

УДК: 662.9

ГОРЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМАХ С НИТРАТОМ КАЛИЯ

А.Б. Сейсенова¹, С.Х. Акназаров^{1,2}, А.Н. Гавриленко¹, Д.К. Дускалиева¹,
О.Ю. Головченко¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби

²Институт проблем горения, Казахстан, 050012, Алматы, ул. Богенбай батыра, 172

Аннотация

В работе приведены исследования пиротехнических смесей на основе промышленных алюминиевых порошков и технического нитрата калия с технологическими добавками в виде порошков и спрессованных изделий, а также их влияние на параметры горения. Установлены кинетические зависимости горения спрессованных образцов в системе Al-KNO_3 в присутствии флюорита. Добавки хлорсодержащих компонентов органических и неорганического происхождения не обеспечивают устойчивого горения нитратно-алюминиевых систем ПА-0 – ПА-4, что ограничивает область применения алюминий содержащих пиротехнических систем только для осветительных целей.

Ключевые слова: алюминий, нитраты, горение, пиротехника

Введение

В пиротехнических смесях ночного действия широко применяются порошки магния, алюминий-магниевого сплава, кремния, алюминиевой пудры. Эти горючие обеспечивают нагрев продуктов горения $2500\text{--}3500^\circ\text{C}$, что характеризуют высокие излучательные параметры осветительных и сигнальных составов ночного действия.

Промышленные алюминиевые порошки ПА1-ПА4, АПВ и т.д. в составах ночного действия не применяются. Это связано со сравнительно низкой активностью крупнодисперсных алюминиевых порошков обусловленной прочностью компактной оксидной пленки на поверхности гранулы. В крупногабаритных зарядах, например термитных устройствах и т.д. ввиду большой массы реакционной смеси экранирующее действие защитных пленок оксида алюминия практически не проявляется. В малогабаритных устройствах – всевозможные сигнальные и осветительные звездки устойчиво горят только пиротехнические смеси с порошками магния – МПФ и порошком алюминий-магниевого сплава ПАМ (50:50). Однако эти горючие имеют стоимость более чем в 10 раз превышающую стоимость промышленных алюминиевых порошков – ПА.

Алюминий в качестве горючего имеет очевидные преимущества в пиротехнических

осветительных составах перед магнием по своей химической природе.

Во первых при сопоставимых атомных массах и температуре плавления алюминий имеет в соединениях степень окисления +3, что обеспечивает большее количество кислорода необходимое для его окисления по сравнению с магнием. Удельные массовые теплоты реакции окисления алюминия по отношению к магнию также выше.



Полученные по реакциям (1) и (2) оксиды имеют примерно одинаковые температуры плавления и кипения и соответственно энергетический выход на излучение по зависимости Стефана – Больцмана.

Полное излучение абсолютного черного тела пропорционально четвертой степени его абсолютной температуры.

$$E_0 = \sigma T^4 \quad (3)$$

где E_0 — энергия полного излучения с единицы поверхности за 1 сек;

T — абсолютная температура;

σ — константа, равная $5,709 \cdot 10^{-12}$ Вт $\text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-4}$ в секунду.

Распределение энергии по спектру для абсолютного черного тела определяется законами Вина, Рэлея-Джинса и Планка.

Закон Вина:

$$W_{\lambda} = C_1 \lambda^{-5} e^{-C_2/\lambda T} \quad (4)$$

Закон Рэлея-Джинса:

$$W_{\lambda} = (C_1/C_2) \lambda^{-4} T \quad (5)$$

Закон Планка:

$$W_{\lambda} = C_1 \lambda^{-5} [e^{C_2/\lambda T} - 1]^{-1} \quad (6)$$

Соотношение, полученное Планком на основе принципа квантования энергии, хорошо согласуется с экспериментально полученными спектральными кривыми излучения (Рис. 1)

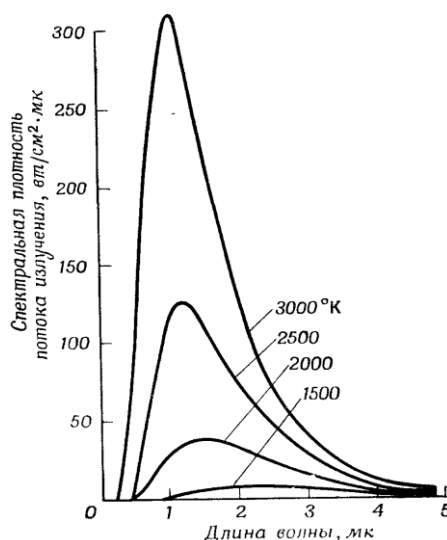


Рис. 1 – Кривые спектральной плотности потока излучения абсолютного черного тела в соответствии с законом Планка [1]

Для определения длины волны, при которой энергия максимальна, необходимо продифференцировать уравнение (6). Полученное решение можно записать в следующем виде:

$$\alpha = \lambda_m T = \text{const} = 2897,2 \text{ мкм} \cdot \text{град} \quad (7)$$

Полученная зависимость является смещением Вина (α - постоянная Вина) для максимума интенсивности излучения АЧТ.

Максимум спектра излучения абсолютно черного тела, и соответственно наибольший энергетический выход в видимом спектре соответствует 4000 - 7000 К. Такие температуры для реальных пиротехнических систем недостижимы, однако, системы со значительным содержанием оксида алюминия в продуктах имеют температуры до 2000-2500 К, т.е. до испарения конденсированной фазы. При низких температурах вплоть до температуры плавления ($660,1^\circ\text{C}$) алюминиевые порошки химически инертны из-за компактной оксидной пленки на поверхности гранул. После точки плавления оксидная пленка также доста-

точно устойчива до температур $950-1100^\circ\text{C}$, что описано в большом количестве работ по алюмотермическим СВС- системам [2]. В режиме детонационного превращения влияние оксидных пленок алюминия незначительно в виду механического разрушения последних при распространении детонационной волны.

Дополнительным фактором ограничивающим использование компактных алюминиевых порошков в пиротехнических системах является низкотемпературный интервал разложения распространенных солевых окислителей, в котором алюминиевые порошки неактивны.

Вследствие этого, изучение процессов горения алюмотермических пиротехнических композиций и замена магниевых порошков на алюминиевые имеют техническую и экономическую актуальность.

Методики эксперимента

Объектами исследования были пиротехнические смеси на основе промышленных

алюминиевых порошков и технического нитрата калия с технологическими добавками в виде порошков и спрессованных изделий.

Образцы готовились в виде прессованных изделий $d = 22$ мм, длиной 35–45 мм, и массой 20 г (рисунок 2).

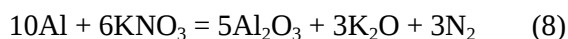


Рис. 2 – Прессованный образец системы $10\text{Al} + 6\text{KNO}_3$ с добавкой 8 масс. % CaF_2

Инициирование горения проводили с помощью прессованной магниевой термиты или газовой горелки. Регистрацию температуры горения, скорости горения и возгорания проводили термопарным методом.

Результаты и обсуждения

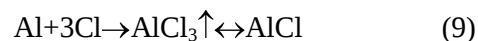
Исследования проводились в модельной системе $\text{Al} + \text{KNO}_3$ предположительный механизм взаимодействия описывается формулой:



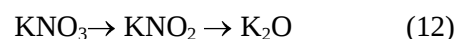
Экспериментально установлено, что поливинилхлорид (PVC), хлорированный поливинилхлорид (CPVC), гексахлорэтан, гексахлорбензол, тефлон-4, хлористый натрий в количествах 0–30 массовых процентов не способствуют возгоранию и горению изучаемой системы с алюминием в виде ПА-4, как в порошковом, так и в виде прессованных изделий.

Такое поведение алюминиевых порошков достаточно интересно, так как ранее неоднократно сообщалось об активирующем действии хлорсодержащих добавок, например хлорида натрия в СВС системах. Например, в [3] применены данные по снижению температуры самовозгорания алюминий содержащих систем с 950 до 800°C при увеличении содержания хлорида натрия до 25 массовых процентов по отношению к алюминию.

Такую разницу свойств алюминиевых порошков можно объяснить различными условиями к достижению системы температуры 1000–1100°C. В СВС системе при этих температурах окислитель, а именно оксид кремния и оксид железа находятся в конденсированной фазе. При этих температурах корундовая капсула разрушается механически, жидкий алюминий поступает в реакционную зону и сгорает с оксидами кремния и железа, далее повышая температуру в системе, и увеличивая разрушение алюминиевых капсул. Наличие хлоридных ионов уменьшает температуры начала интенсивных реакции очевидно за счет газотранспортного механизма протирования процессов горения:



В пиротехнической нитрат калиевой системе при сравнительно медленном нагреве происходит разрушение нитрата калия по механизму:



Таким образом, при достижении температуры 900-1100 °С доступного кислорода для прохождения горения в системе не остается.

Помимо этого, поступление в систему атомарного кислорода возможно производит закаливание алюминиевых гранул путем увеличения толщины оксидной пленки. Этот механизм аналогичен антикоррозионной обработки алюминиевых изделий – так называемому оксидированию. При этом, теплота взаимодействия тонкого слоя алюминия с кислородом, настолько незначительная, что не приводит к повышению температуры и развитию процессов горения.

При проведении экспериментов было установлено, что использование алюминия в виде пудры ПАП-1 в изучаемых системах обеспечивало надежное воспламенение образцов как в виде порошка, так и в виде прессованных таблеток. Это можно объяснить большой удельной поверхностью алюминиевой

пудры. Хотя реакции медленного окисления алюминия ниже точки его плавления имеют малую интенсивность, большая удельная поверхность алюминиевой пудры способствуют такому удельному тепловыделению на единицу массы образца, что становится возможным горение в классическом представлении пиротехнических систем.

Влияние хлорида натрия на параметры горения систем с пудрой ПАП-1 не обнаружено.

Также системы с добавлением порошка фторопласта-4 дисперсностью менее 50 мкм не загорались.

Введение в систему фторида кальция в количестве свыше 2 масс.% привело к возгоранию и горению систем с алюминием в виде порошка ПА-4. При этом установлены зависимости скорости горения системы от содержания фторида кальция до 16 масс.%, представленных на рисунке 3.

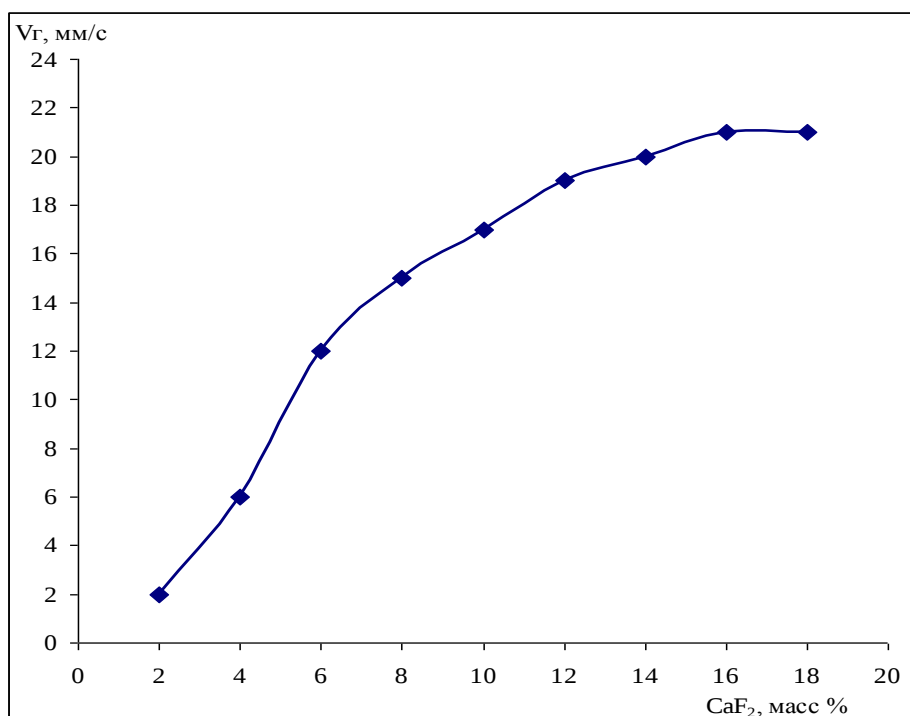


Рис. 3 – Зависимости скорости горения прессованных образцов в системе (8) Al-KNO₃-CaF₂ от содержания CaF₂

Как видно из рисунка, в образцах спрессованных при давлении прессования 70 МПа, при увеличении содержания CaF₂ от 2 до 10 масс. % скорость горения линейно растет от 2 до 18 мм/с, дальнейшее увеличение содержа-

ния флюорита приводит к незначительному росту этого параметра.

Измерение температуры горения в изучаемой системе методом оптической пирометрии показало, что температура горения незначительно зависит от содержания флюорита и

составляет 2600-2800 °С. Зависимости температуры горения от содержания флюорита приведены на рисунке 4.

Это можно объяснить тем, что основные реакции горения крупнозернистого порошка алюминия ПА-4, вынесенного из зоны горения образца, проходят в атмосфере, при этом результирующая температура горения является следствием этих процессов. Собственно вынос

частиц алюминия в атмосферу объясняется диффузионными ограничениями процессов горения крупнозернистого алюминиевого порошка. В результате этого, в изучаемой пиротехнической системе энергетический потенциал реализуется не полностью, а основным термохимическим процессом является атмосферное горение алюминия с термостабилизацией по испарению окиси алюминия.

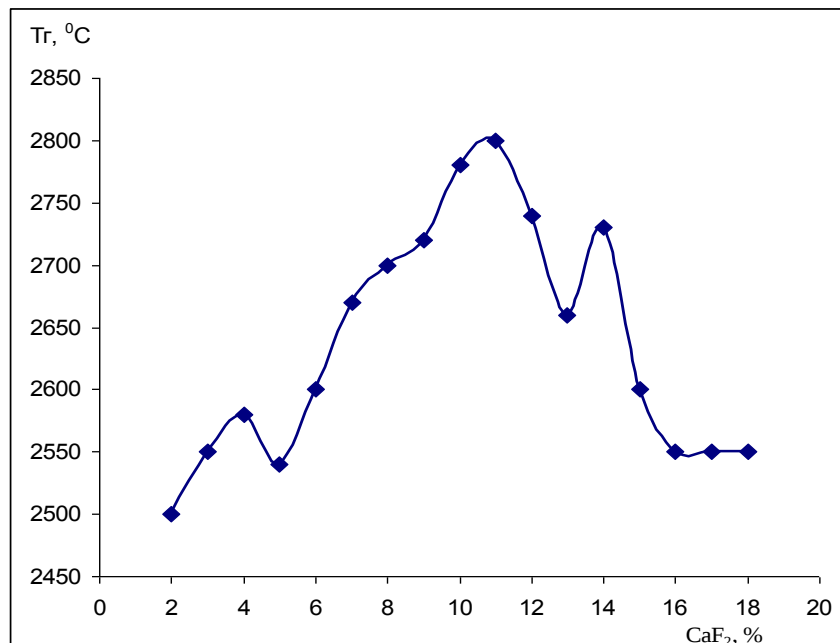


Рис. 4 – Зависимости температуры горения прессованных образцов в системе (8) Al-KNO₃-CaF₂ от содержания CaF₂

Кроме того оптический пирометр фиксирует максимальную температуру объекта, который находится в телесном угле поля на-

блюдения, что является недостатком этого метода.



Рис. 5 – Горение пиротехнической системы 10Al+6KNO₃ с 8 масс. % флюорита

Ввиду того, что промышленный алюминиевый порошок ПА-4 дисперсностью 90

мкм является самым мелкозернистым в ряду ПА-0 – ПА-4, изучение процессов горения по-

рошков ПА-0 – ПА-3 для малогабаритных пиротехнических систем по результатам работы не имеет перспективы. Тем не менее, в случае пиротехнических изделий средней и большой размерности, можно ожидать организацию горения с учетом масштабного фактора.

Заключение

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Промышленные алюминиевые порошки ПА-0 – ПА-4 в системы с окислителем нитратом калия поджигаются крайне трудно.

2. Хлорсодержащие добавки, а также дисперсный порошок фторопласта-4 не обеспечивают поджигания изученных пиротехнических систем.

3. Применение флюорита даже в незначительных количествах обеспечивает надежное возгорание и устойчивое горение промышленного порошка ПА-4 при содержании от 2 масс.% флюорита.

4. Горение пиротехнических систем с алюминиевыми порошками в атмосфере про-

ходит в основном вне пиротехнического изделия.

Литература

1. И. Быстров Краткий курс пиротехники//М: Артакадемия.-1939. С.111

2. Фоменко С.М. Макрокинетика горения алюмотермических систем и создание СВС- огнеупоров с низкой температурой самовозгорания: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук - Алматы, 2004.

3. Мансуров З.А., Вонгай И.М., Еврафова Ю.Э., Акназаров С.Х. Особенности скрепления углерод-углеродных рикционных композиционных материалов методом СВС. - Горение и плазмохимия. – Алматы, 2007. – Т.5. - №4. 286-297 с.

Дата поступления 28 декабря 2011 г.

BURNING OF INDUSTRIAL OF ALUMINIUM POWDERS IN SYSTEMS WITH POTASSIUM NITRATE

A.B. Seisenova^{1,2}, S.Kh. Aknazarov^{1,2}, A.N. Gavrilenko¹, D.K. Duskaliyeva¹, O.Yu. Golovchenko^{1,2}

¹Al-Farabi Kazakh National University, ²Institute of combustion problems,
172, Bogenbai Batyr str., Almaty, Republic of Kazakhstan, 050012, e-mail: z_aknura@mail.ru

Abstract

The work presents the study of pyrotechnic mixtures based on commercial aluminum powder and potassium nitrate with the technical processing aids in the form of powders and pressed products, as well as their influence on the combustion parameters. The kinetic dependence of the combustion of pressed samples in the Al-KNO₃ in the presence of fluorite. Supplements of chlorinated organic and inorganic components not provide stable combustion systems, aluminum nitrate-PA-0-PA-4, which restricts the use of aluminum-containing pyrotechnic systems for lighting purposes.

КАЛИЙ НИТРАТЫНЫҢ ӨНЕРКӘСІПТІК ЖҮЙЕСІНДЕГІ АЛЮМИНИЙ ҰНТАҚТАРЫН ӨРТЕУ

А.Б. Сейсенова¹, С.Х. Акназаров^{1,2}, А.Н. Гавриленко¹, Д.К. Дускалиева¹,
О.Ю. Головченко¹

¹ Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

² Жану проблемалары институты, Қазақстан, 050012, Алматы қ, 172, Богенбай батыр к.

Аннотация

Бұл жұмыста алюминий ұнтақтарының және технологиялық ұнтақтар қосылған техникалық калий нитраты негізіндегі пиротехникалық қоспалардың жану параметрлеріне әсері зерттелінді. Құрамында флюориті бар Al-KNO₃ жүйесінде престелген үлгілердің кинетикалық тәуелділігі орнатылды. Органикалық және бейорганикалық шығу галогидті қоспа компоненттері тұрақты жану жүйелерін, алюминий нитраты ПА-0–ПА-4, тек жарықтандыру мақсатында пиротехникалық жүйелерін қамтитын алюминий аясын шектейді қамтамасыз етпейді.