

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩЕГО ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

А.Т. Әбіш, Д.А. Байсейітов, Ш.Е. Габдрашова, Б.У. Рахимова, М.И. Тулепов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. ал-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

Дата поступления:
4 Марта 2019

Принято на печать:
28 Марта 2019

Доступно онлайн:
6 Мая 2019

АННОТАЦИЯ

В данной работе был разработан пиротехнический газогенерирующий состав на основе нитрата аммония и углеводородов. В качестве углеводородов был применен дешевый продукт отработанное моторное масло ($C_{16}H_{34}$), которое одновременно является и связующим компонентом. Исследованы закономерности горения разработанного газогенерирующего состава. Газогенерирующий состав горит со скоростью 0,027 мм/сек, температура горения состава 1500-1600 °С. Приведены результаты исследований по определению состава газообразных продуктов, которые образуются при горении. В составе газов отсутствуют ядовитые газы, в виде оксида углерода и оксидов азота. Это свидетельствует о полном превращении исходных компонентов и преимущественное прохождение дефлаграционного горения. Разработанный газогенерирующий состав с нулевым кислородным балансом, может быть применен для демонтажа железобетонных конструкций, подлежащих разборке в подземных условиях.

Ключевые слова: газогенерирующий состав, пиротехнический состав, углеводород, дефлаграция.

Введение

В последнее время при добыче полезных ископаемых стали использовать газогенерирующие заряды, создающие давление в полости зарядной камеры за счет реакции горения в режиме дефлаграции [1]. Особую актуальность приобретает разработка низкоплотных патронированных газогенерирующих составов работающих в режиме дефлаграции при щадящем взрывании. При применении низкоплотных газогенерирующих составов полностью исключается образование вредных, ядовитых газов и бризантное действие взрыва, выражающееся в образовании сейсмоопасных воздушных волн и разлет отдельных фрагментов породы [2-4].

Большинство драгоценных камней залегает в горных породах, которые требуют применение взрывных технологий, в связи с этим, особую актуальность приобретает щадящая технология добычи драгоценных камней. Применение высокоплотных традиционных взрывчатых веществ для рудных месторождений приводит к образованию микротрещин, что препятствует применению ценного кристаллосырья по своему назначению. В процессе добычи штучного камня, при разрушении бетонных и кирпичных строений в условиях плот-

ной городской застройки, очень важным является вопрос безопасности и эффективности проведения работ. Таким образом повышенная эффективность разрушения, то есть получение транспортабельных кусков, сопровождается увеличением количества и дальности разлета мелких осколков, также наблюдается рост интенсивности сейсмозврывных волн (СВВ) и ударных воздушных волн (УВВ).

Для того, чтобы снизить бризантное воздействие при взрывных работах используют различные методы и средства. Такие как: заряды рыхления с низким удельным расходом взрывчатых веществ; конструкции зарядов мягкого нагружения с воздушными, водяными зазорами и промежутками, заполненными инертными средами. В настоящее время при извлечении блочного камня используются вещества, способные создавать давление в шпуре за счет реакции горения в дефлаграционном режиме, то есть в режиме горения, либо в режиме низкоскоростной детонации [5-7].

В данной работе были разработаны и исследованы химические газогенераторные составы на основе аммиачной селитры и углеводородов с нулевым кислородным балансом, которые могут быть применены для разрушения горных пород в подземных выработках [8, 9].

Экспериментальная часть

Для приготовления реакционных смесей газогенерирующего состава использовался нитрат аммония (гранулированная аммиачная селитра); технический углерод (ТУ); порошок магния (Mg); отработанное моторное масло. Моторное масло ($C_{16}H_{34}$) [10] использовалось в качестве углеводородов. Проводились исследования на скорость горения и полноту выгорания. Для проведения экспериментальных исследований состав тщательно перемешивался, затем вводился в картонный патрон с внутренним диаметром 2,6 см и высотой 10 см и покрывался парафином. Иницирование осуществлялось при помощи электричества через нихромовую спираль. Горение в этом случае инициировалось с верхней части трубы с иницирующим составом (50% Mg + 50% бездымный порох). Время сгорания составов фиксировалась секундомером. Температура горения составов фиксировалась оптическим пирометром Raytek Zi1M. Температуру вспышки измеряли в специальном реакторе, предназначенном для определения температуры вспышки (рисунок 1).

Результаты и обсуждения

Известно, что патронированные газогенераторные заряды позволяют исключить формирование ударных воздушных волн, сейсмозрывных волн и свести к минимуму разлет мелких фрагментов. В настоящее время совершенствование технологии щадящего взрывания направлено на создание новых низкоплотных газогенерирующих составов на основе нитрата аммония, применяемых для подземных горных работ и которые исключают вредное действие взрыва.

При добыче подземных руд широко применяются промышленные взрывчатые вещества такие как гранулит А-4, А-6, Э, ЭТ, интериты и т.д. [11-13]. Но,



Рис. 1. Реактор для определения температуры вспышки. Горение состава изучали в реакторе для сжигания при атмосферном давлении.

эти взрывчатые составы характеризуются большой объемной концентрацией энергией и плотностью (порядка 1,5-1,7 г/см³), их физико-химическое превращение происходит в режиме детонации, которая способствует образованию сейсмозрывных волн и ударных воздушных волн и перемещению отдельных фрагментов породы на значительные расстояния. Как известно с повышением плотности взрывчатых веществ увеличивается и детонационная способность, которая обеспечивают высокий объем концентрации энергии, что нежелательно при щадящем взрывании. В связи с этим необходимо разработать низкоплотные газогенерирующие композиции, которые обеспечивают квазистатический характер нагружения.

Нами были разработаны газогенерирующие составы на основе нитрата аммония, технического углерода, порошка магния и отработанного моторного масла ($C_{16}H_{34}$). Выбор компонентов был обусловлен различными факторами: металлизированный магний повышает энергетические характеристики состава и позволяет достигать высоких температур в процессах горения и при этом повысить работоспособность. Технический углерод использовался в качестве газообразующей добавки. Отработанное моторное масло вводился в состав для повышения энергетики и стабилизации процесса химического превращения пиротехнического газогенерирующего состава.

Составы газогенераторных композиций изготавливались с содержанием исходных компонентов, обеспечивающей полное их сгорание в процессе горения, т.е. так называемым нулевым кислородным балансом. ВВ применяемые для подземной разработки рудных месторождений при взрыве должны образовывать минимальное количество вредных и ядовитых газов, поэтому на подземные горные работы не допускаются ВВ с отрицательным и положительным кислородным балансом, образующие при взрыве окиси углерода. Были приготовлены составы на основе нитрата аммония, технического углерода, отработанного моторного масла и магния в различных соотношениях.

Разработан газогенераторный состав на основе нитрата аммония с содержанием компонентов в пропорции, обеспечивающей как можно более полное сгорание газогенерирующей композиции в процессе горения и чтобы кислородный баланс газогенерирующего состава был максимально приближен к нулевому значению. И оптимальным составом является следующий газогенерирующий состав со следующим соотношением компонентов: гранулированная аммиачная селитра (АС) – 93%; технический углерод (ТУ) – 0,6%; Mg – 2,4%; $C_{16}H_{34}$ – 4%.

Был рассчитан кислородный баланс исследуемого состава исходя из массы взрывчатого вещества равной 1 кг.

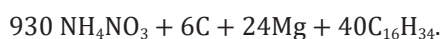
Таблица 1

Соотношение компонентов состава

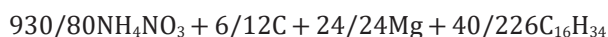
Компоненты	масс. %					
	I	II	III	IV	V	VI
Аммиачная селитра (АС)	94,2	93,8	93,4	93	92,6	92,2
Технический углерод (ТУ)	1,2	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2
Mg	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8
C ₁₆ H ₃₄	2,8	3,2	3,6	4	4,4	4,8

Рис. 2. Горение пиротехнического состава NH₄NO₃-Mg-C-С₁₆H₃₄

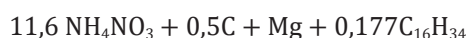
В результате имеем следующий состав:



$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 80 \text{ г/моль}$; $M(\text{C}_{16}\text{H}_{34}) = 226 \text{ г/моль}$;
 $M(\text{C}) = 12 \text{ г/моль}$; $M(\text{Mg}) = 24\text{г/моль}$.



Определяем мольные доли каждого компонента:



Рассчитано число моль каждого элемента в смеси:

$$C_{\text{ч.м.}} = 0,5 + 0,177 \cdot 16 = 3,33$$

$$H_{\text{ч.м.}} = 11,6 \cdot 4 + 0,177 \cdot 34 = 52,42$$

$$O_{\text{ч.м.}} = 11,6 \cdot 3 = 34,8$$

$$N_{\text{ч.м.}} = 11,6 \cdot 2 = 23,2$$

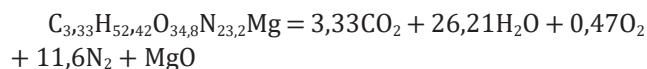
$$\text{Mg}_{\text{ч.м.}} = 1$$

$C_{\text{ч.м.}} = a$, $H_{\text{ч.м.}} = b$, $O_{\text{ч.м.}} = c$, $N_{\text{ч.м.}} = d$, $\text{Mg}_{\text{ч.м.}} = e$, тогда
 получаем брутто формулу: C_{3,33}H_{52,42}O_{34,8}N_{23,2}Mg

Кислородный баланс (КБ) рассчитывался по формуле:

$$\text{КБ} = \frac{c - (2a + \frac{b}{2} + \frac{3}{2}e)}{100} \cdot 100 = \frac{34,8 - (2 \cdot 3,33 + \frac{52,42}{2} + 1 \cdot 3/2)}{100} \cdot 100 = 0,69\%$$

Уравнение взрывчатого превращения будет иметь вид:



Температура вспышки составила 108 °С. Скорость горения состава составила 0,027 мм/сек.

Результаты экспериментов по горению четырехкомпонентной смеси NH₄NO₃-Mg-C-С₁₆H₃₄ приведены на рисунке 2. Процесс сопровождался с выделением большого количества энергии, что свидетельствует об интенсификации реакций образования газообразных продуктов в процессе дефлаграционного горения. Температура горения состава 1500-1600 °С.

Разработанный нами состав NH₄NO₃-Mg-C-С₁₆H₃₄ имеет ярко выраженный нулевой кислородный баланс (КБ = 0,69%), низкую плотность, не чувствителен к удару и трению, процесс физико-химического превращения протекает в режиме дефлаграционного горения. Из этого можно констатировать, что данный состав безопасен с экологически точки зрения и может быть использован для направленного раскола подземных горных пород при щадящем взрывании.

После горения состава АС-С-Mg-С₁₆H₃₄ был проведен хроматографический анализ. Для обеспечения полноты разделения компонентов, два детектора были прокалиброваны на анализ органических и неорганических компонентов. Газы образующиеся при работе газогенератора включают в себя следующие компоненты: метан, этан, углекислый газ, водород, кислород, азот.

Газы образующиеся в результате горения составов на выходе определялись при помощи газового хроматографа марки «Хроматэк кристалл 5000».

Полученные данные при подрыве в калориметрической бомбе газов, наличие которых было определено при помощи газового хроматографа приведены в таблицах 2 и 3 и рисунках 3 и 4.

Как видно из таблицы и хроматограмм, в результате исследования в составе газов отсутствуют ядовитые газы, в виде оксида углерода и оксидов азота. Что говорит о полном превращении исходных компонентов и преимущественное прохождение дефлаграционного горения, поскольку в случае детонации мы бы наблюдали в основном соединения монооксида углерода, закиси и окислов азота.

Таблица 2

Хроматографический анализ по компонентам органических газов

Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
0.940	CH ₄ -2	84.944	8.986	0.0016214	ml	ДТП-2
1.814	CO ₂	2628.684	408.246	0.0462827	ml	ДТП-2
2.608	C ₂ H ₆ -2	48.412	6.948	0.0008214	ml	ДТП-2

Таблица 3

Хроматографический анализ по компонентам органических газов

Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
1.171	H ₂	8.397	1.199	0.0283775	ml	ДТП-1
1.686	O ₂	7233.001	890.945	0.1401287	ml	ДТП-1
1.970	N ₂	39633.319	2164.158	0.7839645	ml	ДТП-1

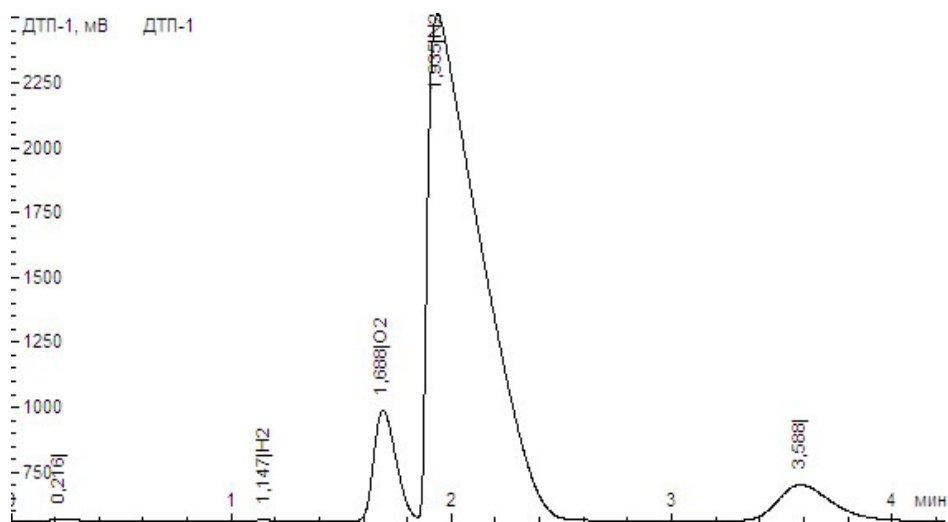


Рис. 3. Хроматограмма неорганических газов, выделившихся в процессе горения

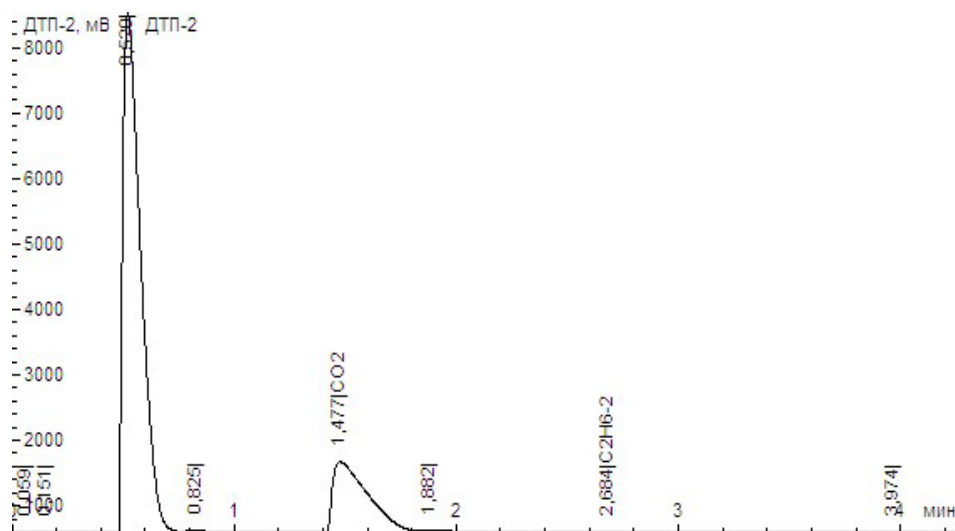


Рис. 4. Хроматограмма органических газов, выделившихся в процессе горения.

В нашем случае, ввиду практического отсутствия в составе окислов азота изменение баланса привело только к уменьшению равновесного СО и не прореагировавших углеводородов, и повлияло на появление свободного кислорода. Это было подтверждено и лабораторными исследованиями.

Заключение

На основе проведенных экспериментальных работ, разработан газогенераторный состав NH_4NO_3 – 93%; Mg – 2,4%; C – 0,6%; $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ – 4%, который может быть использован для направленного разрушения подземных горных пород в режиме дефлаграции. Таким образом нами разработан газогенерирующий состав с нулевым кислородным балансом, который можно применять для демонтажа железобетонных конструкций, подлежащих разборке, в подземных условиях и готовить составы на подземных пунктах приготовления.

Литература

- [1]. Скиба Г.В., Давыдова И.В. О применении химических газогенераторов давления при добыче блочного камня // Добыча, обработка и применение природного камня. – 2006. – № 6. – С. 76-78.
- [2]. Шидловский А.А. Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973. – 320 с.
- [3]. Сакович Г.В., Ильясов С.Г., Казанцев И.В., Ильясов Д.С., Аверин А.А., Шатный М.В. Исследование и разработка компонентов газогенерирующих составов на основе нитропроизводных мочевины // Ползуновский Вестник. – 2010. – № 4 (1). – С. 47-51.
- [4]. Закусило В.Р., Романченко А.Н., Закусило Р.В. Влияние катализаторов на термическое разложение перхлората калия и взрывчатые характеристики составов на его основе // Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. – 2013. – № 5. – С. 103-107.
- [5]. Парамонов Г.П., Ковалевский В.Н. Применение газогенерирующих составов для отбойки блочного камня и разрушения искусственных и естественных объектов // Горный журнал Казахстана. – 2013. – №1-2. – С. 39-42.
- [6]. Кирсанов О.Н., Островский В.И., Румянцев В.Н., Парамонов Г.П., Виноградов Ю.И. Опыт применения новых материалов при добыче блочного камня // Технология органических и неорганических веществ. – 2005. – Т.82, № 6. – С. 278-286.
- [7]. Atamanov M.K., Aliyev E.T., Hobosyan M.A., Baiseitov D.A., Mansurov Z.A. and Martirosyan K.S. Development and investigation of pyrotechnic compositions for green colored lights based on B_2O_3 and H_3BO_3 // Europyro International Pyrotechnics Seminar. – Toulouse, 2015. – Vol.11.
- [8]. Мансуров З.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Джубаншалиева А.Н., Байсейтов Д.А., Турсынбек С., Абдракова Ф.Ю., Есен Г.А., Кудайбергенов К.К. Химические газогенераторы (ХГ) с нулевым кислородным балансом для разрушения горных пород в подземных выработках // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химии и технологии. – 2015. – №6. – С. 61-67.
- [9]. Tulepov M.I., Gabdrashova Sh.E., Rakhova N.M., Sassykova L.R., Baiseitov D.A., Elemesova Zh., Korchagin M.A., Sendilvelan S., Pustovalov I.O., Mansurov Z.A. Development of gas-generator chemical cartridges working in the mode of non-explosive destructive mixture // RASAYAN J. Chem. – 2018. – Vol. 11, № 1. – P. 287-293.
- [10]. Дәулет Қ. Жарылғыш заттардағы түйіршіктелген аммиак-селитрасының құрамындағы жанғыш битумдарды зерттеу: дис. магистра. техн. наук. – Алматы, 2015. – 85 с.
- [11]. Дубнов Л.В., Бахаревиц Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1973, – 320 с.
- [12]. Тамбиев П.Г., Бажанов Б.Б., Гаврилко Р.В., Змейков А.Н., Амирсеилов Р.Б. Развитие технологии производства ВВ в ТОО НПП «Интерин» // Горный журнал Казахстана. – 2013. – №1-2. – С. 54-61.
- [13]. Бакка Н.Т. Разработка технологии и комплексов оборудования добычи блоков из высокопрочных трещиноватых пород: дис. док. техн. наук. – Житомир, 1986. – 378 с.

Көмірсутектер негізіндегі газ-бөлетін пиротехникалық газогенерацияланатын құрам жасау және зерттеу

А.Т. Әбіш, Д.А. Байсейтов, Ш.Е. Габдрашова,
Б.У. Рахимова, М.И. Тулепов

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті,
әл-Фараби даңғ. 71, Алматы, Қазақстан

АННОТАЦИЯ

Бұл жұмыста аммоний нитраты және көмірсутектер негізінде пиротехникалық газ генерациялайтын құрам әзірленді. Көмірсутектер ретінде арзан өнім қолданылған мотор майы ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) пайдаланылды, ол бір мезгілде байланыстырушы компонент болып табылады. Әзірленген газ генерациялайтын құрамның жану заңдылықтары зерттелді. Газ генерациялайтын құрам 0,027 мм/сек жылдамдықпен жанады, жану температурасы 1500-1600 °С. Жану кезінде пайда болатын газ тәрізді өнімдердің құрамын анықтау бойынша зерттеу нәтижелері келтірілген. Газдардың құрамында көміртегі оксиді және азот оксиді түріндегі улы газдар жоқ. Бұл бастапқы компоненттердің толық өзгеруін және дефлаграциялық жанудың өткенін дәлелдейді. Нөлдік оттегі балансы бар әзірленген газ генерациялайтын құрам жер асты жағдайларында бөлшектеуге жататын темір-бетон құрылымдарын бөлшектеу үшін қолданылуы мүмкін.

Кілт сөздер: газды құрам, пиротехникалық құрам, көмірсутек, дефлаграция.

Development and research of gas-generating pyrotechnic composition based on hydrocarbons

A.T. Abish, D.A. Bayseitov, Sh.E. Gabdrashova, B.U. Rahimova, M.I. Tulepov

Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi ave. 71, Almaty, Kazakhstan

ANNOTATION

In this paper, a pyrotechnic gas-generating composition based on ammonium nitrate and hydrocarbons was developed. As hydrocarbons, a cheap product waste engine oil ($C_{16}H_{34}$) was used, which is a binding component. The combustion laws of the developed gas-generating composition are investigated.

The gas-generating composition burns at a rate of 0.027 mm/sec, the combustion temperature of the composition is 1500-1600 °C. The results of studies to determine the content of gaseous products that are formed during combustion are presented. In the content of the gases there are no poisonous gases in the form of carbon monoxide and nitrogen oxides. This indicates the complete transformation of the initial components and the predominant passage of deflagration combustion. The developed gas-generating composition with zero oxygen balance can be used for dismantling of reinforced concrete structures to be disassembled in underground conditions.

Keywords: gas-generating composition, pyrotechnic composition, hydrocarbon, deflagration.