

Д. Байсейтов
М. Тулепов
Ю. Казаков
Ш. Габдрашова
С. Тұрсынбек
К. Кудайбергенов
А. Джубаншалиева
З. Мансуров

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ

В настоящее время разрушение массива горной породы осуществляется в основном буровзрывным способом. Этот способ является причиной больших потерь минерального сырья, негативно влияет на устойчивость законтурного массива горных пород и геоэкологию [1].

Одним из перспективных способов, обеспечивающих улучшение состояния окружающей среды после вредных воздействий взрывных газов и охрану природных ресурсов, снижение себестоимости добычи руды и энергоемкости горных работ и повышение безопасности их ведения, является использование пиротехнической газогенерирующей смеси на основе аммиачной селитры.

Пиротехнические газогенераторные составы при горении выделяют большое количество газообразных продуктов. Для пиротехнических генераторов традиционного типа горения характерен высокий уровень температуры генерируемого газа, что существенно ограничивает область их применения и в нуждает применять в ряде случаев газобаллонные устройства, несмотря на их недостатки [2].

В известных устройствах получить газ температурой менее 200°C удается только ценой значительного усложнения конструкции газогенерирующих устройств или путем применения специальных охлаждающих устройств различного типа: механических (проволочные сетки, несколько слоев фильтрующего материала, наборы из отражательных пластин и слоев древесного угля и др.), химических (поглотители тепла в виде карбонатов цинка, кальция, магния, натрия, оксалатов натрия, аммония и др.) или комбинированных. Температуру генерируемого газа менее 150°C без применения специальных охлаждающих устройств способны создать газогенераторы с фильтрацией продуктов горения через пористый заряд (фильтрационное горение), однако их существенным недостатком является низкая удельная газопроизводительность [3].

Цель работы – изучение основных закономерностей и особенностей горения пиротехнических газогенерирующих составов.

Экспериментальная часть

Проведены теоретические и экспериментальные исследования горения газообразующих составов, термодинамические расчеты характеристик (адиабатическая температура горения и равновесный состав продуктов) пиротехнических составов с использованием комплекса программ Thermo, основанных на

методе минимизации термодинамического потенциала энергии Гиббса. Выбраны исходные компоненты для разработки рецептур газообразующих составов: аммиачная селитра – окислитель; каменноугольные арены – горючее и одновременно связующее; меламина, дициандиамида, поливиниловый спирт – газифицирующие добавки.

Первая серия термодинамических расчетов проведена для базовой смеси окислитель – горючее для различных значений соотношения компонентов. Вторая серия расчетов проведена для тройных смесей окислитель – горючее – газифицирующая добавка для различных значений соотношения компонентов.

Результаты и обсуждение

Результаты расчета адиабатической температуры горения двойной смеси аммиачная селитра – каменноугольные арены приведены на рисунке 1.

В результате термодинамического расчета адиабатической температуры горения двойной смеси аммиачная селитра – каменноугольные арены, показано что она уменьшается с 1521 до 1162 К с увеличением содержания каменноугольного арена. Полученные данные были использованы при разработке рецептуры пиротехнического газогенерирующего состава с низкой температурой генерируемого газа.

Результаты расчета состава газообразных продуктов горения двойной смеси аммиачная селитра – каменноугольные арены сведены в таблицу 1.

На основе результатов термодинамического расчета равновесного состава продуктов горения (табл. 1) показано, что основу продуктов горения двойной смеси аммиачная селитра – каменноугольные арены составляют оксид углерода и водород. Также в заметных количествах образуются азот, метан, диоксид углерода и пары воды, причем доля последних повышается с увеличением содержания каменноугольного арена.

Результаты расчета адиабатической температуры горения тройных смесей аммиачная селитра – каменноугольные арены – газифицирующая добавка представлены на рисунке 2.

На основании термодинамических расчетов показано, что адиабатическая температура горения зависит от содержания газифицирующей добавки в тройных смесях, самая низкая температура наблюдается в тройной смеси с содержанием меламина (1170-1370 К), причем снижение температуры наблюдается с увеличением содержания меламина в тройной смеси.

Таблица 1

Расчетный состав газообразных продуктов горения двойной смеси аммиачная селитра – каменноугольные арены

Содержание каменноугольного арена, %	Продукты горения, %					
	метан	оксид углерода	диоксид углерода	водород	азот	пары воды
30	0,58	53	0,5	31,7	13,4	0,82
40	2,15	45,13	1,26	38	11,2	2,26
50	4,33	37,87	2,57	41,15	9,27	4,81
60	7,44	30,14	3,99	42,92	7,39	8,12
70	11	23,6	4,87	43,83	5,5	11,2

Таблица 2

Расчетный состав газообразных продуктов горения тройной смеси аммиачная селитра – каменноугольные арены – меламина

Содержание уксусной кислоты, %	Продукты горения, %					
	метан	оксид углерода	диоксид углерода	водород	азот	пары воды
10	1,38	49,34	1,74	29,39	16,02	2,13
15	1,73	46,79	3,11	27,54	17,52	3,31
20	2,14	43,18	4,91	26,28	18,77	4,72
25	2,59	38,29	7,51	24,41	20,61	6,59
30	2,69	35,55	9,29	22,75	22,11	7,61

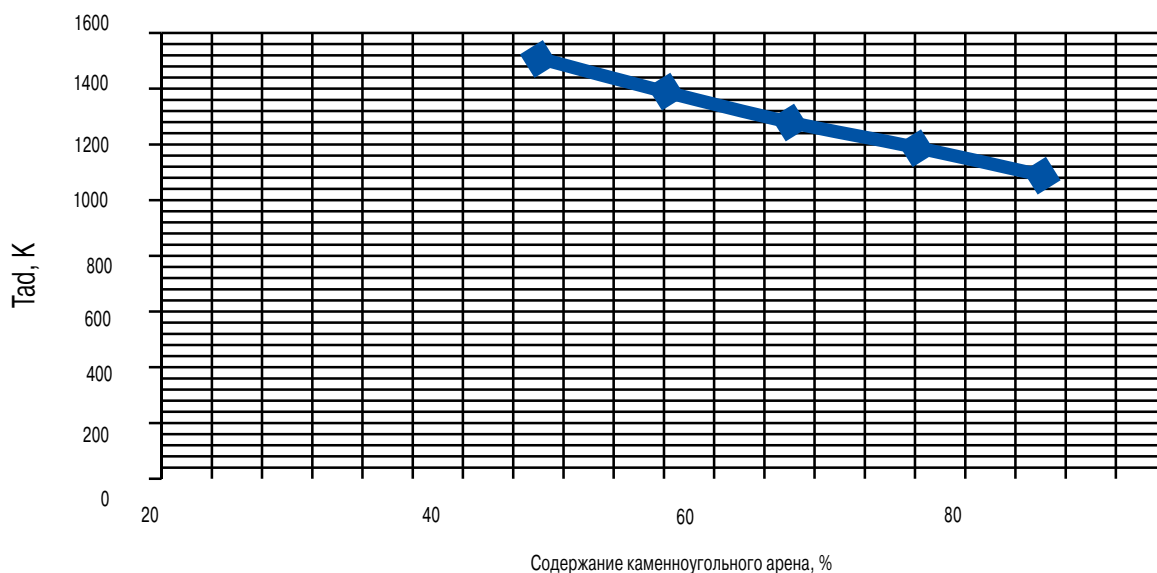


Рис. 1 – Зависимость адиабатической температуры горения от содержания каменноугольного арена в двойной смеси аммиачная селитра – каменноугольные арены
1 – дициандиамид; 2 – меламина

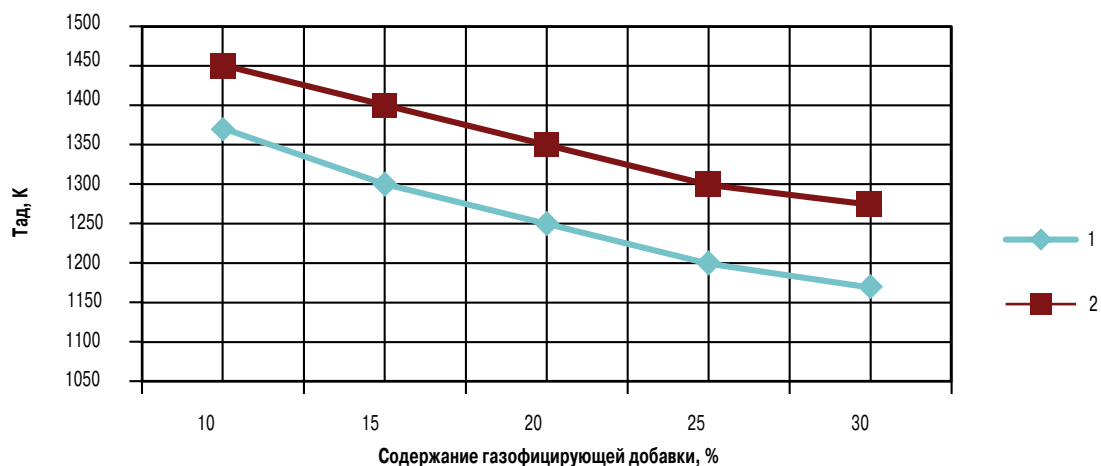


Рис. 2 – Зависимость адиабатической температуры горения от содержания газифицирующей добавки в тройной смеси аммиачная селитра – каменноугольные арены – газифицирующая добавка.

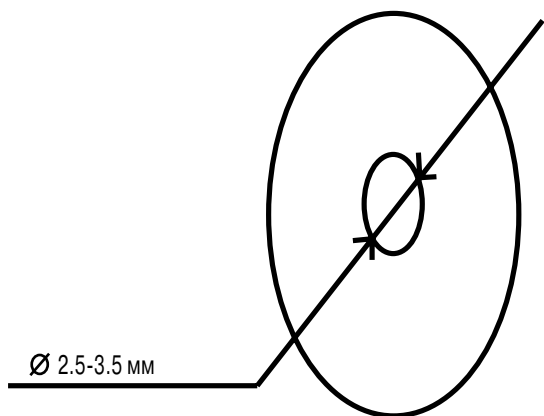


Рис. 3 – Конструкция газогенерирующего заряда

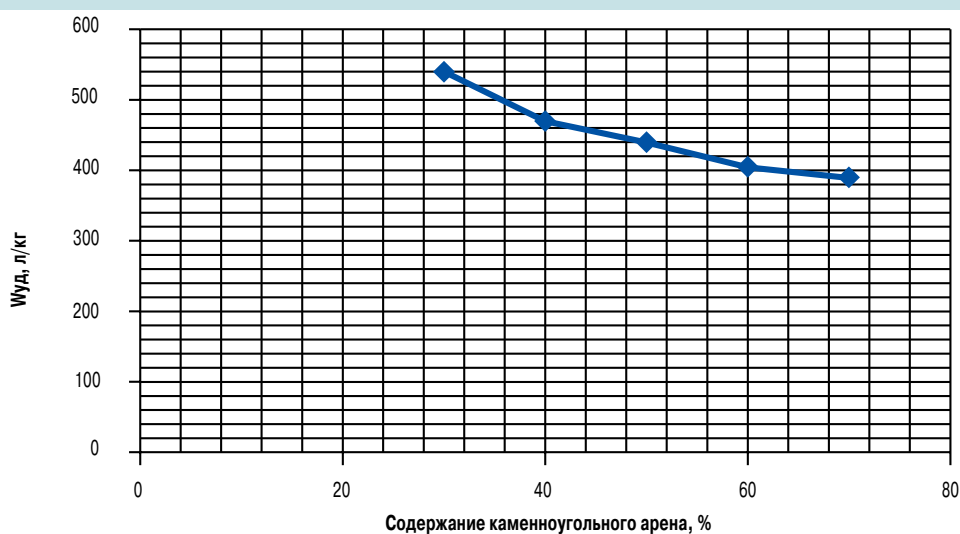


Рис. 5 – Зависимость удельной газопроизводительности от содержания каменноугольного арена в двойной смеси аммиачная селитра – каменноугольные арены

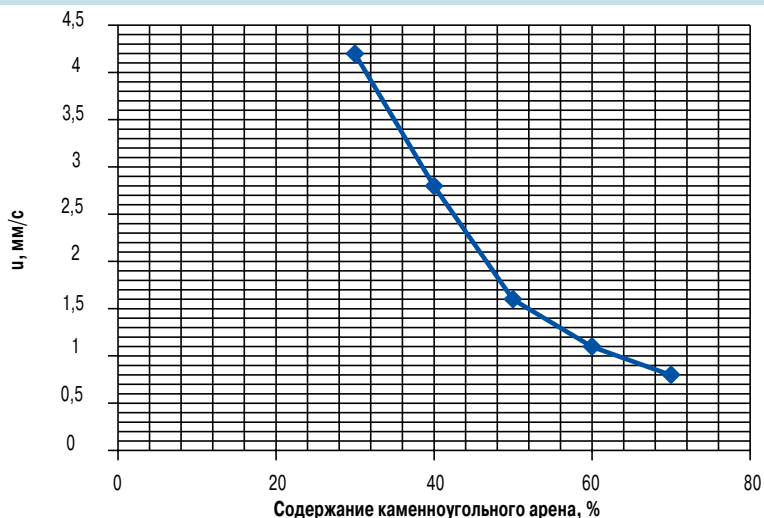


Рис. 6 – Зависимость скорости горения от содержания каменного угля в двойной смеси аммиачная селитра – каменного угля

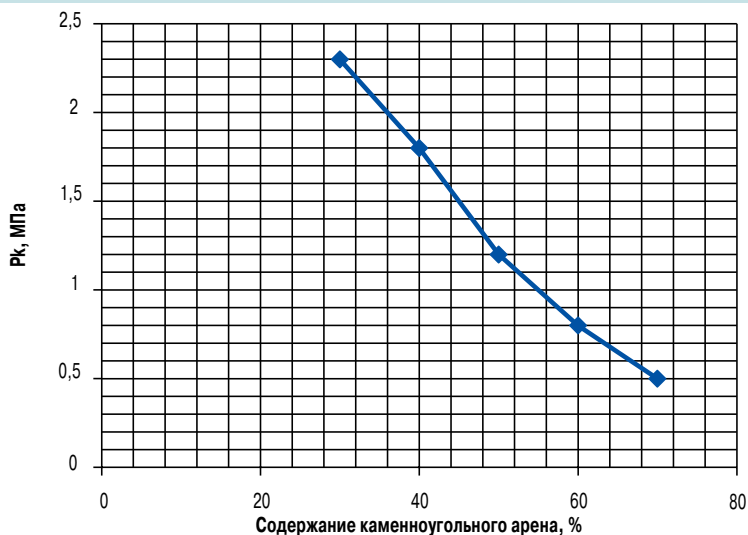


Рис. 7 – Зависимость максимального давления в камере от содержания каменного угля в двойной смеси аммиачная селитра – каменного угля
1 – поливиниловый спирт; 2 – меламин

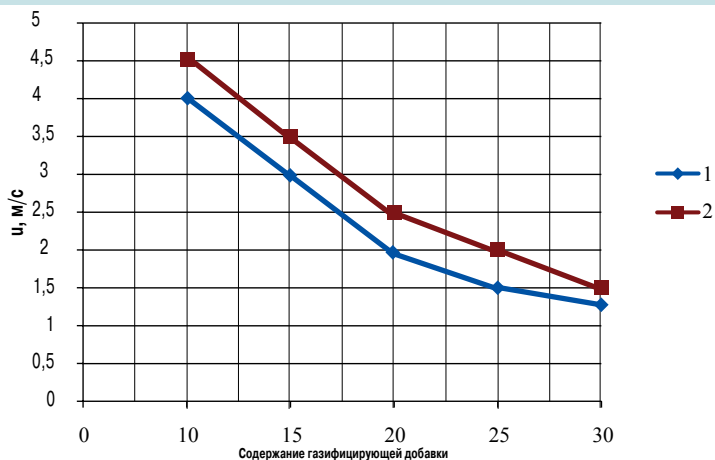


Рис. 8 – Зависимость скорости горения от содержания газифицирующей добавки в тройной смеси аммиачная селитра – каменного угля – газифицирующая добавка
1 – поливиниловый спирт; 2 – меламин

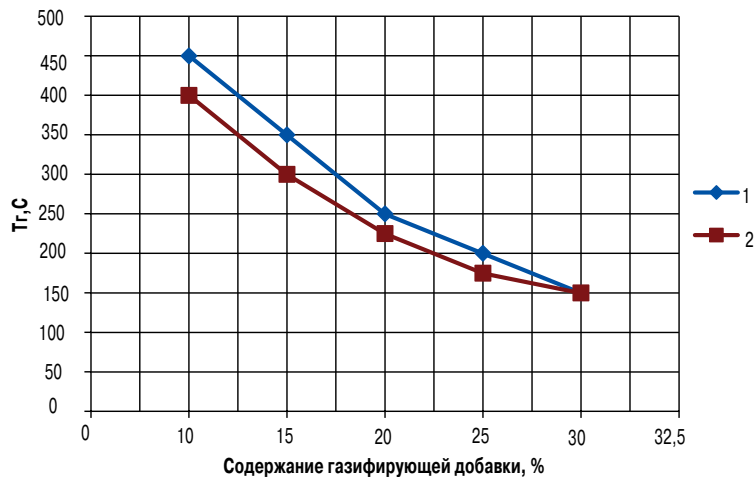


Рис. 9 – Зависимость температуры генерируемого газа от содержания газифицирующей добавки в тройной смеси аммиачная селитра – каменноугольные арены – газифицирующая добавка
1 – поливиниловый спирт; 2 – меламина

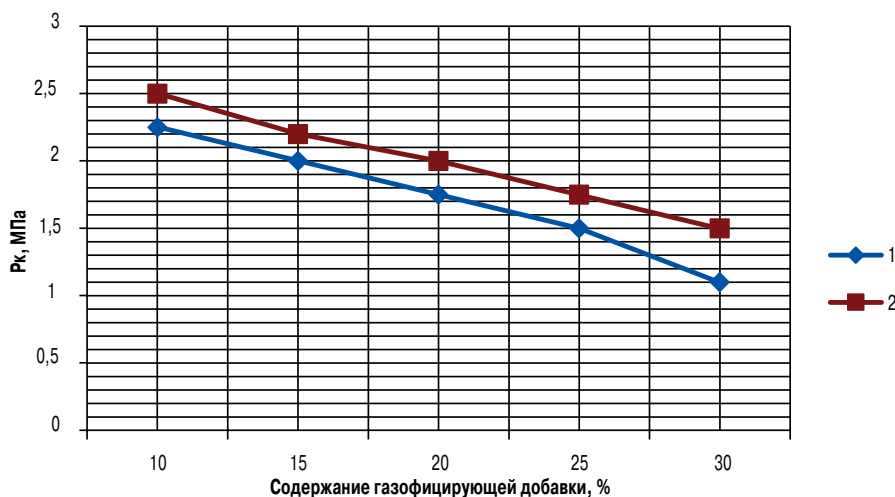


Рис. 10 – Зависимость максимального давления в камере от содержания газифицирующей добавки в тройной смеси аммиачная селитра – каменноугольные арены – газифицирующая добавка
1 – поливиниловый спирт; 2 – меламина

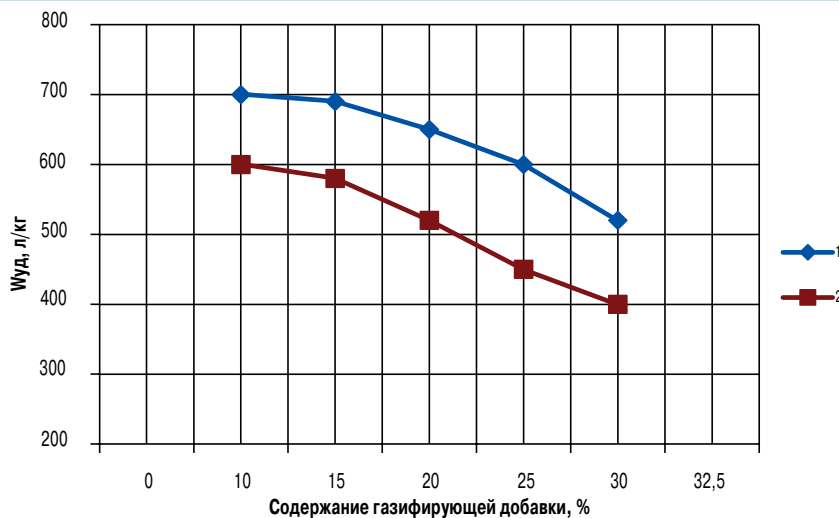


Рис. 11 – Зависимость удельной газопроизводительности от содержания газифицирующей добавки в тройной смеси аммиачная селитра – каменноугольные арены – газифицирующая добавка



Рис. 4 – Установка для определения давления газов

На основе результатов термодинамического расчета равновесного состава продуктов горения (табл. 2) показано, что основу продуктов горения тройных смесей составляют оксид углерода, водород и азот, причем увеличение содержания последнего произошло из-за использования в качестве газифицирующих добавок азотсодержащих соединений.

Для исследования процессов горения газогенерирующего заряда нами была сделана конструкция, которая обеспечивает сгорание заряда, а в течение 1,5 секунды при внутрикамерном давлении не более 2 МПа (рис. 3). Наличие канала внутри газогенерирующего заряда обуславливает более быстрое сгорание за счет уменьшения толщины горящего свода до 4,5 миллиметра.

На рисунке 4 изображена установка для определения давления выделившихся газов в результате горения пиротехнических газообразующих составов. Горение инициировалось с помощью вольфрамовой спирали. Давление выделившихся газов фиксировалось с помощью манометра.

Последовательность разработки рецептур газообразующих составов заключалась в следующем: определялось такое соотношение между окислителем и горючим, при котором достигалась максимальная скорость горения и наибольшая газопроизводительность исследуемых бинарных смесей. Затем в выбранную таким образом смесь вводилось необходимое количество газифицирующей добавки для повышения газопроизводительности при сохранении требуемых уровней внутрикамерного давления и скорости горения.

Полученные результаты экспериментальных исследований горения двойных смесей представлены на рисунках 5-7. Приведенные данные показали, что оптимальным для большого объема газовой выделенной и максимальной скорости горения является состав, содержащий 30% каменноугольного арена и 70% аммиачной селитры. По результатам исследований в качестве основы тройной смеси была выбрана двойная смесь аммиачная селитра – каменноугольный арен = 70 : 30, так как именно эта смесь обладает самой высокой скоростью горения и самой высокой удельной газопроизводительностью из исследованных бинарных смесей.

Экспериментальные исследования подтвердили выбор в качестве горючего и одновременно связующего каменноугольного арена, являющегося реактопластом. В результате реакции каменноугольного арена с аммиачной селитрой происходят образование прочных шлаков и формирование прочного пористого каркаса, препятствующих уносу конденсированных продуктов реакции из зоны горения. Каркас в виде блока остается в камере перед фильтром, а в приемную емкость через фильтр поступают только газообразные продукты газификации. Поэтому фильтру приходится охлаждать уже частично остывший чистый газ без конденсированных примесей.

Полученные результаты горения тройных смесей представлены на рисунках 8-11. Произведено экспериментальное определение температуры горения тройных смесей с содержанием в качестве газифицирующей добавки (поливинилового спирта и меламина), согласно которого температура горения смеси зависит от содержания газифицирующей добавки и ее снижение наблюдается с увеличением содержания добавки. Температура горения исследуемых тройных смесей с поливиниловым спиртом составляет 150-450°C, а с меламином – 150-400°C.

Приведенные на рисунках 8-11 данные показали, что оптимальный состав для большого объема газовой выделенной и максимальной скорости горения составляет состав, содержащий 10% газифицирующей добавки (поливинилового спирта), 70% аммиачной селитры и 20% каменноугольного арена. По результатам исследований в качестве основы тройной смеси была выбрана тройная смесь аммиачная селитра – каменноугольный арен – поливиниловый спирт = 70 : 20 : 10, эта смесь имеет самую высокую скорость горения и самую высокую удельную газопроизводительность из исследованных тройных смесей.

Проведенные исследования позволили разработать две рецептуры газообразующего состава, которые обеспечивают необходимые значения по скорости горения, внутрикамерному давлению и температуре генерируемого газа:

– рецептура №1, %: аммиачная селитра – 58(±4), каменноугольные арены – 25(±3), поливиниловый спирт – 17(±3), графит – 1% сверх 100;

– рецептура №2, %: аммиачная селитра – 58(±4), каменноугольные арены – 25(±3), меламин – 15 (+3), графит – 1% сверх 100.

Для определения безопасности обращения и изготовления разработанных газообразующих составов были проведены испытания на чувствительность к удару и трению. Испытания показали, что разработанные газообразующие составы нечувствительны к удару (частота взрывов в приборе 1 составляет 0%) и трению при ударном сдвиге (частота взрывов при давлении прижатия Руд = 353 МПа (3600 кгс/см²) составляет 0%).

Изучены термостабильность и чувствительность разработанных газообразующих составов к тепловым воздействиям методом дифференциально-термического анализа высокого разрешения. Анализ показал высокую термостабильность и низкую чувствительность к тепловым воздействиям разработанных газообразующих составов. Полученные значения температуры вспышки (396±1°C) и энергии активации (309,9 кДж/ммоль) составов являются косвенной характеристикой стабильности рабочих характеристик газогенерирующих зарядов на основе разработанных рецептур газообразующих составов в процессе длительного хранения.

Таким образом, в результате исследований на основании термодинамических расчетов характеристик горения пиротехнических газогенерирующих составов определены компоненты и их соотношения для создания рецептур газообразующих составов: аммиачная селитра – окислитель, каменноугольный арен – горюче-связующее, меламин и поливиниловый спирт – газифицирующие добавки. Установлены закономерности горения пиротехнических газогенерирующих составов, разработаны и всесторонне изучены две рецептуры газообразующих составов.

Литература

- 1 Агафонов Н.Н. Щадящие технологии добычи ценного кристалло-сырья. Учебное методическое пособие. – М.: Недра, 1993
- 2 Алтухов О.И., Фрыгин В.В. Термодинамический расчет температуры и состава продуктов горения пиротехнических газогенерирующих зарядов для наддува порошковых огнетушителей // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия «Физико-математические науки». – №3, 2011. – С. 143-148
- 3 Алтухов О.И. Горение пиротехнических газогенерирующих составов и разработка устройств для средств пожаротушения. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Самара, 2012