

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

Кафедра высокоэнергетических процессов

Е. П. Коваленко, А. А. Снытко, Д. В. Королев

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ
САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ
ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ**

Методические указания к лабораторной работе

Санкт-Петербург

2007

УДК 541.1+662.5

Коваленко Е. П., Снытко А. А., Королев Д. В. Определение температуры самовоспламенения пиротехнических составов: методические указания к лабораторной работе. — СПб.: ГОУ ВПО СПбГТИ(ТУ), 2007. — 20 с.

Настоящие методические указания содержат описание методики определения температуры самовоспламенения пиротехнических составов, приборов, материалов и методов расчета.

Методические указания предназначены для студентов IV, V курса, изучающих курсы «Разработка пиротехнических составов», «Пироавтоматика», обучающихся на кафедре высокоэнергетических процессов, и по другим химико-технологическим специальностям. Могут быть полезны студентам, преподавателям и научным сотрудникам, специализирующимся в области, разработки пиротехнических составов и исследования их свойств.

Ил. 9, табл. 1, библиогр. 5 назв.

Рецензент: В. Б. Осташев, кандидат технических наук, доцент кафедры общей физики ГОУ ВПО СПбГТИ(ТУ)

Утверждены на заседании учебно-методической комиссии химического отделения _____.200__.

Рекомендованы к изданию РИСо ГОУ ВПО СПбГТИ(ТУ).

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ.....	5
2 ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ	9
3 ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.....	12
3.1 Подготовка пробы ПС	12
3.2 Проведение эксперимента.....	12
3.3 Обработка результатов эксперимента.....	15
ЛИТЕРАТУРА.....	16

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших характеристик пиротехнических составов (ПС) является чувствительность к тепловым воздействиям, которая характеризуется чувствительностью к лучу огня и температурой самовоспламенения.

Чувствительность к тепловым воздействиям характеризует безотказность действия ПС в реальных условиях эксплуатации, хранения, позволяет установить правильные приемы изготовления и способ воспламенения. За температуру самовоспламенения принимается минимальная температура, при которой смесь воспламеняется.

Сущность воспламенения заключается в том, что при определенной температуре теплоприход становится больше теплоотвода, скорость реакции возрастает и происходит устойчивое горение.

Величина температуры самовоспламенения не является абсолютной характеристикой и зависит от условий проведения эксперимента.

В настоящее время для определения температуры самовоспламенения на ведущих предприятиях отрасли применяют методику ТУ, сущность которого заключается в нагревании пробы пиротехнического состава и определении времени задержки воспламенения в электрической печи при различных температурах [1].

1 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Существует несколько методов определения температуры самовоспламенения:

- нагрев в печи;
- нагрев в калориметре;
- дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК);
- термогравиметрический анализ (ТГА);
- по температурному профилю волны горения.

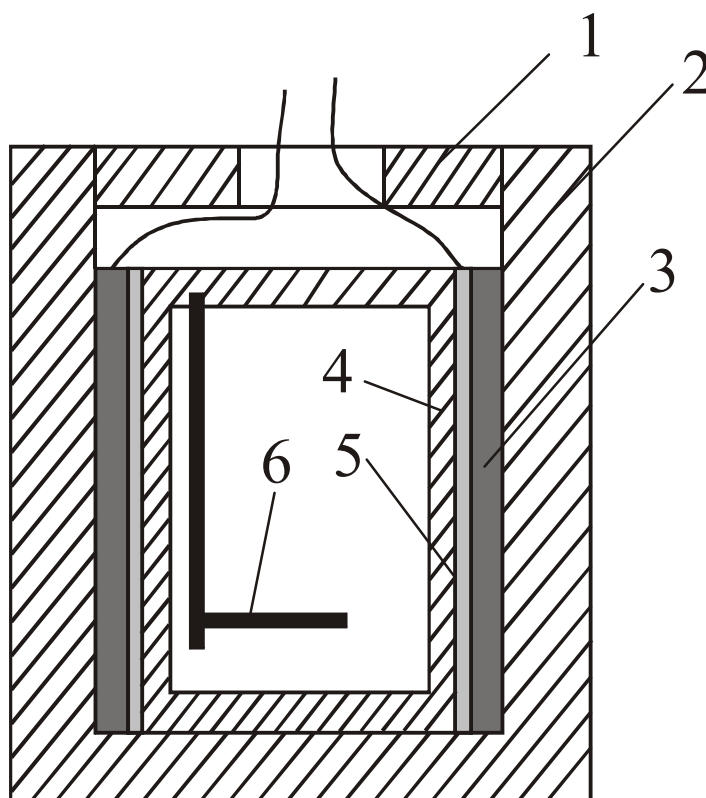


Рисунок 1.1— Схема калориметра с обогревом

Для определения температуры самовоспламенения можно использовать калориметр с обогревом [2]. Схема такого калориметра показана на рисунке 1.1. Он состоит из массивного гнезда калориметра (2) с крышкой (1), калориметрического блока (4) с нагревателем (3) и блоком термпар (5). Внутри калориметрического блока имеется столлик для навески исследуемого материала. Несмотря на то, что при помощи такого калориметра можно определять температуру самовоспламенения, предназначен он главным образом для определения теплоты сгорания.

главным образом для определения теплоты сгорания. Однако на таком же принципе построены методы определения температуры самовоспламенения для взрывчатых веществ и паровоздушных смесей легковоспламеняющихся жидкостей [3, 4].

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии делится [5] на два— это изотермический и неизотермический. Изотермический метод ДСК аналогичен методу нагрева навески в печи или калориметре. Неизотермический метод основан на изучении поведения навески ПС при программируемом нагреве. В этом случае навеска нагревается с постоянной скоростью и определяется та температура, при которой наблюдается ярко выраженный экзоэффект, соответствующий воспламенению. Недостатком метода является зависимость результата от скорости нагрева. На рисунке 1.2 показана термограмма нагрева оксадиазола при скорости 20 °/мин. Температура самовоспламенения этого вещества составляет в данных условиях 245 °С.

Термогравиметрический анализ выполняется на дериватографе и, как и дифференциальная сканирующая калориметрия, позволяет изучать изменения происходящие в навеске исследуемого ПС при неизотермическом нагреве. В результате эксперимента получается кривая убыли массы (TG), дифференциальная кривая убыли массы (DTG) и дифференциальная температурная кривая (DTA). Последняя является аналогом кривой ДСК.

При обработке дериватограммы температура самовоспламенения определяется по экзоэффекту на кривой DTA. Облегчает обработку эксперимента наличие кривых убыли массы (TG и DTG), поскольку воспламенение сопровождается, как правило, ее изменением.

На рисунке 1.3 показана дериватограмма нагрева со скоростью 10 °/мин стехиометрической смеси перхлората калия и боргидрида калия. Температура самовоспламенения этой смеси составляет 375 °С.

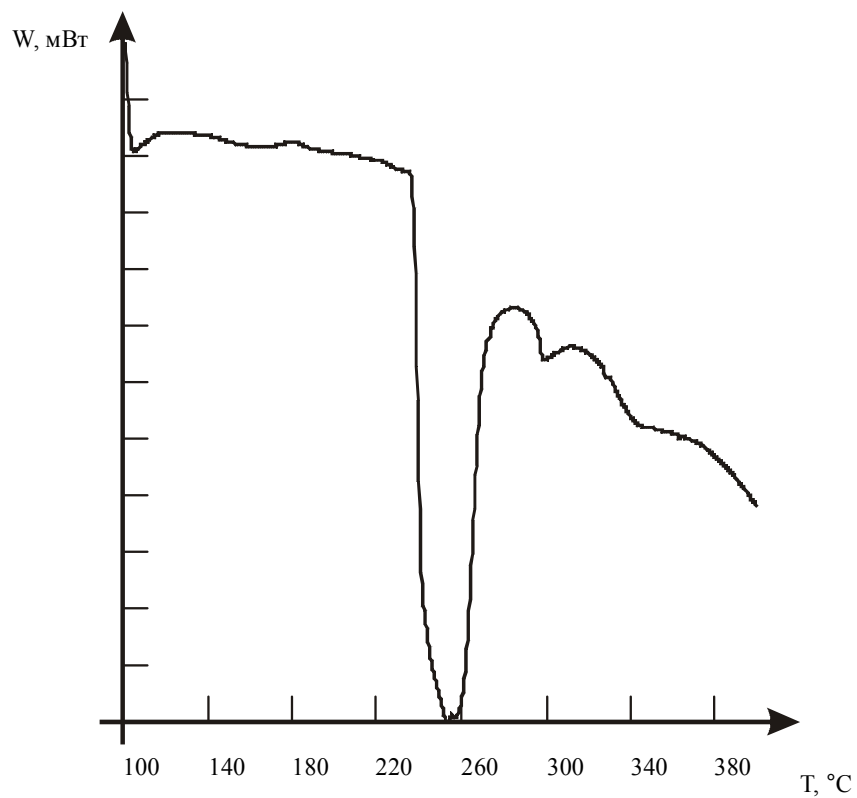


Рисунок 1.2— Термограмма неизотермического нагрева оксадиазола на приборе Perkin Elmer DSC-7

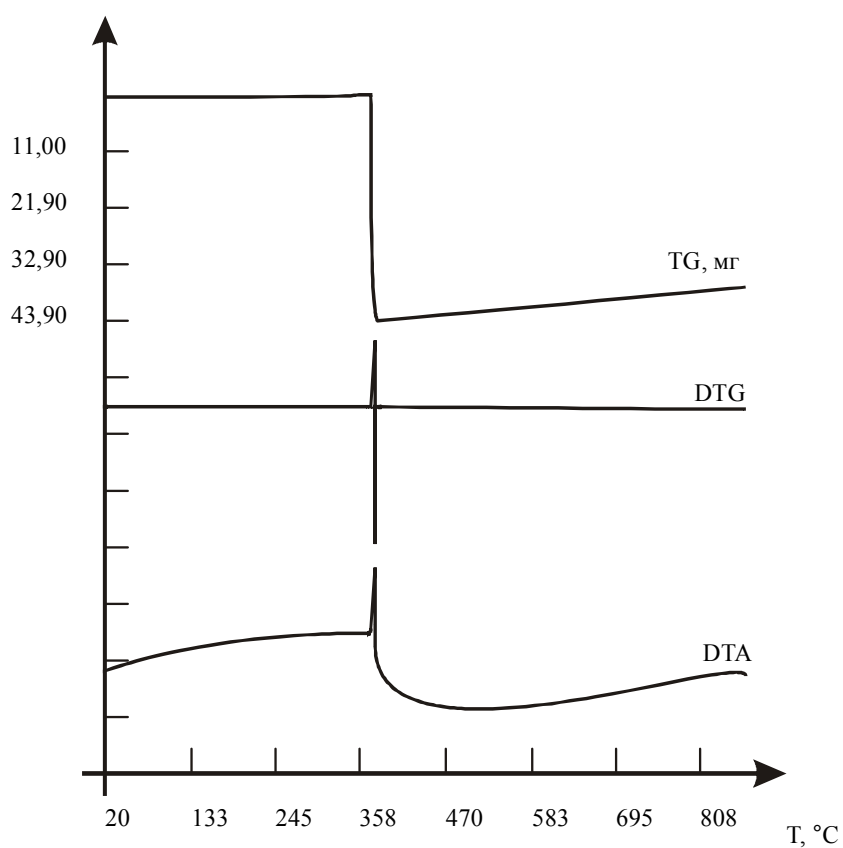


Рисунок 1.3— Дериватограмма нагрева стехиометрической смеси KClO_4 — KBH_4

Температурный профиль волны горения показывает изменение температуры на срезе термопары при горении запрессованного заряда ПС. Температура самовоспламенения в таком случае соответствует точке перегиба температурной кривой. Для поиска точки перегиба обычно строят первую производную температуры по времени. По временной шкале точка перегиба соответствует максимальному значению производной.

На рисунке 1.4 показан температурный профиль волны горения стехиометрической смеси порошка магния марки МПФ-2 с окисью никеля. Температура самовоспламенения этой смеси в данных условиях составляет 900 °С.

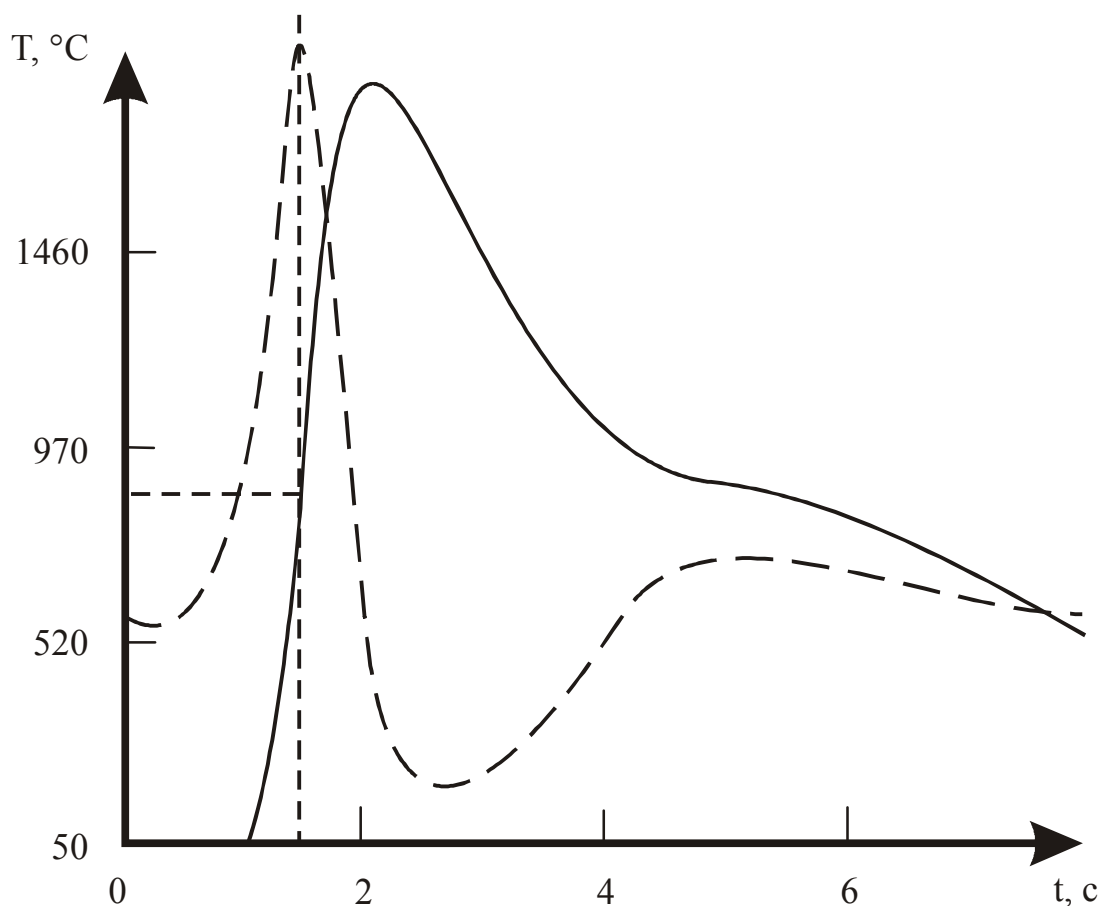


Рисунок 1.4— Температурный профиль волны горения стехеометрической смеси МПФ-2— NiO

В настоящих методических указаниях рассматривается прямой метод определения температуры самовоспламенения нагреванием навески ПС в печи.

2 ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

Для проведения эксперимента необходимо следующее оборудование и принадлежности.

1. ПС в количестве 10 гр.
- 2 Установка для определения температуры самовоспламенения.
3. Ручной секундомер.

Установка (см. рис. 2.1) состоит из корпуса регулятора температуры (3), в котором смонтирован терморегулятор «Поликон 614» и силовой блок. Сигнал ЭДС термопары (5) поступает на терморегулятор, который через силовой тиристорный блок подает напряжение, необходимое для нагрева и поддержания температуры, на нагреватель печи (10). Для регистрации срабатывания ПС с пламенным эффектом используется секундомер-таймер (4), управляемый сигналом фоторезистора (7). Для остальных ПС используется ручной секундомер. Визуальный контроль воспламенения ведется при помощи зеркала (8).

Перед началом работы необходимо освоить навыки программирования терморегулятора. Для программирования терморегулятора используются кнопки и световой индикатор его передней панели (см. рис. 2.2).

Ввод термической программы осуществляется следующим образом.

1. Включить установку.
2. Если регулятор находится в автоматическом режиме (погашен СТОП), то переведите его в дежурный режим, нажав кнопку ПУСК/СТОП и удерживая ее пока не загорится СТОП.
3. Кратковременно нажмите кнопку ВЫБОР, при этом загорается ПРОГР и на индикаторе появляются параметры термической программы, номер участка мигает.
4. Кнопками ↑↓ установите номер начального участка программы (0).
5. Нажмите кнопку ПУСК/СТОП, при этом мигает значение температуры; кнопками ↑↓ установите значение конечной температуры участка.
6. Нажмите кнопку ПУСК/СТОП, при этом замигает значение времени; кнопками ↑↓ установите необходимое значение времени.
7. Нажмите кнопку ПУСК/СТОП и установите тип участка (см. рис. 2.2).

8. Нажмите кнопку ПУСК/СТОП, при этом мигает номер участка, кнопкой ↑ установите следующий номер участка и повторите действия по пунктам 5, 6, 7.

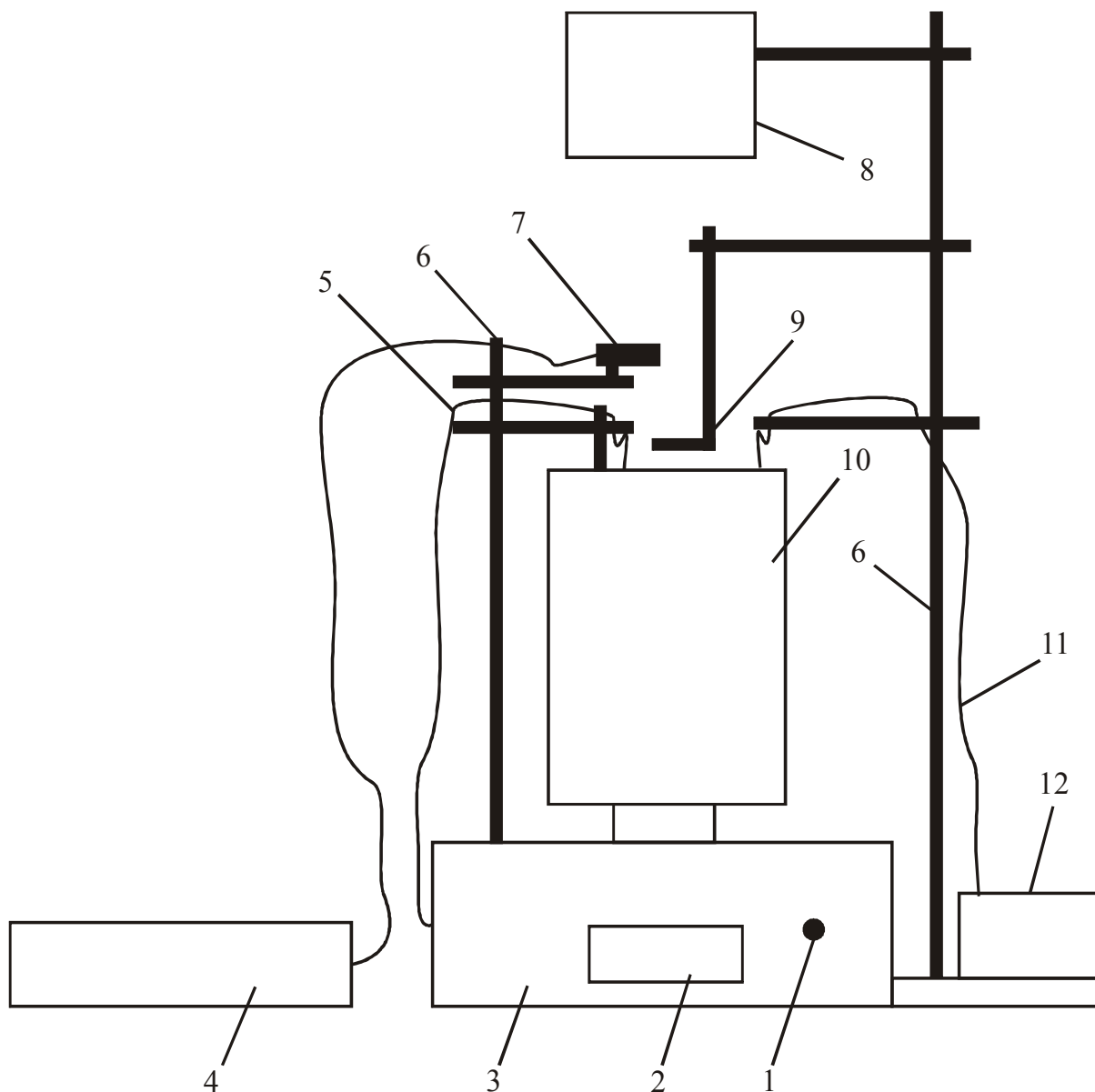


Рисунок 2.1— Схема установки для определения температуры самовоспламенения пиротехнических составов: 1— кнопка включения установки; 2— терморегулятор «Поликон 614»; 3— корпус регулятора температуры; 4— секундомер-таймер; 5— ведущая термопара; 6— штанги штативов; 7— фоторезистор; 8— зеркало; 9— столик для пробы пиротехнического состава; 10— печь; 11— контрольная термопара; 12— прибор регистрации «Термодат 17»



Рисунок 2.2— Панель управления прибора «Поликон 614»

3 ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

3.1 Подготовка пробы ПС

Пиротехнические составы готовятся традиционным способом в количестве 10 грамм. Компоненты взвешиваются на технических весах, затем смешиваются на клеенке пробкой из вакуумной резины.

Для проведения эксперимента берется несколько навесок объемом 20— 75 мм³.

Для того, чтобы взять навески при помощи весов необходимо пересчитать объем, в массу, используя максимальную плотность, соотношение компонентов и коэффициент уплотнения смеси в насыпном виде (0,4).

Рассмотрим пример пересчета 50 мм³ в граммы для стехиометрической смеси нитрата калия с идитолом:

KNO_3 — 85%;

$C_{13}H_{12}O_2$ — 15%.

$\rho_{KNO_3} = 2109$ кг/м³.

$\rho_{C_{13}H_{12}O_2} = 1250$ кг/м³.

$$\rho = \frac{K_y 100}{\frac{\%KNO_3}{\rho_{KNO_3}} + \frac{\%C_{13}H_{12}O_2}{\rho_{C_{13}H_{12}O_2}}} = \frac{0,4 100}{\frac{85}{2109} + \frac{15}{1250}} = 765 \text{ кг/м}^3 = 0,765 \text{ г/см}^3.$$

$m = \rho V = 0,765 \cdot 50 / 1000 = 0,038 \text{ г} = 38 \text{ мг}$.

Для проведения эксперимента принимаем навеску 40 мг.

3.2 Проведение эксперимента

Первым этапом работы является ввод термической программы. Она вводится так, как описано в пункте 2. Термическая программа должна обеспечивать

1. Нагрев печи до минимальной температуры, с которой начинается эксперимент (рекомендуется 250 °С).

2. Выдержку 15 мин. при заданной температуре.

3. Нагрев до следующей температуры (через 50 °С).

4. Повторение п. 2, 3 до конечной температуры (рекомендуется 450 °С).

Время нагрева рекомендуется задавать так, чтобы скорость нагрева была равна 10 °/мин.

Графическая интерпретация программы нагрева показана на рисунке 3.1.

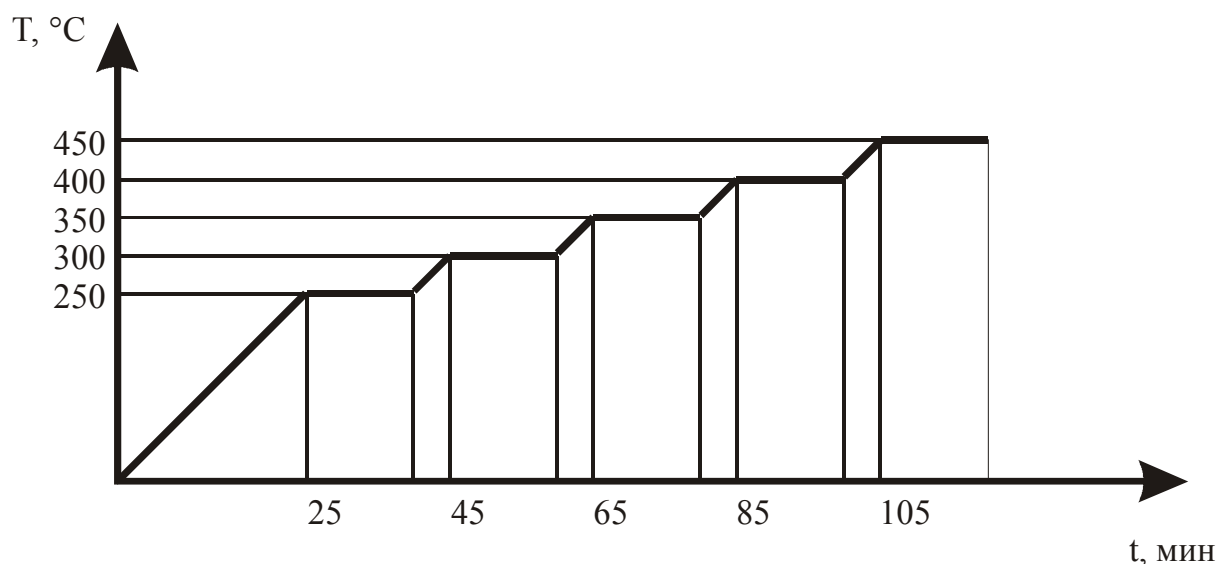


Рисунок 3.1— График программы нагрева печи

После ввода термической программы необходимо запустить автоматический режим терморегулятора, то есть саму программу и нагрев печи. Для этого в дежурном режиме при помощи кнопок $\uparrow\downarrow$ нужно выбрать номер начального участка (0) и запустить программу длительным нажатием кнопки ПУСК/СТОП, пока на индикаторе не погаснет СТОП.

Для остановки термической программы необходимо нажать и удерживать кнопку ПУСК/СТОП пока не загорится СТОП.

При достижении минимальной температуры опыта, терморегулятор будет выдерживать ее в течение 15 минут. В это время необходимо разместить пробу ПС на столике для испытаний (см. рис. 3.1) и быстро (в течение 0,5 с) ввести в печь. При этом необходимо включить регистрацию времени (секундомер-таймер либо ручной секундомер). При воспламенении ПС необходимо записать в таблицу время от начала опыта. Если ПС не воспламеняется в течение 10 минут, его удаляют из печи, производят нагрев до следующей температуры и вводят новую пробу.

В общем случае температурный интервал проведения эксперимента выбирают так, чтобы время от ввода пробы до воспламенения составляло от 2 до 10 мин.

Для более точных измерений можно использовать контрольную термопару и прибор регистрации (Термодат 17). При этом термопару располагают как можно ближе к пробе ПС. В этом случае температура воспламенения находится из графика (см. рис. 3.2).

Таблица — Экспериментальные данные

№ п/п	Температура, °С	Время до момента воспламенения, мин	Примечание
1			
...
N			

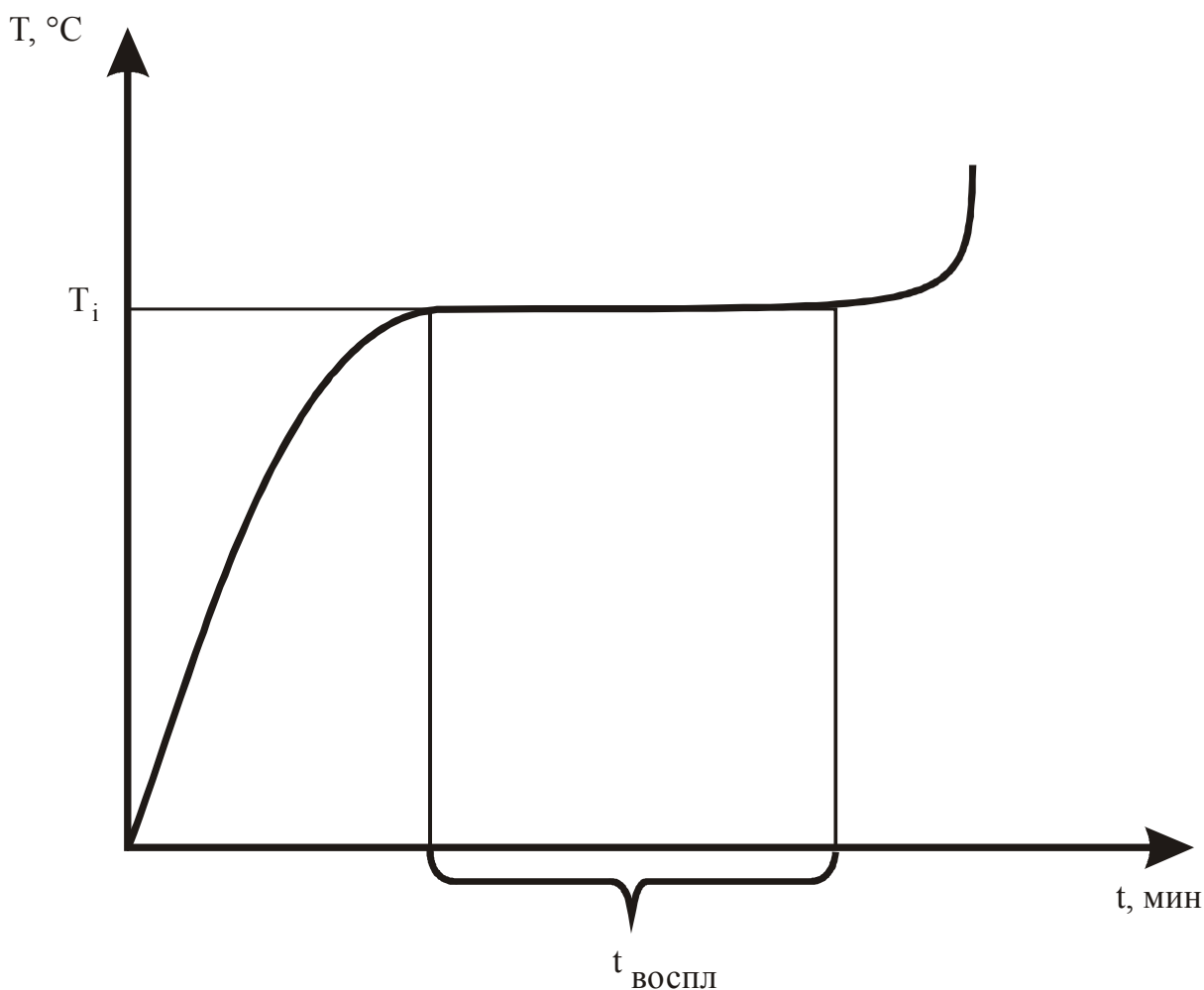


Рисунок 3.2— График изменения температуры в пробе ПС

3.3 Обработка результатов эксперимента

По данным таблицы, либо при использовании прибора регистрации, по набору графиков (см. рис. 3.2) строится график зависимости температуры самовоспламенения от времени нагрева пробы ПС в печи и делается вывод о чувствительности пиротехнического состава к тепловым воздействиям. Пример такого графика показан на рисунке 3.3.

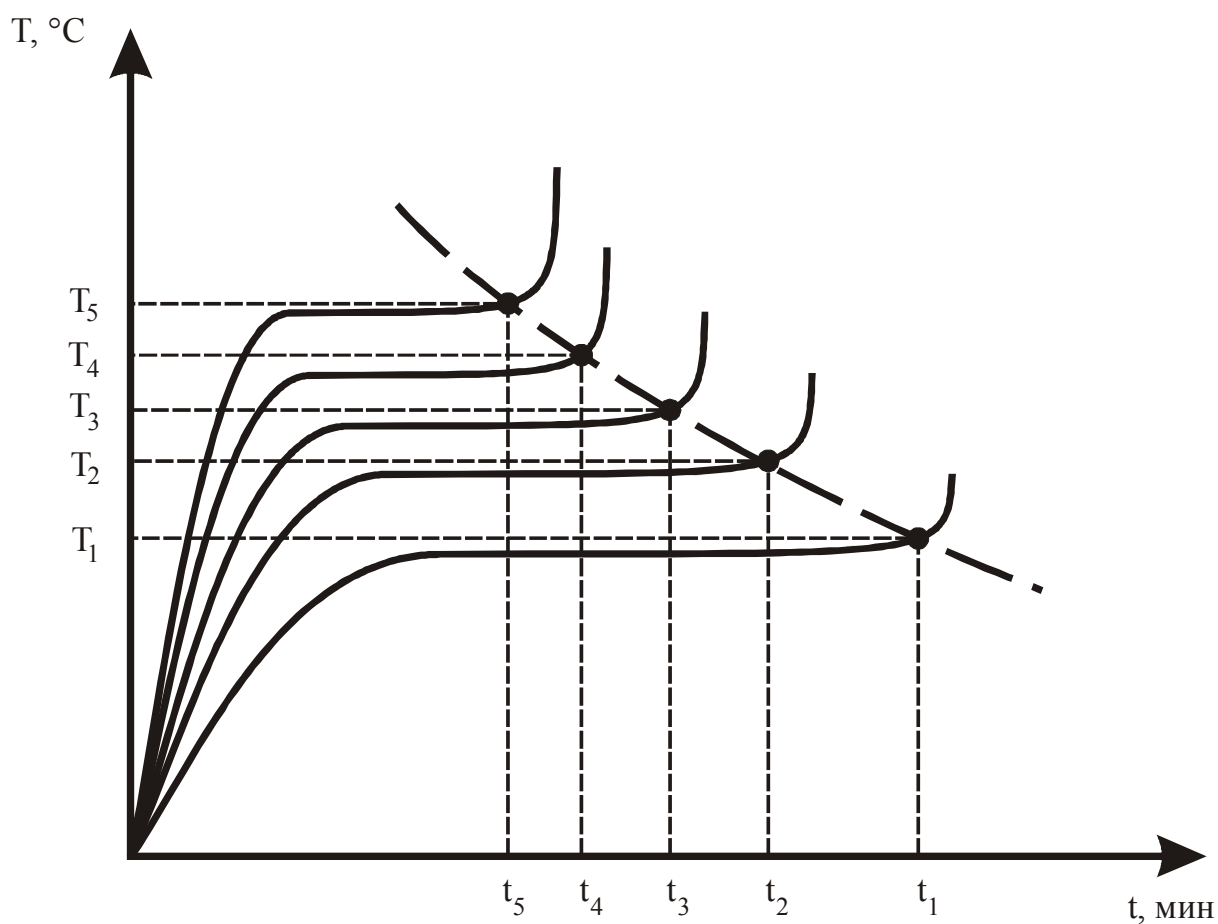


Рисунок 3.3— График зависимости температуры самовоспламенения от времени нагрева пробы

ЛИТЕРАТУРА

1. ОСТ 3—6613-90. Составы пиротехнические. Метод определения температуры воспламенения при нагревании.— Сергиев Посад: ФГУП ФНПЦ НИИПХ, 1990.
2. С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев. Термохимия. Часть 1. Общие сведения о термометрии и калориметрии.— М.: Изд-во Московского университета, 1964.— 302 с.
3. ГОСТ Р 22.2.07-94. Вещества взрывчатые инициирующие. Метод определения температуры вспышки.— М. Изд-во стандартов, 1994.
4. ГОСТ 4333-87. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле.— М.: Изд-во стандартов, 1987.
5. Л. Г. Берг. Введение в термографию— М.: Наука, 1969.— 396 с.

Кафедра высокоэнергетических процессов

Определение температуры самовоспламенения пиротехнических составов

Методические указания к лабораторной работе

Евгений Петрович Коваленко

Алексей Анатольевич Снытко

Дмитрий Владимирович Королев

Отпечатано с оригинал макета. Формат 60×90. ¹/₁₆.

Печ. л. 1,82. Тираж 50 экз.

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

198003, Санкт-Петербург, Московский пр., 26