпеки. – 2009. – № 1(19). – С. 127-137.
8. Ващенко, В.А., Котельников, Д.И., Лега, Ю.Г., Краснов, Д.М., Яценко, И.В., Кириченко, О.В. Тепловые процессы при электронной обработке оптических материалов и эксплуатации изделий на их основе. – К.: Наукова думка, 2006. – 368 с.