

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ДИНИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПЛАСТИФИКАТОРА

ФГБОУ ВПО «КНИТУ»

Лачугин А.А., Базотов В.Я., Марсов А.А., Мокеев А.А., Петров А. С.

Ключевые слова: сгораемая композиция, скорость горения, коллоксилин, олеиновая кислота, поливинилбутираль, уравнение горения

В работе рассмотрена возможность и актуальность применения коллоксилина в сгораемой композиции. Также приведена схема установки и порядок проведения эксперимента. Определены скорости горения для состава при разных давлениях. Построена кривая горения на основе этих данных. Получено уравнение горения. Рассмотрено дальнейшее применение данной композиции в конверсионных технологиях.

Введение

Нитроцеллюлоза находит самое разнообразное применение в современной технике — для изготовления различных видов порохов, топлив, лаков, пластмасс и т. д.

Специфические свойства нитратов целлюлозы определяют область их применения. Легкость воспламенения, возможность превращения путем пластификации в материал, горящий по определенному закону, параллельными слоями, выделение большого количества газа при их горении, большая сырьевая база объясняют почти монопольность их применения для бездымных порохов. Которые традиционно применяются, как и в военной сфере, в виде метательных или вышибных зарядов, так и в гражданских целях, например в генераторах давления для обработки скважин. [1]

При изготовлении порохов, особое значение получает содержание азота в нитроцеллюлозе, так как им определяется калорийность пороха. Остальные показатели качества нитроцеллюлозы при этом должны быть совершенно определенными, так как, например, от растворимости нитроцеллюлозы в органических растворителях зависит расход летучих растворителей при изготовлении порохов, от вязкости нитроцеллюлозы — механическая прочность готового пороха и т. д.

В других случаях, например, при производстве лаков, желательно иметь продукты с возможно меньшим содержанием азота, хорошо растворимые и обладающие возможно меньшей вязкостью, так как чем ниже вязкость нитроцеллюлозы, тем большее количество нитроцеллюлозы может быть растворено в данном объеме растворителя.

Поэтому благодаря высокой механической прочности нитратов целлюлоз, хорошей совместимости с пластификаторами и переходу в пластическое состояние при незначительном повышении температуры, целесообразно их применение для изготовления различных сгорающих композиций.

Промышленность выпускает следующие основные типы нитратов целлюлоз:

- коллоксилин с содержанием 10,7-12,2% азота;
- пироксилин №1 с содержанием 12,2- 12,4% азота;
- пироксилин №2 с содержанием 13 - 13,5% азота [2]

Нитраты целлюлозы сохраняют волокнистую структуру исходной целлюлозы. Условия этерификации непостоянны и однотипные волокна целлюлозы нитруются не до одинаковой степени этерификации и также отдельные волокна целлюлозы настолько отличаются друг от друга по физической структуре, что при одинаковых условиях степень

их этерификации различна. Такая неоднородная структура, состоящая из прочных и жестких волокон различной длины и толщины, обуславливает высокую чувствительность к удару.

Например, при испытании пироксилина на копре при грузе массой 10 кг и высоте падения 250 мм дает 100 % взрывов, в то время как испытание тротила при этих условиях дает только 4 - 8% взрывов. Эти свойства высушенного пироксилина необходимо учитывать в производственных условиях.

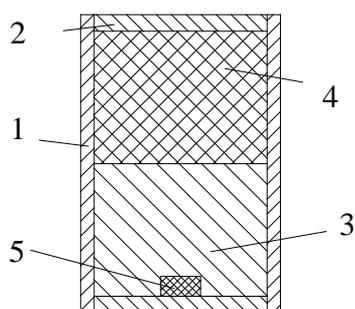
С одной стороны большое содержание азота обеспечивает высокую энергетику нитроцеллюлозы, как у пироксилинов. Но они обладают высокой чувствительностью и при определенных условиях склонны к детонации. Также хуже растворяются и кроме того относятся к 1 классу опасности. Поэтому в качестве энергонасыщенного компонента был выбран коллоксилин. Он менее склонен к детонации и лучше растворяется (достаточно этилового спирта), а также относится к к 4 классу опасности веществ.

В работе использовался коллоксилин марки "ПСВ". Он обладает меньшей вязкостью, чем другие типы коллоксилина, что способствует лучшему растворению и его пластификации.

В виду того что коллоксилин обладает жесткой структурой и плохо прессуется, его необходимо пластифицировать. Для этой цели был использован порошкообразный поливинилбутираль (ПВБ), который обладает высокой адгезией и способностью образовывать прочную пленку, которая будет играть роль своеобразной смазки между волокнами, а также связывать их вместе. Также в состав входит олеиновая кислота, которая играет роль технологической добавки и облегчает прессование, как это было показано в предыдущей работе.[3]

Экспериментальная часть

В ходе эксперимента был приготовлен состав с содержанием: ПВБ - 13%; олеиновая кислота – 2%; коллоксилин – 85%. К этому составу вводился (сверх 100 %) этиловый спирт., для приведения ПВБ в вязкотекучее состояние. После чего компоненты перемешивались до однородной массы и проявлялись при комнатной температуре в течение нескольких часов. После этого из состава с помощью гидравлического пресса изготавливались образцы. (Рисунок 1)



1 – ПВХ – трубка, 2 – герметизирующий слой, 3 – разгонный состав, 4 – сгорающий состав, 5 – воспламенительный состав

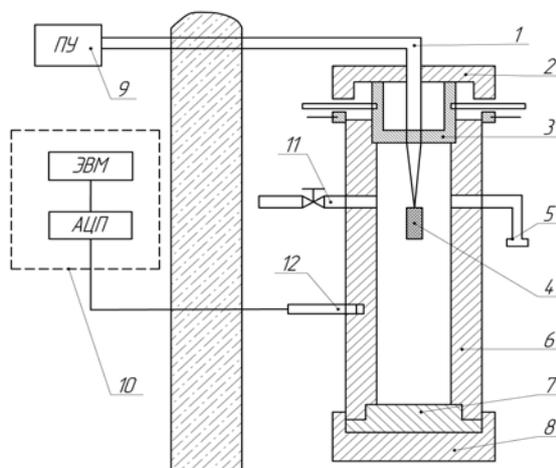
Рисунок 1 - Изделие для испытания на скорость горения

Образец состоит из нескольких сгорающих компонентов. Воспламенительный состав инициируется от начального импульса и передает горение на шашку разгонного состава. Он необходим для создания в рабочей установке предварительного давления, чтобы изучать процесс горения шашки из исследуемого состава при различных давлениях.

Испытания проводились на стендовой установке имитирующей нефтяную скважину по наличию жидкости и давлению. (Рисунок 2)[4]

На боковой поверхности сосуда имеется отверстие для пьезоэлектрического датчика давления марки Т600. Электрическая цепь датчика давления соединена с усилителем

электрических сигналов, АЦП марки Ф7077М/1 и ЭВМ типа ПК для регистрации изменения давления во времени в процессе горения. Сосуд герметично закрывается пробками и поджигается крышками. В верхней крышке установлен электроввод для соединения электрической цепью опытного образца с источником тока - пусковое устройство.



1 – электрическая линия, 2,8 – крышка, 3,7 – пробка, 4 – изделие, 5 – предохранительный клапан, 6 – корпус сосуда, 9 – пусковое устройство, 10 – регистрирующая аппаратура, 11 – линия сброса давления, 12 – пьезоэлектрический датчик давления.

Рисунок 2 - Схема стендовой установки комплекса

Всего было испытано 3 одинаковых образца при давлении в 48, 34, 23 атм. Соответственно в ходе данного опыта были получены кривые зависимости “давление-время” для этих давлений. (Рисунок 3,4,5).

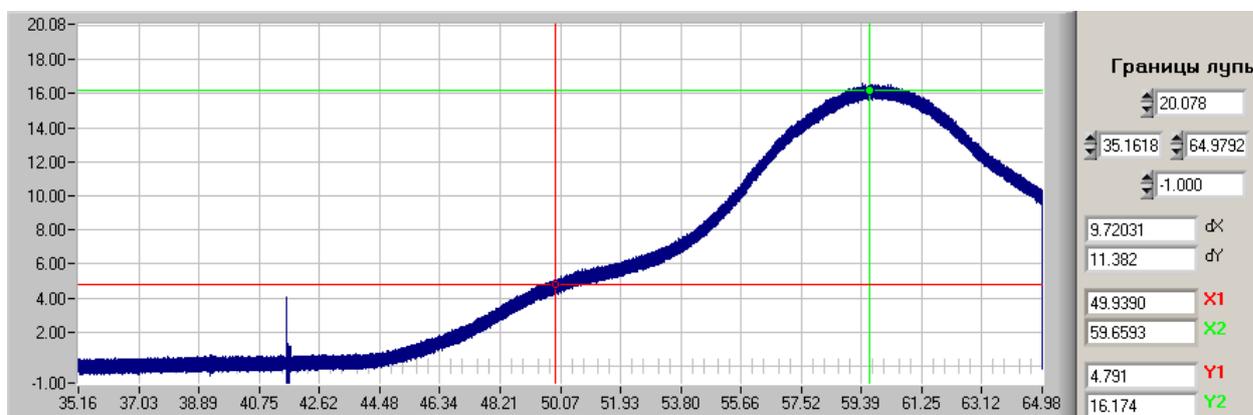


Рисунок 3 – График горения образца при давлении 48 атм

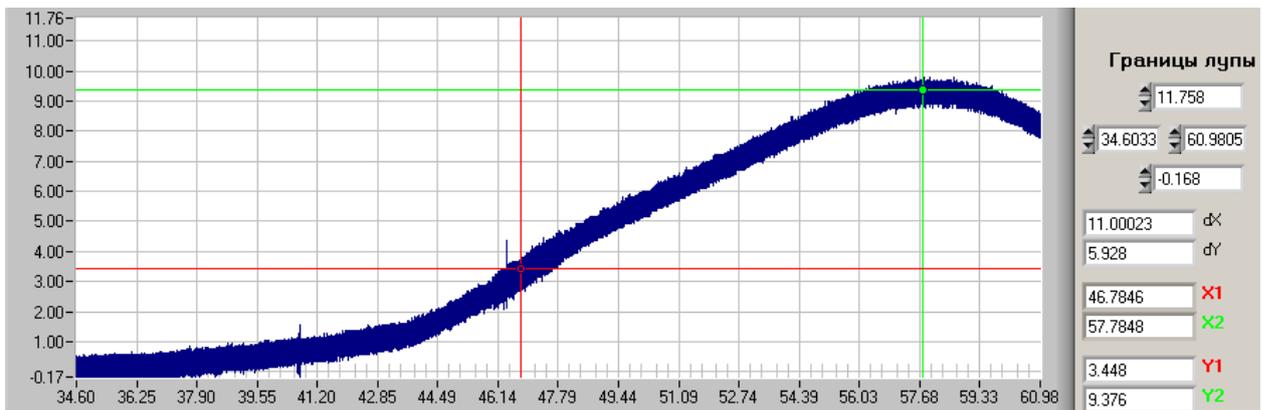


Рисунок 4 – График горения образца при давлении 34 атм

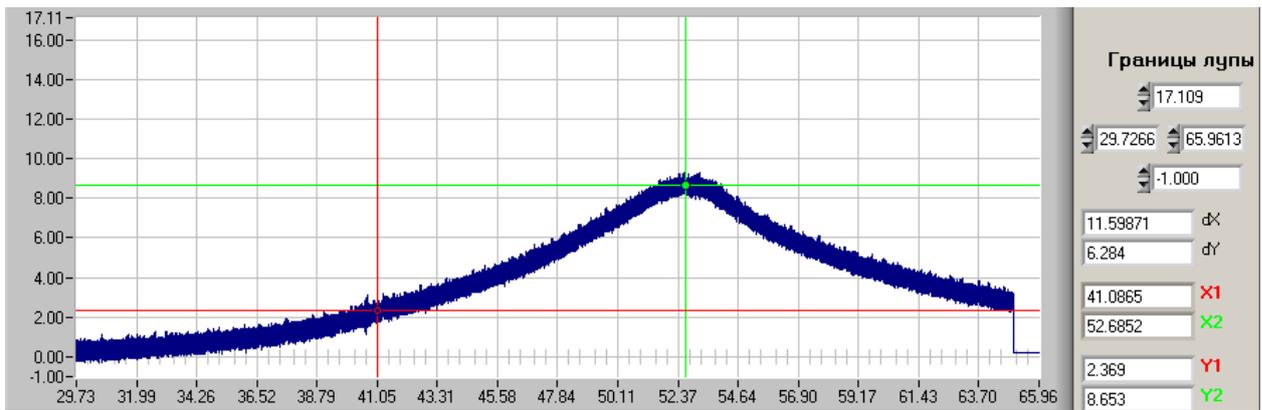


Рисунок 5 – График горения образца при давлении 23 атм

На кривых пересечениями красных линий выделено начало горения шашки исследуемого заряда, а зелеными линиями – завершение горения.

Анализ кривых позволяет вычислить среднее значение скорости горения при определенном давлении и построить общую кривую зависимости скорости горения от давления. (Рисунок 6)

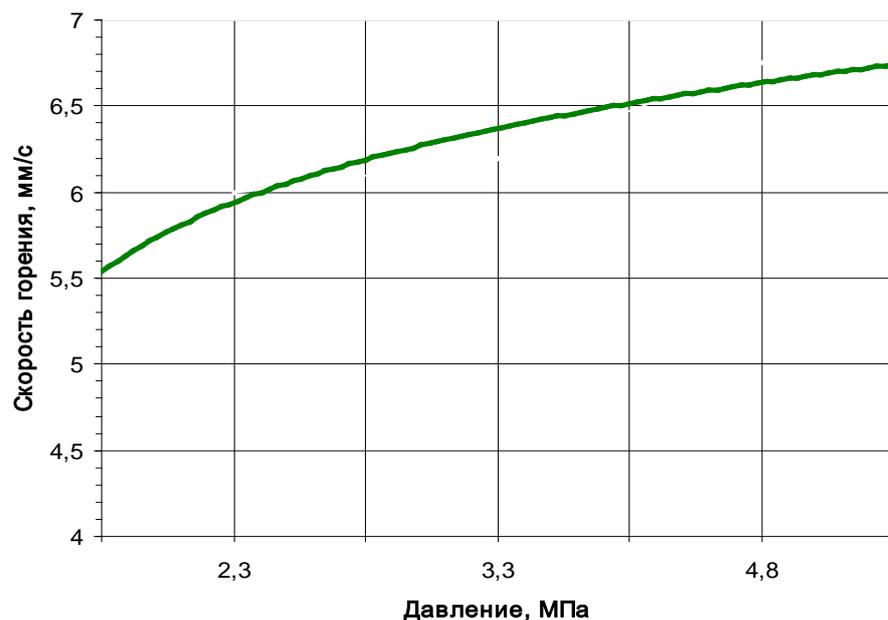


Рисунок 6 - График зависимости скорости горения от давления

По полученному графику можно вывести уравнение горения для данного состава. Закон горения практически любого топлива может быть с достаточной точностью описан степенным законом:

$$U = a \cdot P^n, \quad (1)$$

где a и n постоянные величины.

Решив систему уравнений получаем уравнение в виде:

$$\dots\dots\dots U = 5,26 \cdot P^{0,158} \dots\dots\dots (2)$$

Полученные экспериментальные данные показывают возможность применения данного состава в сгорающих композициях различного назначения.

В связи с политикой импортозамещения и двойных технологий данный состав можно применять, как и в гражданской, так и в военной сфере. Поэтому на данном составе лежат требования из противоположных задач.

В настоящее время перспективным направлением развития боеприпасов являются кассетные снаряды. Боеприпасы классической схемы во многих случаях обладают избыточной мощностью в точке подрыва, которая недостаточна для поражения групповых и площадных целей. Поэтому важен факт поражения как можно большего числа отдельных объектов при единичном подрыве боеприпаса.[5].

В качестве вышибных зарядов чаще всего используется ДРП или пироксилиновые пороха. Дымный порох имеет недостаток связанный с высокой начальной интенсивностью газообразования, а пироксилиновые обладают значительно высокими скоростями горения. Все это ведет к напряженности процесса разделения в кассетном боеприпасе, что снижает его надежность и может привести к несанкционированному срабатыванию на полете.

Одним из возможных направлений ликвидации недостатка является использование составов со значительно меньшей скоростью газопритока с единицы массы заряда и меньшей энергетикой, что в данном случае возможно с применением сгорающих составов на основе коллоксилина.

В гражданской сфере данный состав возможно применять в виде генераторов давления для интенсификации нефтедобычи. Однако скорости горения в данных изделиях могут достигать более высоких значений, чем при функционировании вышибных зарядов. Поэтому необходимо выявить механизм регулирования скорости горения. Это возможно сделать с помощью изменения пористости. Однако чтобы не изменять количественные соотношения горючего и связующего, в данном случае, это возможно путем изменения остаточного количества спирта в составе. Т.к. для прессования состав должен обладать определенной пластичностью и хорошо уплотняться, то это достигается наличием пластифицированного спиртом поливинилбутирала в составе. При уменьшении остаточного спирта в шашке, поливинилбутираль будет переходить из вязкотекучего состояния в твердое в виде пленок, что повысит пористость всей шашки.

Для определения возможности влияния процесса сушки на скорость горения изготовим экспериментальные образцы, как показано выше. Одну из полученных шашек предварительно подвергли сушке в термошкафу в течение 120 минут при 100°C. (Рисунок 8,9).

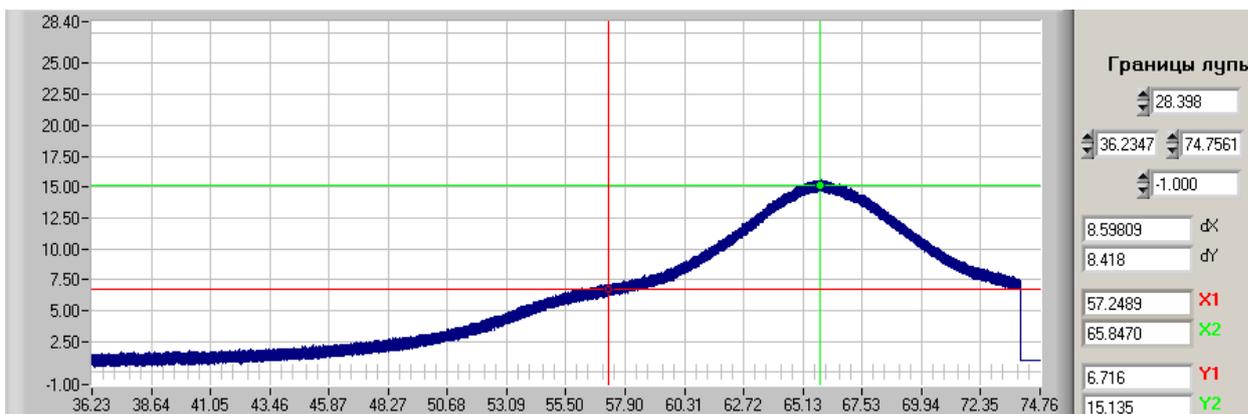


Рисунок 8 – Кривая горения образца без сушки

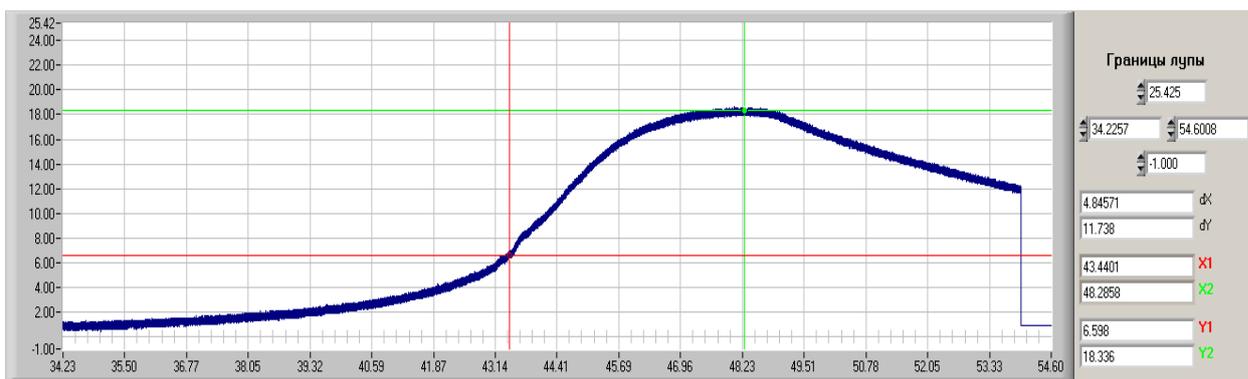


Рисунок 9 – Кривая горения образца при сушки в течении 120 минут

Все образцы имеют одинаковую длину, что позволяет прикинуть соотношение их скоростей горения. Анализ полученных кривых показывает, что в диапазоне давлений 65-57 атм. скорость горения просушенного образца возрастает почти в 1,8 раза с 7,5 до 14 мм/с .

Заключение

Полученные экспериментальные данные позволяют судить о возможности применения данного состава на основе коллоксилина и связующего в сгорающих композициях двойного назначения, а также в регулировании скорости горения с помощью просушки.

Литература

1. Закощиков, А. П. Нитроцеллюлоза: учеб для вузов / А. П. Закощиков. - Оборонгиз, Москва, 1950. 368 с.
2. Гиндич, В.И. Технология пироксилиновых порохов: монография. - Тат. газ.-журн., Казань, 1995. 560 с.
3. Лачугин А.А. Перспективная сгораемая композиция для технологии газодинамического ращрыва пласта / Лачугин А.А., Марсов А.А., Шахмаев С.В., Поздеева Ю.М. // Вестник Казанского технологического университета. - Казань, КНИТУ, 2017, №18, с.75-77.
4. Мокеев А.А. Лабораторный стенд для изучения характеристик горения комбинированных зарядов энергонасыщенных материалов / Мокеев А.А., Сальников А.С., Бадретдинова Л.Х., Евдокимов А.П // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, КНИТУ, 2013, №13, с.190-193.
5. Основы проектирования касетных артиллерийских боеприпасов: учебное пособие / В.Ф. Руссков, Е.Н. Никулин; Балт. гос. техн. ун-т. – СПб., 2013. – 218 с.

© **А.А. Лачугин** – аспирант каф. Технологии твердых химических веществ (ТТХВ) ФГБОУ ВО «КНИТУ», san-sanich21@yandex.ru; **В.Я. Базотов** – директор Инженерного химико-технологического института (ИХТИ), заведующий кафедрой ТТХВ, профессор, доктор технических наук; **А.А. Марсов** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры, explo_mars@mail.ru; **А.А. Мокеев** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры, alexander_mokeev@mail.ru; Петров А.С. – аспирант той же кафедры, soniq.aykhal@mail.ru.

© **А.А. Lachugin** - postgraduate student Technologies of Solid Chemicals (ТТКНВ) FSBEI HE "KNRTU", san-sanich21@yandex.ru; **V.Ya. Bazotov** - Director of the Institute of Chemical Technology and Technology (ICTT), head of the department of TSC, professor, doctor of technical sciences; **A.A. Marsov** - Cand. tech. Sciences, Associate Professor of the same department, explo_mars@mail.ru; **A.A. Mokeev** - Cand. tech. Sciences, Associate Professor of the same department, alexander_mokeev@mail.ru; **Petrov A.S.** - graduate student of the same department, soniq.aykhal@mail.ru.