

УДК 614.841:536.46

*О.В. Кириченко, к. т. н., доцент, АПБ ім. Героїв Чорнобиля,
В.Д. Акіншин, д. ф.-м. н., професор, АПБ ім. Героїв Чорнобиля,
В.А. Ващенко, д. т. н., професор, зав. кафедри, ЧДТУ,
В.В. Цибулін, викладач, ЧДТУ*

ТЕРМОДИНАМІЧНІ МЕТОДИ ПРОГНОЗУВАННЯ ПОЖЕЖО-НЕБЕЗПЕЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИСОКОМЕТАЛІЗОВАНИХ ПІРОТЕХНІЧНИХ НІТРАТНО-МЕТАЛІЧНИХ СУМІШЕЙ В УМОВАХ ЗОВНІШНІХ ТЕРМОВПЛИВІВ

Удосконалено метод термодинамічного розрахунку температури та складу продуктів згорання високометалізованих нітратно-металічних сумішей, які визначають їх пожежонебезпечні властивості в умовах спалахування та руйнування металічних корпусів виробів. Представлено результати термодинамічних розрахунків температури продуктів згорання сумішей металічних палив з нітратом натрію та добавками органічних речовин, а також вмісту в них високотемпературного конденсату для коефіцієнта надлишку окислювача $\alpha = 0,1 \dots 4,0$, величини добавки органічної речовини $\varepsilon = 0 \dots 20$ % та зовнішніх тисків $P = 10^5 \dots 10^7$ Па.

Ключові слова: високометалізовані нітратно-металічні суміші, термодинамічні розрахунки

Постановка проблеми. Метою даної роботи є розвиток методів термодинамічного розрахунку температури продуктів згорання високометалізованих піротехнічних нітратно-металічних сумішей та вмісту в них високотемпературного конденсату, які визначають їх пожежонебезпечні властивості в умовах зовнішніх термовпливів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У теперішній час піротехнічні вироби на основі нітратно-металічних сумішей (НМС), що являють собою ущільнені суміші з порошків металічних палив (алюмінію, магнію, титана, цирконію та ін.) та окислювачів (нітратів лужних та лужноземельних металів: NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та ін.) з добавками органічних речовин (парафіну, стеарину, нафталіну, антрацену та ін.), широко використовуються у різних галузях народного господарства та військової техніки (суміші для феєрверків, освітлювальні, сигнальні та трасуючі засоби, піротехнічні ПЧ-випромінювачі, елементи ракетно-космічної техніки тощо) [1 – 9]. При вимушеному спрацьовуванні вказаних виробів в умовах різних зовнішніх термовпливів (наприклад, в умовах пожежі у складських приміщеннях, де вони зберігаються або при транспортуванні в умовах інтенсивного конвективного нагріву, а також при запусках в умовах пострілу та польоту коли вироби піддаються короткочасним ударним тепловим впливам зовнішнього надзвукового потоку повітря) відбувається руйнування їх металічних корпусів, що супроводжується проявом

різних чинників пожежі (полум'я, або високотемпературний струмінь продуктів згорання, дисперговані розжарені частини зарядів сумішей, іскри тощо), які можуть призводити до руйнування навколишніх об'єктів, людських жертв та завдання значних матеріальних збитків (рис. 1). Статистичні дані по Україні за 2005...2010 р.р. свідчать про те, що сталося 723 пожежі та вибухи від передчасного спрацьовування піротехнічних виробів, якими спричинено руйнування різних об'єктів, знищення матеріальних цінностей (прямі збитки склали 5,8 млн. грн., бічні збитки – 10,7 млн. грн.), загинуло 13 чол., травмовано – 58. Наведені приклади вказують на те, що не вирішено ряд питань забезпечення пожежовибухобезпеки на об'єктах з наявністю піротехнічних виробів. Головна причина такого стану полягає в тому, що нормативна база вимог пожежної безпеки неповною мірою забезпечує контроль якості таких виробів під час їх зберігання, транспортування та при пострілах з пускових установок, недостатньо уваги приділяється теоретичному та експериментальному дослідженню основних характеристик процесів спалахування та подальшого розвитку горіння піротехнічних сумішей при різних зовнішніх термовпливах, які визначають пожежонебезпечні властивості в цих умовах (наприклад, температуру продуктів згорання сумішей та вміст у них високотемпературного конденсату (конденсованих продуктів згорання), швидкості розповсюдження фронту полум'я по зразках сумішей, граничних вибухонебезпечних режимів горіння сумішей в залежності від різних чинників тощо). В даній роботі представлено результати досліджень тільки температури продуктів згорання та вмісту в них високотемпературного конденсату для розглядуваного класу піротехнічних сумішей.

Високі температури горіння різних металізованих конденсованих систем та хімічна активність продуктів згорання утруднюють безпосереднє вимірювання вказаних вище характеристик. Тому для прогнозування можливих діапазонів зміни температури та складу продуктів згорання різних систем з вмістом у них металічних паливних (наприклад, твердих металізованих ракетних палив тощо) широко використовувалися методи термодинамічних розрахунків [3, 4, 6 – 9, 13 – 16]. Однак безпосереднє застосування вказаних розрахункових методів до розглядуваних НМС натрапляє на певні складнощі, які в першу чергу, пов'язані з тим, що піротехнічні суміші відрізняються від твердих палив високим вмістом металічного пального (до 60...70 %), що призводить до суттєвої фазової нерівноважності продуктів згорання. При цьому результати розрахунків або не відповідають дійсності або є вельми приблизними (відносна похибка може досягати 30...40 %). Тому в даній роботі для підвищення точності прогнозування розглядуваних пожежонебезпечних властивостей НМС існуючі методи термодинамічних розрахунків були удосконалені шляхом врахування фазової нерівноважності продуктів згорання.

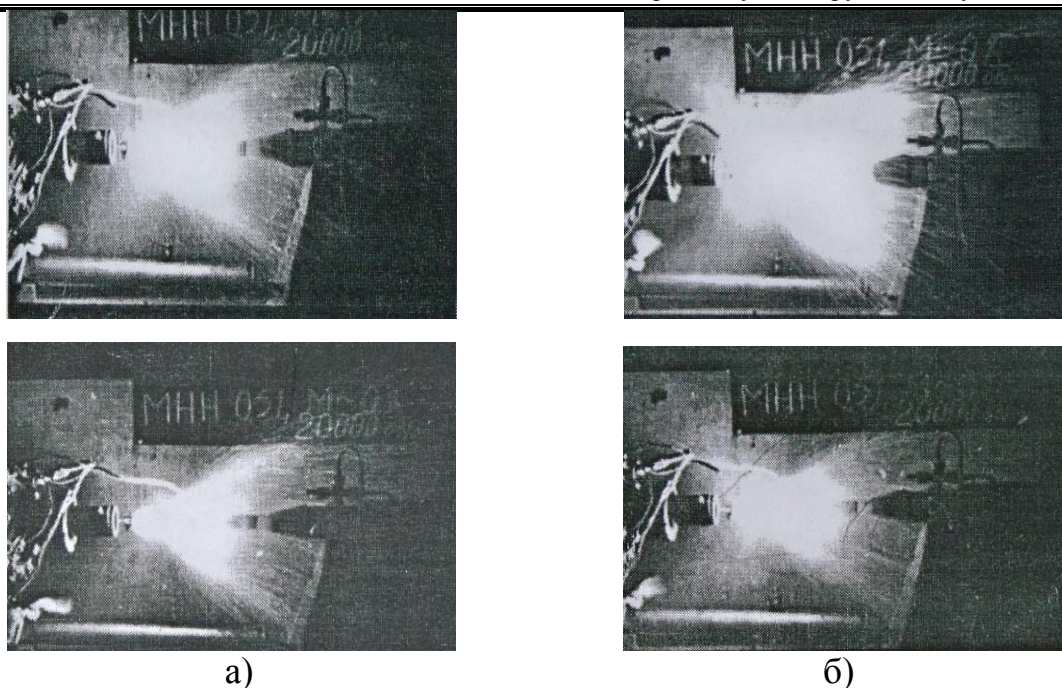


Рис. 1 – Кінокадри зйомки різних випадків вимушеного спрацювання піротехнічних виробів на основі розглядуваних НМС при зовнішніх теплових впливах (зйомка здійснювалася за допомогою кінокамери “Конвас-автомат” зі швидкістю 30 кадр/с): а) – НМС з надлишком металічного пального (коефіцієнт надлишку окислювача $\alpha < 1$); б) – НМС з надлишком окислювача (коефіцієнт надлишку окислювача $\alpha > 1$).

Постановка завдання та його вирішення. Нижче спочатку розглядаються термодинамічні методи розрахунків без врахування фазової нерівноважності продуктів згорання сумішей, далі ці методи уточнюються шляхом врахування фазової нерівноважності, а потім проводяться розрахунки температури та складу продуктів згорання НМС, які вибірково зіставляються з результатами їх вимірювання за допомогою спеціально розроблених термопар для вимірювання температури горіння та датчиків для відбору з полум'я конденсованих продуктів.

1. Методи термодинамічного розрахунку без врахування фазової нерівноважності. Продукти згорання НМС в загальному випадку являють собою багатокомпонентну гетерогенну суміш газів та конденсованих (рідких або твердих) речовин. Гази в продуктах згорання частково дисоційовані та іонізовані. Для визначення складу гетерогенної суміші необхідно знати механізм та кінетику усіх реакцій, що протікають. Однак, при достатньо високих температурах, коли швидкості прямої та зворотної реакції великі та однакові, суміш практично знаходиться в хімічній рівновазі, її склад може бути визначений з термодинамічного розрахунку.

Термодинамічний розрахунок температури і складу продуктів згорання виконується при наступних допущеннях: всі гази ідеальні і їх термодинамічні функції не залежать від тиску; між газоподібними і конденсованими компонентами існує фазова рівновага; конденсовані продукти не утворюють між собою розчинів і сплавів; об'єм кон-

денсованих речовин в продуктах згорання знехтувано малий.

Вихідний склад суміші звичайно задається у вигляді умовної формули

$$E_{b_1}^{(1)} E_{b_2}^{(2)} E_{b_3}^{(3)} \dots E_{b_m}^{(m)}, \quad (1)$$

де $E^{(i)}$ – символ i -го хімічного елемента; b_i – кількість атомів i -го хімічного елемента в умовній формулі суміші.

В загальному випадку система рівнянь, що визначає рівноважну температуру і склад продуктів згорання повинна включати рівняння матеріального балансу, рівняння електронейтральності, рівняння закону діючих мас, рівняння закону Дальтона і рівняння закону збереження енергії. Запишемо ці рівняння для гетерогенної суміші продуктів згорання, склад якої шукаємо в мольних частках X_j :

$X_j = \frac{M_j}{M}$, де M_j – число молів компонента j в продуктах згорання;

M – загальне число молів продуктів згорання.

Рівняння матеріального балансу:

$$M \sum_i (X_i + X_{ik}) + M \sum_j a_{ij} (X_j + X_{jk}) - b_i = 0, \quad (2)$$

де a_{ij} – кількість атомів i -го хімічного елемента в одному молі речовини j ; X_i , X_{ik} – мольна частка незалежного (тут – атомарного) компоненту i в газовій та конденсованій фазі продуктів згорання відповідно; X_j , X_{jk} – мольна частка компонента j в газовій та конденсованій фазі продуктів згорання відповідно.

Рівняння електронейтральності:

$$\sum_i a_{ei} X_i + \sum_j a_{ej} X_j = 0, \quad (3)$$

де a_{ei} , a_{ej} – кратності іонізації.

Рівняння закону діючих мас:

для газоподібних компонентів

$$X_j = \frac{A \sum_j a_{ij}^{-1}}{K_j(T) \cdot \prod_i X_i^{a_{ij}}}; \quad (4)$$

для газоподібних компонентів, що мають конденсовану фазу

$$X_i = A^{-1} \cdot P_i^{\text{насич}}(T), \quad (5)$$

$$X_j = A^{-1} \cdot P_j^{\text{насич}}(T), \quad (6)$$

де $A = \frac{P}{1 - \sum_i X_{ik} - \sum_j X_{jk}}$; P – загальний тиск; $K_j(T)$ – константа рів-

новаги реакції утворення компонентів j з атомарних компонентів i , що є функцією температури T .

Рівняння закону Дальтона:

$$\sum_i (X_i + X_{ик}) + \sum_j (X_j + X_{jk}) - 1 = 0. \quad (7)$$

Рівняння закону збереження енергії:

$$\sum_i [X_i I_i(T) + X_{ик} I_{ик}(T)] + \sum_j [X_j I_j(T) + X_{jk} I_{jk}(T)] - I_T = 0, \quad (8)$$

де I_T – повний тепловміст вихідної суміші при нормальній температурі; $I_i(T)$, $I_{ик}(T)$, $I_j(T)$, $I_{jk}(T)$ – повний тепловміст відповідного компонента в продуктах згорання при рівноважній температурі горіння.

Величини, що входять у рівняння (4) – (7) $K(T)$, $P^{\text{насих}}(T)$, $I(T)$ та $S(T)$ характеризують термодинамічні властивості речовин – продуктів згорання. В існуючій довідковій літературі [10 – 12] ці величини представлені залежно від температури в табличному вигляді. Проте при розрахунках на ЕОМ зручніше користуватися не табульованими значеннями термодинамічних функцій, а апроксимуючими формулами. У відомих довідниках [10] такі формули наведені, проте, вони вельми громіздкі (складаються з 11...15 членів) і незручні для чисельних розрахунків.

Спеціально проведені дослідження [4, 9] показали, що таблиці термодинамічних функцій можуть бути успішно апроксимовані більш “короткими” поліномами вигляду

$$\Phi^*(T) = f_1 + f_2 \cdot \ln x + f_3 \cdot x^{-2} + f_4 \cdot x^{-1} + f_5 \cdot x + f_6 \cdot x^2 + f_7 \cdot x^3, \quad (9)$$

де $x = T \cdot 10^{-4}$.

Поліном цього вигляду виявився зручним і для апроксимації термодинамічних функцій конденсованих речовин, теплоємність яких звичайно задається виразом вигляду $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2$ [10].

Переходячи від C_p до Φ^* , отримаємо той же самий вираз (9), в якому $f_6 = f_7 = 0$. Таким чином, досягається спільність обчислення термодинамічних функцій при розрахунках на ЕОМ.

Через Φ^* , як відомо, можуть бути виражені всі, необхідні для розв’язання системи рівнянь (2) – (8), термодинамічні функції [10]:

$$R \cdot \ln K(T) = \Delta\Phi^* - \frac{\Delta H}{T}, \quad (10)$$

$$R \cdot \ln P^{\text{насих}}(T) = \Delta\Phi^* - \frac{\Delta H^0}{T}, \quad (11)$$

$$I(T) = \Delta H_{298} - (H_{298}^0 - H_0^0) + \frac{\partial \Phi^*}{\partial T} T^2, \quad (12)$$

$$S(T) = \Phi^* + \frac{\partial \Phi^*}{\partial T} T. \quad (13)$$

Тут же відзначимо, що поліноми вигляду (9) виявилися зручними і для апроксимації інтегралів зіткнень $\Omega^{(1,3)*}$ [10], необхідних для розрахунку теплофізичних властивостей продуктів згорання:

$$\left(\Omega^{(1,3)*}\right)^{-1} = f_1 + f_2 \cdot x^{-2} + f_3 \cdot x^{-1} + f_4 \cdot x + f_5 \cdot x^2 + f_6 \cdot x^2, \quad (14)$$

де $x = \ln T^* + a$.

Таким чином, для розрахунку температури та складу продуктів згорання суміші без врахування їх фазової нерівноважності маємо систему нелінійних алгебраїчних рівнянь (2) – (8), в якій використовуються вирази (9) – (14).

2. Методи термодинамічного розрахунку з врахуванням фазової нерівноважності. Як вже відмічалось, термодинамічний розрахунок достатньо строго визначає склад продуктів високотемпературної реакції, наприклад, при умові що кінетика процесу не має суттєвого впливу. Однак в гетерогенних сумішах з великим вмістом металу, навіть в умовах високих температур, кінетичними процесами, які зв'язані з конденсованими продуктами, вже не можна знехтувати. При цьому при горінні сумішей найбільш повільними кінетичними процесами є випаровування та горіння крапель та частинок металу. Характерна особливість нерівноважної гетерогенної системи – різний рівень температур у різних компонентів. Температура краплі, що випаровується, залежить від тиску і температури навколишнього середовища і завжди нижче за цю температуру. Температура частинки металу, що горить, також відрізняється від температури навколишнього середовища. Температури газоподібних компонентів, у тому числі парів металу, дрібнодисперсних окисних і сажових частинок (діаметром декілька мікронів і менше) можна вважати однаковими. При заданому ступеню випаровування і окислення металу це відповідає “квазістаціонарному” складу продуктів згорання в системі газ – дрібнодисперсні конденсовані частинки. Саме ця обставина і дозволяє проводити термодинамічний розрахунок гетерогенних систем з врахуванням фазової нерівноважності.

Розглянемо як приклад перезбагачену горючими компонентами систему, в склад якої входить метал, вуглець, водень і кисень. Вміст елементів в 1 кг початкової суміші у грам-атомах (г-ат) позначимо відповідно (Me), (C), (H) і (O). Очевидно, що метал в кількості [(Me) – (O)] г-ат залишиться неокисленим і випаровуватиметься. Визначимо ступінь випаровування металу φ співвідношенням

$$\varphi = 1 - \frac{(Me^*)}{[(Me) - (O)]}, \quad (15)$$

де (Me^*) – кількість металу, що не випарувався, в 1 кг початкової суміші. Отже, для заданого ступеня випаровування магнію φ можна,

скориставшись співвідношенням (15), встановити в початковому складі кількість металу, що випарувався:

$$(Me^*) = (1 - \varphi) \cdot [(Me) - (O)]. \quad (16)$$

Вказану кількість металу розглядаємо як додатковий п'ятий елемент Me^* , відмінність якого від “звичайного” елемента Me полягає в тому, що він штучно “позбавлений” можливості випаровуватися, для чого приписуємо йому максимально можливе значення теплоти сублимації. Звідси випливає, що при такій умові в продуктах згорання практично не буде парів Me^* . Інший Me в кількості $[(Me) - (O) - (Me^*)]$ г-ат при будь-якому значенні $\varphi \leq \varphi_{max}$ присутній в продуктах згорання тільки в пароподібному вигляді. Далі по аналогії із ступенем випаровування визначимо повноту окислення металу ψ виразом

$$\psi = 1 - \frac{(Me^{**})}{(O)}, \quad (17)$$

де (Me^{**}) – кількість металу, що не окислився, в г-ат у 1 кг початкової суміші. З виразу (17) випливає, що:

$$(Me^{**}) = (1 - \psi) \cdot (O). \quad (18)$$

Щоб “ізолювати” отриману кількість металу (Me^{**}) розглядаємо метал Me^{**} як новий, шостий елемент, що має такі ж властивості, як і метал Me^* . На утворення оксиду магнію, таким чином, залишається лише $[(O) - (Me^{**})]$ г-ат металу. “Виводячи” з реакційноздатних продуктів (Me^{**}) г-ат металу, ми одночасно “звільняємо” $[(O) - (Me^{**})]$ г-ат кисню, який якщо не прийняти відповідних “заходів”, прореагує з пароподібним металом Me . Щоб цього не відбулося, (O^*) г-ат кисню необхідно також “виділити” в окремий елемент, властивості якого повністю співпадають з властивостями кисню O . Кисень O^* утворює ті ж самі з'єднання, що і кисень O , тобто CO^* , CO_2^* , O^*H , H_2O^* , HSO^* і ін., за винятком оксиду металу MeO^* . При цьому, після розрахунку рівноважного складу необхідно додати мольні частки CO та CO^* , CO_2 та CO_2^* , H_2O та H_2O^* і т. д..

Отже, для розрахунку складу продуктів згорання з врахуванням ступеня випаровування φ і повноти окислення металу ψ , початкову суміш, в 1 кг якій міститься (Me) , (C) , (H) і (O) г-ат відповідних елементів, умовно замінюємо сумішшю, в 1 кг якої міститься (Me) г-ат металу, (Me^*) г-ат металу, (Me^{**}) г-ат металу, (C) г-ат вуглецю, (H) г-ат водню, (O) г-ат кисню, (O^*) г-ат кисню. В продуктах згорання цієї умовної суміші необхідно враховувати наступні компонен-

ти: Me_k , Me , MeO_k , MeO , MeH , $MeOH$, $Me(OH)_2$; Me_k^* , Me^* ; Me_k^{**} , Me^{**} ; C_k , C , CH , CH_2 , CH_3 , CH_4 і т. д.; CO , CO_2 ; CO^* , CO_2^* ; H , H_2 , OH , H_2O , O_2 , O ; O^*H , H_2O^* , O^* , O_2^* ; HCO , H_2CO ; HCO^* , H_2CO^* .

Рівняння збереження енергії в даному випадку є рівністю повних тепловмістів початкової суміші і продуктів згорання. Повний тепловміст продуктів згорання знаходимо, враховуючи, що температура T^* для Me_k^* , та температура T^{**} для Me_k^{**} не рівні температурі T , а є її функціями, а також визначаються тиском і властивостями навколишнього середовища:

$$I_{пр.зг} = I_{рівн}(T) + I_{Me_k^*}(T^*) + I_{Me_k^{**}}(T^{**}). \quad (19)$$

Тут $I_{рівн}(T)$ – повний тепловміст “квазірівноважної” частини продуктів згорання при температурі T ; $I_{Me_k^*}(T^*)$ – повний тепловміст металу, що випаровується, при температурі T^* , визначуваної згідно теорії випаровування крапель металу; $I_{Me_k^{**}}(T^{**})$ – повний тепловміст вигоряючого металу при температурі T^{**} , визначуваної згідно теорії горіння крапель металу з рівняння, аналогічного (16).

Методика термодинамічного розрахунку з врахуванням фазової нерівноважності в основі своїй містить ті ж рівняння (2) – (8), що і при рівноважному розрахунку, лише замість рівняння (8) використовується рівняння (19).

3. Результати розрахунків по вдосконаленій методиці, співставлення з отриманими експериментальними даними. З математичної точки зору вихідна система рівнянь (2) – (8), (19) для розрахунку температури та складу продуктів згорання розглядуваних сумішей являє собою систему нелінійних алгебраїчних рівнянь. Кількість рівнянь в системі визначається кількістю атомарних i та молекулярних j компонентів, що складають продукти згорання, та може досягати декількох десятків та більше. Для підвищення ефективності розрахунків на ПЕОМ класу ІВМ використовувалися спеціально розроблений пакет прикладних програм “МЕТ” з методів чисельного розв’язання лінійних та нелінійних рівнянь та їх систем, який виконаний у вигляді завантажувального модуля. Пакет програм працює як під операційною системою DOS, так й під ОС сімейства Windows. Вхід у пакет здійснюється запуском файлу MET.exe. Вихід з пакету здійснюється натисненням клавіші F10 (у деяких випадках при натисненні клавіші ESC або ВИХІД). У нижньому рядку екрану виводиться призначення клавіш, за допомогою яких можна в діалоговому режимі керувати пакетом. Усі чисельні методи пакету реалізовані на достатньо простій та зручній для розрахунків алгоритмічній мові Turbo Basic та апробовані на великій кількості тестових прик-

ладів (5...10 прикладів для кожного метода). При цьому часи розрахунків по тестовим прикладах, як показали широкі чисельні експерименти, знаходилися у межах від декількох секунд до декількох хвилин. В розрахунках враховувалася можливість утворення газоподібних та конденсованих продуктів згорання, для яких до теперішнього часу відомі термодинамічні та кінетичні константи їх утворення (230 газоподібних та 40 конденсованих продуктів згорання).

Результати розрахунків температури продуктів згорання розглядуваних сумішей (T_r , K) та відносного вмісту в них високотемпературного конденсату (g_k) представлені на рис. 2 – 5.

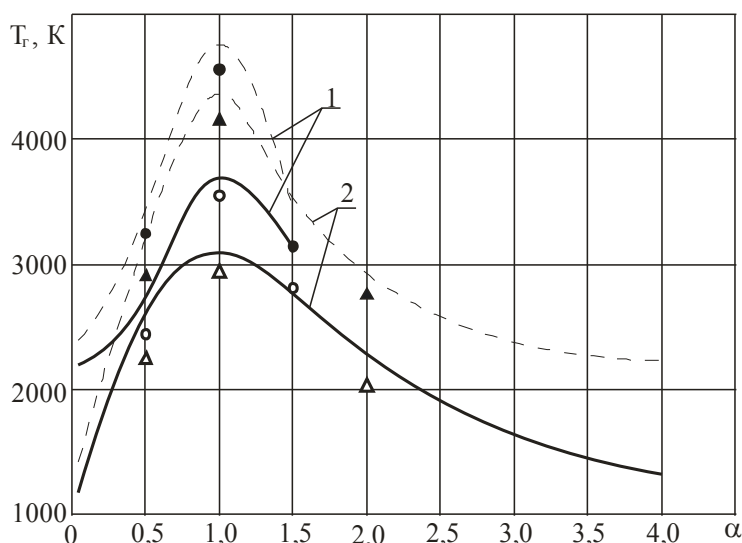


Рис. 2 – Залежність температури продуктів згорання сумішей алюмінію з нітратом натрію (1) та магнію з нітратом натрію (2) від коефіцієнта надлишку окислювача: ———— $P = 10^5$ Па; - - - - $P = 10^7$ Па; \circ , \bullet – експериментальні дані для суміші Al + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно;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

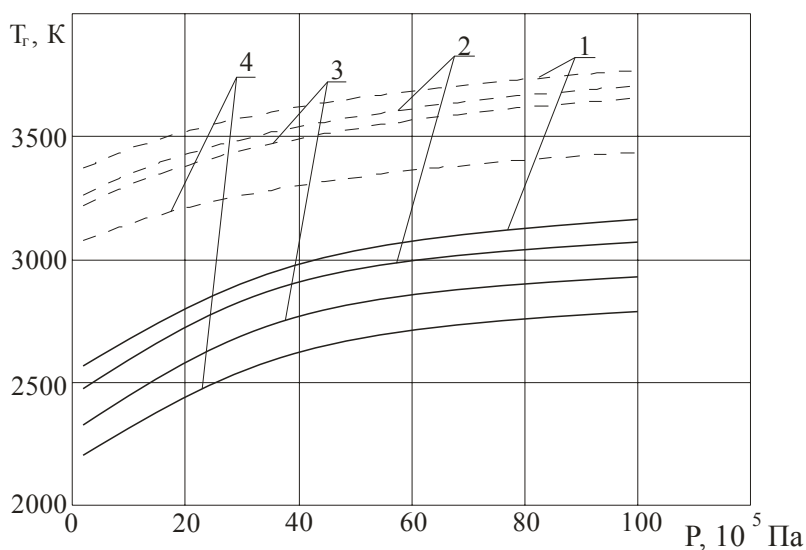


Рис. 3 – Вплив добавок антрацену (1), нафталіну (2), стеарину (3) та парафіну (4) на залежність температури продуктів згорання суміші цирконію з нітратом натрію від зовнішнього тиску ($\alpha = 1,0$): ———— $\varepsilon = 20$ %; - - - - $\varepsilon = 5$ %.

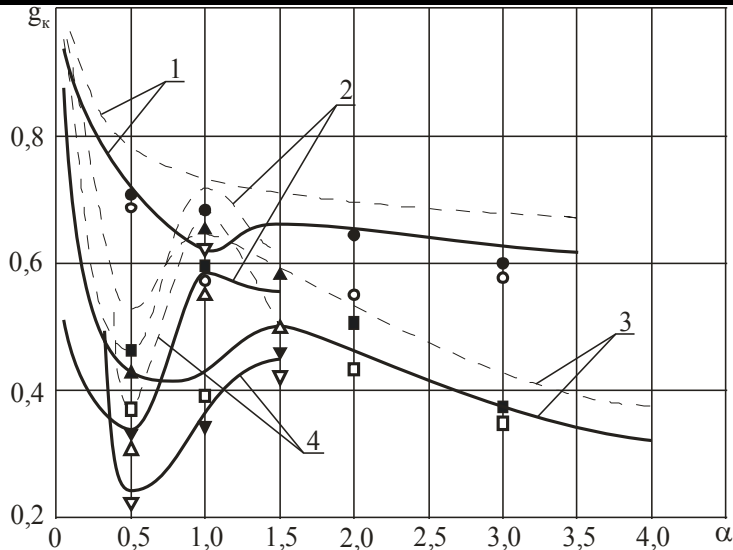


Рис. 4 – Вплив зовнішнього тиску на залежність відносного вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання сумішей нітрату натрію з цирконієм (1), алюмінієм (2), магнієм (3) та титаном (4) від коефіцієнта надлишку окислювача: — — — — $P = 10^5$ Па; — — — — $P = 10^7$ Па; ○, ● – експериментальні 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; ▽, ▾ – експериментальні дані для суміші Ti + NaNO₃ і тисків 10^5 Па та 10^7 Па відповідно.

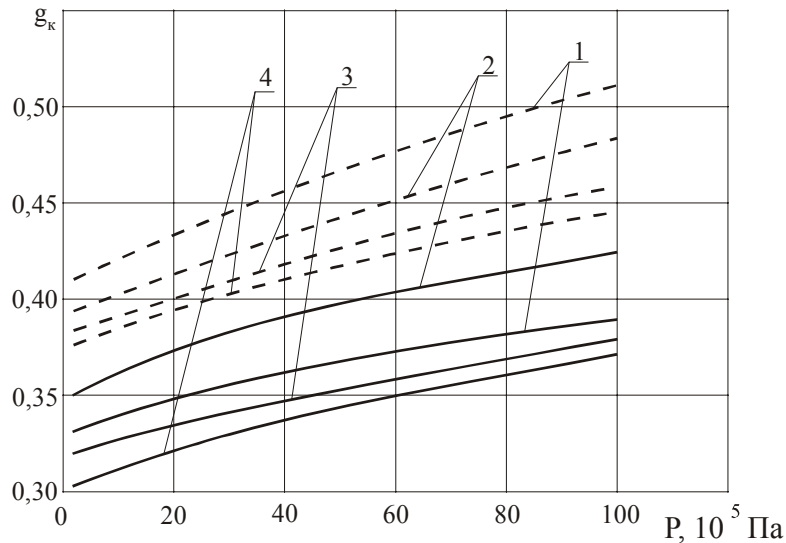


Рис. 5. – Вплив добавок стеарину (1), парафіну (2), антрацену (3) та нафталіну (4) на залежність відносного вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання суміші титану з нітратом натрію ($\alpha = 1,0$): — — — — $\epsilon = 20\%$; — — — — $\epsilon = 5\%$.

При цьому розглядаються наступні загальні закономірності впливу коефіцієнта надлишку окислювача в суміші (α), вмісту добавки органічної речовини (ϵ) та зовнішнього тиску (P , Па) на вказані

термодинамічні параметри для розглядуваних НМС.

Температура продуктів згорання. З результатів розрахунків випливає, що для усіх сумішей залежність $T_r(\alpha)$ має максимум $T_{r\max}$, 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 $T_r(\alpha)$ не змінюється. Вплив добавки органічної речовини незалежно від її природи призводить до зменшення величини T_r .

Відносний вміст високотемпературного конденсату. З даних розрахунків видно, що залежності $g_k(\alpha)$ 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 $T_r(\alpha)$, призводить не тільки до зростання величини g_k (наприклад, змінюються положення мінімумів та максимумів на кривих $g_k(\alpha)$). Зростання величини добавки органічної речовини у суміші призводить до зменшення величини g_k для усього досліджуваного діапазону зміни зовнішнього тиску.

Адекватність результатів проведених термодинамічних розрахунків отриманим експериментальним даним (використовувалися вольфрам-ренієві термопари зі спеціально розробленими екранами від налипання конденсованих продуктів, що диспергують з поверхні горіння сумішей, а також спеціально розроблені датчики для відбору високотемпературного конденсату з зони полум'я [17]) перевірялася на найбільш широко використовуваних у піротехніці двохкомпонентних сумішах металічних паливних з нітратовмісними окислювачами. Їх зіставлення показало, що відмінність між ними не перевищує 8...10% замість 30...40% для методик, що не враховують фазову нерівноважність продуктів згорання.

Далі у наступній роботі будуть проведені термодинамічні розрахунки температури та складу продуктів згорання для усього класу розглядуваних піротехнічних сумішей, які будуть апроксимовані простими регресійними залежностями для отримання керованої бази даних по вказаним термодинамічним параметрам, що характеризують пожежонебезпечні властивості НМС при їх запалюванні в умовах зовнішніх термовпливів.

Висновки. Уточнено метод термодинамічного розрахунку температури та складу продуктів згорання високометалізованих піротехнічних сумішей шляхом врахування фазової нерівноважності продуктів згорання у полум'ях сумішей (відносна похибка не перевищує 8...10% замість 30...40% для існуючих методів). В результаті проведених розрахунків температури та складу продуктів згорання сумішей з порошків алюмінію, магнію, титана та цирконію з нітратом натрію та добавками парафіну, стеарину, нафталіну та антрацену встановлено: температура продуктів згорання сумішей має максимальне значення для стехіомет-

ричного співвідношення компонентів; збільшення зовнішнього тиску призводить до зростання температури горіння, а ведення у склад суміші органічних речовин – до зменшення її значень; залежність вмісту високотемпературного конденсату в продуктах згорання сумішей від співвідношення компонентів має складний характер з декількома мінімумами та максимумами, при цьому зміна зовнішнього тиску суттєво впливає на характер вказаної залежності, а збільшення вмісту органічної добавки призводить тільки до зменшення вмісту конденсату.

ЛІТЕРАТУРА

1. Брауэр К.О. Пиротехнические устройства для космических аппаратов // Вопросы ракетной техники, 1969. – вып. 10. – с. 47 – 61.
2. Вспомогательные системы ракетно-космической техники / Пер. с англ, под ред. И.В. Тишунина. – М.: Мир, 1970. – 400 с.
3. Шидловский А. А. Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973. – 320 с.
4. Силин Н.А., Ващенко В.А., Кашпоров Л.Я. Горение металлизированных гетерогенных конденсированных систем. – М.: Машиностроение, 1982. – 232 с.
5. Ващенко В.А. Высокотемпературные технологические процессы взаимодействия концентрированных источников энергии с материалами. Монография. – М.: Деп. в ВИНТИ 07.08.96, № 62 – хп 96. – 408 с.
6. Ващенко В. А. Процессы горения металлизированных конденсированных систем при различных внешних условиях // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2000. – № 2. – с. 183 – 188.
7. Орлов Б.В., Мазинг Г.Ю., Рейдель А.Л. Основы проектирования ракетно-прямоточных двигателей для беспилотных аппаратов. – М.: Машиностроение, 1967. – 287 с.
8. Шапиро Я.М., Мазинг Г.Ю., Прудников Н.Е. Теория ракетного двигателя на твердом топливе. – М.: Воениздат, 1966. – 320 с.
9. 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.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. – М.: Изд. АН СССР, 1962.
11. Кунаков Г.А., Чулков А.З. Характеристики продуктов сгорания металлосодержащих топлив / В кн.: Ракетные топлива (по материалам зарубежной печати). Под ред. Л. М. Паушкина, А. З. Чулкова, 1975. – с. 74 – 96.
12. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Д. Основные характеристики горения. – М.: Химия, 1977. – 320 с.

13. Карпенюк В.И., Найбороденко Ю.С., Кашпоров Л.Я., Гладун В. Д. О максимальных температурах, достижимых при взаимодействии металлов с газами // Физика горения и взрыва, 1986. – №1. – с. 26 – 29.

14. Ващенко В.А. Прогнозирование оптимальных значений температуры и состава продуктов в волне горения, скорости ее распространения по многокомпонентным металлизированным системам. – М.: Деп. в ВИНТИ 18.02.94, № 24 – хп 94.

15. Кириченко О.В., Цыбулин В.В., Ващенко В.А., Заика П.И., Витько М. М. Методы термодинамического прогнозирования пожароопасных свойств металлизированных конденсированных систем // Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2006. – № 1. – с. 146 – 152.

16. Ващенко В.А., Витько М.М., Кириченко О.В., Цибулін В.В. Температура і склад продуктів горіння системи алюміній + нітрат натрію // Тези доповідей міжнародної науково-практичної конференції “Пожежна та техногенна безпека”. – Черкаси: ЧПБ ім. Героїв Чорнобиля, 2005. – с. 222 – 223.

О.В. Кириченко, В.Д. Акиншин, В.А. Ващенко, В.В. Цыбулин

Термодинамические методы расчета температуры и состава продуктов сгорания высокометаллизированных пиротехнических смесей

Усовершенствован метод термодинамического расчета температуры и состава продуктов сгорания высокометаллизированных нитратно-металлических смесей, определяющих их пожароопасные свойства в условиях возгорания и разрушения металлических корпусов изделий. Представлены результаты термодинамических расчетов температуры продуктов сгорания смесей металлических горючих с нитратом натрия и добавками органических веществ, а также содержания в них высокотемпературного конденсата для коэффициента избытка окислителя $\alpha = 0,1...4,0$, величины добавки органического вещества $\varepsilon = 0...20\%$ и внешних давлений $P = 10^5...10^7$ Па.

Ключевые слова: высокометаллизированные нитратно-металлические смеси, термодинамические расчеты

O.V. Kirichenko, V.D. Akinshin, V.A. Vaschenko, V.V. Tsybulin

Thermodynamic methods of computation of temperature and composition of products of combustion of high-metallized pyrotechnic mixtures

The method of thermodynamics computation of temperature and composition of products of combustion of the high-metallized nitrate-metallic mixtures, determining them fire-dangerous properties in the conditions of self-ignition and destruction of metallic corps of wares, is improved. The results of thermodynamics computations of temperature of products of combustion of mixtures of metallic fuels with nitrate of sodium and additions of organic matters, and also maintenances in them of high temperature condensed matters for the coefficient of surplus of oxidant $\alpha = 0,1...4,0$, sizes of addition of organic matter $\varepsilon = 0...20\%$ and external pressures $P = 10^5...10^7$ Pa are presented.

Keywords: high-metallized nitrate-metallic mixtures, thermodynamics computations