

Analiza parametrów termochemicznych oraz badania zapłonu modyfikowanego paliwa heterogenicznego

Justyna HADZIK*, Piotr KOŚLIK, Zenon WILK – Instytut Przemysłu Organicznego w Warszawie, Oddział w Krupskim Młynie

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 1, 33–40

Wstęp

Przedstawiona problematyka dotyczy doboru i badań paliw stałych przeznaczonych do zabiegów związanych z intensyfikacją wydobywania ropy i gazu, w tym również z formacji łupkowych. Modyfikowano paliwa heterogeniczne typu MPH i oceniano ich właściwości i parametry użytkowe w aspekcie ich przydatności do technologii suchego szczelinowania. Zaletą paliw złożonych, w stosunku do dotychczas stosowanych, jest ich wyższa odporność na temperaturę i ciśnienie, co pozwala na stosowanie przy wyższych parametrach roboczych panujących w odwiercie. Dodatkowa modyfikacja czyniona poprzez dodatek proszków ceramicznych, w postaci krzemionki lub pyłu korundowego, stabilizuje szczeliny, ułatwiając swobodniejszy przepływ gazu lub ropy. Do optymalizacji modyfikowanych składów wykorzystano narzędzia do analiz parametrów termochemicznych (program ICT *Thermodynamic Code Version 1.0*). Wykazano wpływ proponowanych dodatków na energetyczność badanych składów paliwowych (impuls właściwy, kaloryczność, współczynnik siły ciągu) oraz oszacowano ważny w procesach szczelinowania parametr, jakim jest objętość produktów gazowych generowana z jednostki objętości paliwa.

Wyniki obliczeń numerycznych porównano z danymi eksperymentalnymi ze spalania próbki paliwa heterogenicznego. Zaprezentowano wyniki dotyczące badań zapłonu paliwa MPH za pomocą strumienia kumulacyjnego, przeprowadzonych w balistycznym zbiorniku ciśnieniowym. Badania te są podstawowym sposobem określenia warunków, jakie muszą być zachowane w procesie inicjacji spalania paliwa. Pozwalają wyznaczyć istotne parametry charakteryzujące proces spalania (maksymalne ciśnienie, impuls ciśnienia), ale również określić skuteczność zapłonu. Pobudzenie paliwa za pomocą impulsu energetycznego (np. strumieniem kumulacyjnym) inicjuje proces ich gwałtownej przemiany, objawiający się nagłym wzrostem temperatury i ciśnienia.

Wyniki analiz termodynamicznych

Dla przeprowadzenia analiz niezbędna jest znajomość składu jakościowego i ilościowego paliwa heterogenicznego MPH oraz jego modyfikowanych składów (Tab. 1).

Analizy termodynamiczne przeprowadzono dla określenia takich parametrów, jak: bilans tlenowy, objętość gazów, ciepło wybuchu (kaloryczność paliwa) w warunkach standardowych i w stałej objętości ($V = \text{const.}$, gęstość ładowania paliwa $0,2 \text{ g/cm}^3$). W warunkach stałego ciśnienia ($p = \text{const.}$) określono: impuls właściwy w stanie zamrożenia i równowagowym, współczynnik siły ciągu ($p = 0,1 \text{ MPa}$), prędkość charakterystyczną i temperaturę produktów spalania w komorze ($p = 7 \text{ MPa}$). Wyniki zestawiono tabelarycznie (Tab. 2: MPH z dodatkami SiO_2 , Tab. 3: MPH z Al_2O_3).

Tablica 1

Składy paliwa MPH oraz MPH modyfikowanego dodatkami SiO_2 i Al_2O_3

Skład paliwa	Zawartość, %					
	MPH	MPH+ 10%	MPH+ 20%	MPH+ 30%	MPH+ 40%	MPH+ 50%
Nadchloran potasu	83	74,7	66,4	58,1	49,8	41,2
ADO (adypinian dioktylu)	3,5	3,15	2,8	2,45	2,1	1,75
E5 (żywica epoksydowa)	5,5	4,95	4,4	3,85	3,3	2,75
BKN (ciekły kauczuk butadie-no-karboksylo-- nitrylowy)	8	7,2	6,4	5,6	4,8	4
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	10	20	30	40	50

Tablica 2

Parametry termodynamiczne dla paliwa MPH modyfikowanego dodatkami SiO_2

Właściwości	10% SiO_2	20% SiO_2	30% SiO_2	40% SiO_2	50% SiO_2
Gęstość teoretyczna, g/cm^3	2,014	2,033	2,053	2,072	2,093
Bilans tlenowy, %	-7,29	-6,48	-5,67	-4,86	-4,05
Objętość produktów gazowych, cm^3/g	402,8	358,2	313,6	268,9	224,2
Objętość produktów gazowych w stosunku jednostki objętości paliwa, $\text{cm}^3/\text{l ml}$	811,24	728,22	643,82	557,16	469,25
Ilość produktów gazowych, $\text{mol/kg}_{\text{expl}}$	16,465	14,643	12,819	10,993	9,165
Ciepło wybuchu, J/g	3145,2	2781,3	2417,5	2053,7	1690
Impuls właściwy w stanie zamrożenia, Ns/kg	1802	1651	1491	1321	1142
Impuls właściwy w stanie równowagowym, Ns/kg	1821	1659	1495	1323	1142
Współczynnik siły ciągu	1,626	1,658	1,693	1,706	1,737
Temperatura produktów spalania w komorze, K	2699,4	2462,1	2207,6	1996	1731,3
Prędkość charakterystyczna, m/s	1108	996	881	774	657
Ciepło tworzenia, kJ/kg	-4251,36	-5463,1	-6674,85	-7886,59	-9098,33

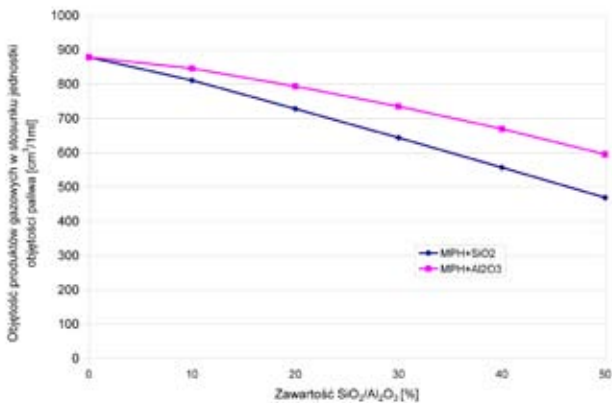
Autor do korespondencji:
Mgr inż. Justyna HADZIK, e-mail: justyna.hadzik@ipo.waw.pl

Tablica 3

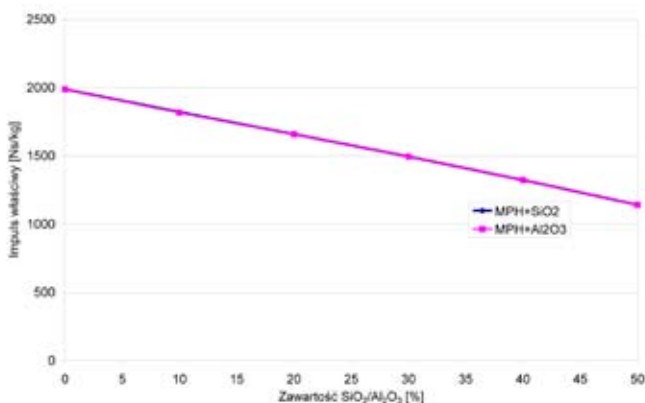
Parametry termodynamiczne dla paliwa MPH modyfikowanego dodatkami Al_2O_3

Właściwości	10% Al_2O_3	20% Al_2O_3	30% Al_2O_3	40% Al_2O_3	50% Al_2O_3
Gęstość teoretyczna, g/cm ³	2,1	2,216	2,345	2,491	2,656
Bilans tlenowy, %	-7,29	-6,48	-5,67	-4,86	-4,05
Objętość produktów gazowych, cm ³ /g	402,8	358,2	313,6	268,9	224,2
Objętość produktów gazowych w stosunku jednostki objętości paliwa, cm ³ /l ml	845,88	793,77	735,39	669,83	595,47
Ilość produktów gazowych, mol/kg _{expl.}	16,465	14,643	12,819	10,993	9,165
Ciepło wybuchu, J/g	3154,3	2799,6	2444,9	2090,3	1735,8
Impuls właściwy w stanie zamrożenia, Ns/kg	1803	1653	1489	1319	1141
Impuls właściwy w stanie równowagowym, Ns/kg	1817	1658	1495	1323	1142
Współczynnik siły ciągu	1,65	1,709	1,681	1,712	1,744
Temperatura produktów spalania w komorze, K	2629,1	2327	2233	1977	1716,9
Prędkość charakterystyczna, m/s	1093	967	886	771	654
Ciepło tworzenia, kJ/kg	-4379,13	-5718,63	-7058,14	-8397,64	-9737,15

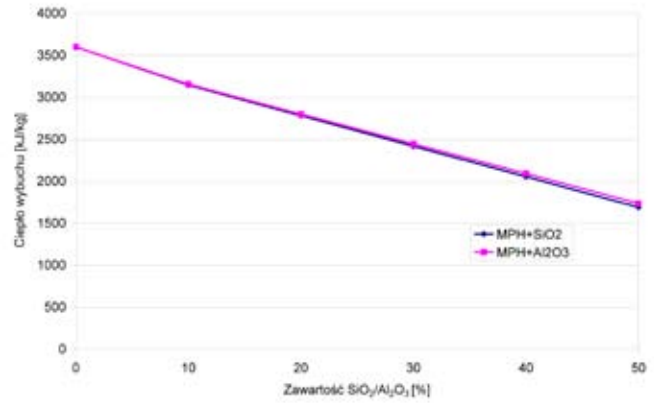
Wybrane obliczone wartości termodynamiczne przedstawiono w formie graficznej (Rys 1–4).



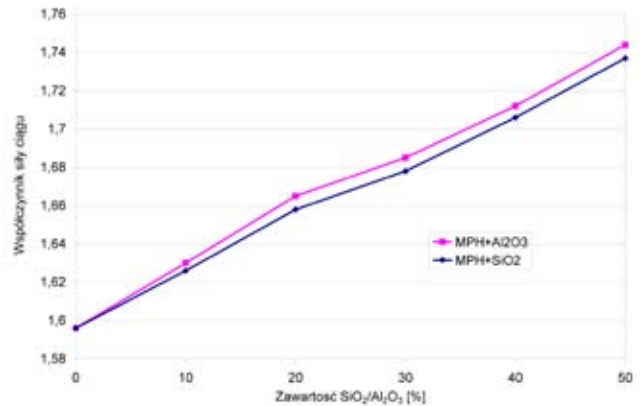
Rys. 1. Wpływ dodatku SiO_2 lub Al_2O_3 na objętość gazowych produktów



Rys. 2. Wpływ dodatku SiO_2 lub Al_2O_3 na impuls właściwy paliwa MPH



Rys. 3. Wpływ dodatku SiO_2 lub Al_2O_3 na ciepło wybuchu paliwa MPH



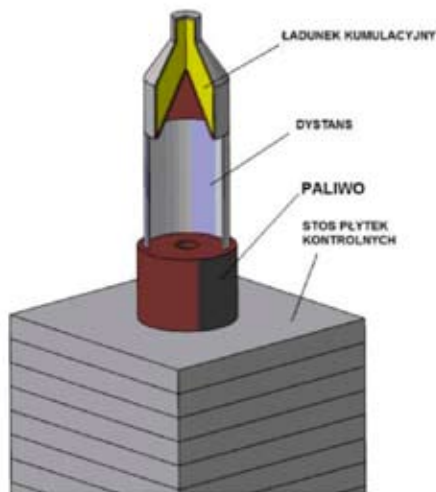
Rys. 4. Wpływ dodatku SiO_2 lub Al_2O_3 na współczynnik siły ciągu paliwa MPH

Dodatki do paliwa MPH w postaci Al_2O_3 lub SiO_2 , zmniejszają objętość gazowych produktów rozkładu (Rys. 1). Dodatek korundu generuje większą ilość gazów z jednostki objętości paliwa niż dodatek krzemionki (przy dodatku 10% przeliczona objętość produktów gazowych w stosunku jednostki objętości paliwa rośnie o 4%, natomiast przy dodatku 50% materiału ceramicznego – o 14%). Wartość impulsu właściwego maleje wraz ze wzrostem dodatków, nie zależy jednak od rodzaju zastosowanego proszku ceramicznego (Rys. 2). Zastosowanie w składzie paliw modyfikowanych materiałów objętych powoduje wzrost współczynnika siły ciągu. Poprzez dodatek korundu, parametr ten osiąga większe wartości niż dla paliwa z dodatkiem krzemionki (Rys. 4). Analizując z kolei wartość ciepła wybuchu (kaloryczność paliwa) (Rys. 3), zauważono, że wpływ rodzaju dodatku nie ma znaczenia – różnice nie przekraczają ok. 2%, przy 50% zawartości dodatków. Natomiast widoczny jest znaczny spadek kaloryczności paliw z dodatkami materiałów podsadzkowych w stosunku do czystego paliwa MPH (przy dodatku 50% następuje dwukrotny spadek ciepła wybuchu).

W praktyce górniczej, dodatki do paliw w postaci krzemionki lub/i korundu mają różny skład ziarnowy. Tylko część dodatków wpływa na proces spalania paliwa. Pozostała ilość, w formie balastu wraz z produktami gazowymi, spełnia ważną rolę użytkową – wypełnia szczeliny. Dlatego prezentowane wyniki obliczeń mają raczej charakter informacyjny.

Część eksperymentalna

Część eksperymentalna prezentuje przykład badania paliwa MPH w zbiorniku ciśnieniowym. Zaproponowana metodyka badawcza służy ocenie zdolności inicjowania procesu spalania paliwa z równoczesnym pomiarem ciśnienia i skuteczności działania ładunku kumulacyjnego (na podstawie przebiegu stosu płytek kontrolnych) (poglądowy układ badawczy na Rys. 5).



Rys. 5. Układ badawczy inicjowania zapłonu paliwa z oceną skuteczności działania ładunku kumulacyjnego

Do testu użyto próbkę paliwa MPH o masie 124,2 g i wymiarach: średnica zewnętrzna 40 mm, średnica wewnętrzna 10 mm, wysokość 60 mm. Badaną próbkę inicjowano za pomocą ładunku kumulacyjnego osiowo-kierunkowego typu ŁOKTC-H-PP-Sz-130-70.

Dystans pomiędzy ładunkiem i powierzchnią paliwa wynosił 48 mm. Stos płytek kontrolnych wykonany był z blachy stalowej S250 o formacie 50 x 50 mm i wysokości 10 mm. Liczba zastosowanych płytek w prezentowanym teście wynosiła 12 sztuk.

Pomiar ciśnienia wykonano za pomocą dwóch czujników: piezoelektrycznego (typ PCB PIEZOTRONICS serii M102B06 – Tab. 4) i rezystancyjnego (typ ADZ Nagano serii SML 31.0 – Tab. 5).

Tablica 4

Charakterystyka czujnika PCB M102B06

Zakres pomiarowy dla ±5V output	3450 kPa
Zakres pomiarowy dla ±10V output	6895 kPa
Czułość	1,45 mV/kPa
Maksymalne ciśnienie	68950 kPa
Rozdzielczość	0,014 kPa
Czas narastania sygnału	≤ 1,0 μs
Wrażliwość na przyspieszenie	≤ 0,0014 kPa/(m/s ²)
Maksymalna temperatura (chwilowa)	1650°C
Maksymalne chwilowe przyspieszenie	196000 m/s ² w pikie

Tablica 5

Charakterystyka czujnika ADZ Nagano serii SML 31.0

Zakres pomiarowy	6 MPa
Sygnal wyjściowy	0,5–45 V
Czas narastania sygnału	≤ 1,0 ms
Nieliniowość sygnału	0,15%

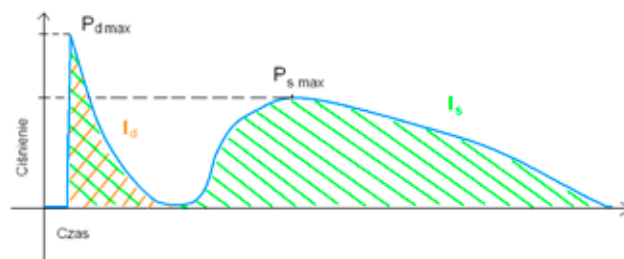
Czujniki ciśnienia zasilane były przez przenośny 3-kanalowy kondycjoner sygnału IEPE dedykowany dla czujników PCB ICP serii VIBAMP PA-3000. Ciśnienia rejestrowano za pomocą oscyloskopu cyfrowego (GwinSTEK GDS-2204 – maksymalna szybkość próbkowania 1GS*s⁻¹). Widok układu badawczo-pomiarowego przedstawiono na Rysunku 6.



Rys. 6. a) widok układu badawczego, b) widok czujników w kryzje pomiarowej zbiornika

Wyniki badań paliwa MPH w zbiorniku ciśnieniowym

Podczas badań zapłonu paliwa MPH za pomocą ładunku kumulacyjnego, uformowany i rozpędzony strumień kumulacyjny inicjuje paliwo do spalania, a następnie perforuje stos płytek kontrolnych na głębokość 30 mm. Paliwo podlega spalaniu, a powodowany tym charakter zmian nadciśnienia w zbiorniku pokazano na Rysunku 7.

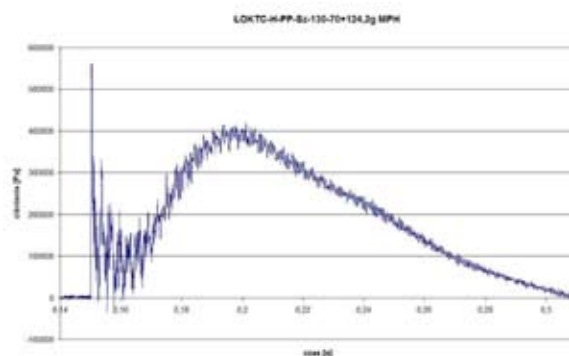


Rys. 7. Profil zmian nadciśnienia w zbiorniku pomiarowym

Charakterystyczne parametry określające energetyczność badanego układu, to:

1. Maksymalne ciśnienie fali uderzeniowej P_d (generowanej przez ładunek kumulacyjny).
2. Impuls ciśnienia fali uderzeniowej I_d (wynik obliczenia całki dodatniej fazy nadciśnienia w fali uderzeniowej).
3. Maksymalne ciśnienie procesu spalania paliwa (deflagracji) P_s .
4. Całkowity impuls ciśnienia I_s (wynik obliczenia całki fazy dodatniej całego przebiegu ciśnienia).

Na podstawie zależności $p = f(t)$, uzyskanej podczas rejestracji inicjowania i spalania paliwa MPH (Rys. 8), określono parametry energetyczne charakteryzujące badany układ (Tab. 6).



Rys. 8. Zależność $p = f(t)$ dla układu ŁOKTC-H-PP-130-70 z MPH (124,2 g)

Tablica 6

Parametry energetyczne dla układu ładunek kumulacyjny i paliwo MPH

Parametr	Wartość
Maksymalne ciśnienie fali uderzeniowej, P_d	560 kPa
Maksymalne ciśnienie procesu spalania paliwa, P_s	419 kPa
Impuls ciśnienia fali uderzeniowej, I_d	563 Pa·s
Całkowity impuls ciśnienia, I_s	30719 Pa·s

Podsumowanie i wnioski

Tematyka artykułu dotyczy skuteczności działania i parametrów energetycznych modyfikowanego paliwa heterogenicznego, stanowiącego potencjalną możliwość zastosowania w otworach naftowych i w zabiegach szczelinowania gazowego. Do celów optymalizacji modyfikowanych składów paliw heterogenicznych wykorzystano narzędzia do analiz termodynamicznych, stanowiących wsparcie badań eksperymentalnych. Dzięki tym narzędziom możliwe jest poznanie właściwości energetycznych, składu i ilości powstających produktów gazowych. Natomiast na etapie badań paliw w warunkach rzeczywistych, konieczny jest dobór metodyki badawczej pozwalającej określić proces inicjowania i spalania badanych paliw. Zaproponowana metodyka badań w zamkniętym układzie ciśnieniowym okazała się właściwa dla oceny skuteczności zapłonu i stabilnego spalania w trakcie testów. Dodatkowa rejestracja zmian ciśnienia w komorze balistycznej pozwala na określenie parametrów energetycznych badanego paliwa.

Literatura

1. Hadzik J., Koślik P., Wilk Z.: *Badania w zakresie skuteczności działania wytypowanych paliw heterogenicznych przeznaczonych do stymulacji wydobywania ze złóż niekonwencjonalnych*. Sprawozdanie nr EMC 902200013, IPO Warszawa Krupski Młyn, 2014.
2. Hadzik J., Koślik P., Wilk Z., Frodyma A., Habera Ł.: *Badania wstępne wytypowanej grupy paliw o potencjalnych możliwościach ich zastosowania w technologii suchego szczelinowania*. Materiały Wysokoenergetyczne 2014, VI, 1–12.
3. Hadzik J., Koślik P., Wilk Z., Frodyma A., Habera Ł.: *Badania zapłonu paliw wysokoenergetycznych w balistycznym zbiorniku ciśnieniowym*. XII Międzynarodowa Konferencja Naukowa IPOEX 2015. Materiały konferencyjne 2015, str. 21.
4. Florczak B., Gawor T., Orzechowski A., Witkowski W., Wolszakiewicz T.: *Badanie heterogenicznego stałego paliwa raketowego NA/BKN/E5/ADO/FOX-7*. Problemy Techniki Uzbrojenia 2007, **36**, 102, 55–67.

Mgr inż. Justyna HADZIK – absolwentka Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach, na kierunku Technologia Chemiczna, specjalność Technologia Organiczna. Studia podyplomowe na kierunku Technologia Materiałów Wybuchowych. Asystent w Instytucie Przemysłu Organicznego – Oddział w Krupskim Młynie. Zainteresowania naukowe związane z opracowaniem i badaniem materiałów wybuchowych i środków strzałowych.

e-mail: justyna.hadzik@ipo.waw.pl, tel.: 32 392 84 74

Mgr inż. Piotr KOŚLIK – absolwent Politechniki Wrocławskiej, specjalność Mechanika i Budowa Maszyn – konstrukcje, wytwarzanie i eksploatacja oraz Politechniki Częstochowskiej, specjalność Mechanika i Budowa Maszyn – spawalnictwo. Specjalista badawczo-techniczny w Instytucie Przemysłu Organicznego – Oddział w Krupskim Młynie. Zainteresowania w zakresie wykorzystania narzędzi numerycznych w procesach związanych ze zjawiskiem wybuchu oraz do projektowania nowych rozwiązań konstrukcyjnych środków strzałowych.

e-mail: piotr.koslik@ipo.waw.pl, tel.: 32 392 84 74

Dr inż. Zenon WILK – adiunkt, absolwent Politechniki Śląskiej w Gliwicach, specjalność Przetwarzanie i Użytkowanie Energii. Studia podyplomowe: Technologia Materiałów Wybuchowych, doktorat na Wydziale Mechatroniki WAT w Warszawie. Specjalista w zakresie technologii materiałów wybuchowych, mechaniki i modelowania zagadnień wybuchu, szczególnie zjawiska kumulacji. Kierownik Oddziału Instytutu Przemysłu Organicznego w Krupskim Młynie. Realizator wielu projektów badawczych i aplikacyjnych w zakresie wyrobu materiałów wybuchowych i sprzętu strzałowego dla górnictwa otworowego i prac specjalistycznych.

e-mail: zenon.wilk@ipo.waw.pl, tel.: 32 382 11 91

Aktualności z firm

News from the Companies

JUBILEUSZE

Naczelna Organizacja Techniczna ma 70 lat

12 grudnia ub.r. minęło 70 lat od powołania w Warszawie Naczelnej Organizacji Technicznej, zrzeszającej obecnie ok. 120 tys. członków. 12 grudnia 1945 r. Grupa 50 przedstawicieli uczelni, zawodowych środowisk technicznych oraz reaktywowanych przedwojennych i nowych stowarzyszeń, podjęła w Warszawie decyzję o powołaniu Naczelnej Organizacji Technicznej. Nawiązano w ten sposób do dwóch przedwojennych organizacji: Naczelnej Organizacji Inżynierów RP i Naczelnej Organizacji Stowarzyszeń Techników RP.

Przed wybuchem wojny, środowiska techniczne były mocno rozwarstwione. Tymczasem NOT, w założeniu miał być organizacją ogólnopolską i jednolitą, zrzeszającą wszelkie stowarzyszenia branżowe na szczeblu centralnym i regionalnym. Nowa organizacja miała reprezentować wszystkie dziedziny techniki i branże gospodarcze oraz interesy inżynierów i techników. Dostępna była dla osób z wykształceniem technicznym wyższym i średnim. Statut NOT został przyjęty 30 stycznia 1946 r. Obecnie NOT, jako związek Stowarzyszeń Naukowo-Technicznych, reprezentuje spo-

łeczność techniczną i integruje polskich techników i inżynierów, obejmując 39 branżowych stowarzyszeń naukowo-technicznych, reprezentujących wszystkie dziedziny techniki.

Organizacja prowadzi Muzeum Techniki i Przemysłu NOT i wydaje „Przegląd Techniczny”. Do innych jej inicjatyw należy m.in. rozgrywana od 41 lat na terenie całego kraju Olimpiada Wiedzy Technicznej, konkurs Mistrz Techniki czy odbywający się od 2007 r. cykl konkursów „Młody Innowator”, skierowany do uczniów szkół podstawowych, gimnazjów i szkół ponadgimnazjalnych. Od 1993 r. redakcja „Przegląd Techniczny” rozpisuje plebiscyt o tytuł „Złotego Inżyniera”. Nawiązując do przedwojennej tradycji, NOT organizuje Kongresy Techników. Ostatni, pod hasłem „Technika – społeczeństwu wiedzy”, został zapoczątkowany na VIII Forum Inżynierskim w Poznaniu w 2010 r., a zakończył się sesją w Łodzi w maju 2011 r. NOT wydaje też w Polsce Kartę Zawodową Inżynierów Europejskich (ENGCARD), która – zgodnie z dyrektywą UE – ułatwia mobilność i uznanie kwalifikacji w granicach Unii Europejskiej. (kk)

(<http://naukawpolsce.pap.pl/>, 9.12.2015)

Dokończenie na stronie 40