

Данные, приведенные в табл. 4, позволяют сделать вывод, что в процессе форсированного теплового старения материала происходит деструкция НЦ, средние значения степени полимеризации \bar{P}_n , \bar{P}_w , \bar{P}_z в процессе старения уменьшаются. Значения коэффициентов распределения в процессе старения материала возрастают.

Существенной разницы в характере изменений молекулярно-массовых характеристик НЦ при старении свежеизготовленных и старых материалов не наблюдается. С повышением температуры теплового старения скорость процессов, приводящих к изменению ММР НЦ, увеличивается. Происходит деструкция высокомолекулярных цепей, возрастает массовая доля молекул со степенью полимеризации 150.

Несмотря на явно выраженные процессы деструкции, наблюдается тенденция к расширению ММР НЦ при старении материала, что указывает на возможность протекания параллельного процесса сшивания макромолекул.

Процессы деструкции и сшивания накладываются друг на друга, разделить их не представляется возможным. Теоретически сшивание крупных макромолекул вызывается пространственными затруднениями. Сшивка ослабляет соседние связи в макромолекулах и приводит к дополнительным разрывам цепи. При сшивании низкомолекулярных цепей пространственные затруднения менее выражены, вероятность разрыва снижается.

Методом ГПХ показано, что на начальном этапе старения (условно первые 4 года хранения) доминирует процесс сшивания. Об этом свидетельствует возрастание средних значений молекулярных масс M_w и M_n в процессе теплового старения свежеизготовленных материалов.

На более поздних этапах старения (условно после 12–18 лет хранения) доминирует процесс деструкции, что характеризуется понижением средних значений молекулярных масс \bar{M}_w и \bar{M}_n .

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. – М.: Наука, 1982.

УДК 622.235

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ СПІНЕНИХ ВИБУХОВИХ СИСТЕМ

С.Д. Лисюк, інж. (ННДІОП)

С позицій потенціальних можливостей вспенених вибухчатих систем путем сравнительного анализа их термодинамических характеристик произведена оценка модифицирующих матрицу включений.

На цей час чітко визначилась тенденція до застосування гірничовидобувними підприємствами безтритилових вибухових систем (ВС). На фоні орієнтації на гелеподібні та емульсійні вибухові речовини перспективним виглядає використання спінених ВС. Доступна сировинна база, простота і безпечність технології та обладнання для приготування ВС обумовлюють відносно невисоку вартість і безпечність готової продукції.

Відомо, що експлуатаційні якості сумішевих ВС залежать від ретельності змішування компонентів, яка визначає оптимальний контакт окиснювача і горючого в системі. Фіксація стану, що забезпечує цей ефект, реалізується створенням конкретної структури ВС. У спінених системах, створених шляхом високочастотного диспергування сумішей, які складаються з аміачної селітри (АС), піноутворювача (ПУ) і спеціальних добавок, оптимальність контакту і його фіксація забезпечуються принципами створення самої структури системи.

Принципи створення структури спінених ВС були визначені на основі дослідження можливостей стабілізації системи. При цьому розглядалось дві моделі спіненої системи:

- 1) мінералізована піна;
- 2) створена поверхнево-активною речовиною структура з піни і підпіраючого її адсорбційного шару, розмішених відповідно на поверхні і в мікротріщинах частинок АС.

Структуроформувальні фактори визначались згідно зі специфікою кожної досліджуваної моделі. Дослідження структури першої моделі дозволили оптимізувати розмір частинок твердої фази – АС, а також кількість рідкої фази і спеціальних добавок у системі.

Дослідження структури другої моделі виявили роль часткового співвідношення рідкої фази, яка формує піну на поверхні частинок, і рідини підпіраючого піну шару всередині мікротріщин. Коригування вказаних факторів стало ключем до стабілізації структури спіненої системи.

Спінена ВС, як і будь-яка інша, характеризується певною термодинамічною величиною Q_{\max} , яка є сталою характеристикою системи, оскільки визначається її хімічним складом. Ця величина відповідає максимально можливому при вибухові ВС тепловому ефекту і найбільшому значенню ентропії системи. Реальна теплота ВС наближається до значення Q_{\max} у випадку утворення вищих окислів елементів, які складають систему. За величиною Q_{\max} можна робити висновок про роботоздатність ВС і параметри її детонації.

Оскільки матриця – сумішева система АС–ПУ – відповідає умовній формулі $C_a H_b O_c N_d S_e Na_m$ [1], то розрахунковий елементарний склад 1 кг ВС певної рецептури має умовну формулу $C_{2,34} H_{49,38} N_{23,54} O_{36,26} S_{0,2} Na_{0,2}$. Киснезабезпечення цієї системи, що характеризується кисневим балансом (КБ) і кисневим коефіцієнтом (α_c), які показують надлишок або недостачу кисню в системі для повного окислення складових горючих елементів до вищих окислів [2], розраховується за формулами

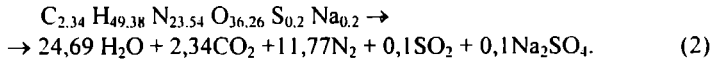
$$KB = \frac{\left[d - \left(2a + \frac{b}{2} \right) \right] 16}{1000} 100 [\%] \quad (1)$$

$$a_k = d / \left(2a + \frac{b}{2} \right),$$

де a , b , d – кількість атомів відповідно вуглецю, гідрогену та кисню; 16 – атомна маса кисню.

Для матриці КБ = + 11,02 %; $a_k = 1,23$.

Максимальний тепловий ефект Q_{\max} розраховується, виходячи з реакції вибухового перетворення матриці:



Тоді

$$Q_{\max} = 24,69 Q'_{H_2O} + 2,34 Q'_{CO_2} - 11,75 Q'_{NH_4NO_3}, \quad (3)$$

де Q'_i – теплота утворення i -го з вищевказаних з'єднань при постійному об'ємі [1]; $Q'_{H_2O} = 57,49$ ккал/моль; $Q'_{CO_2} = 94,51$ ккал/моль; $Q'_{NH_4NO_3} = 84,75$ ккал/моль.

Підставивши значення теплоти утворення в рівняння (3) і розв'язавши його, отримуємо $Q_{\max} = 664,76$ ккал. Тепловим ефектом 4-го і 5-го членів правої частини рівняння (2) нехтуємо з причини його малості.

Температура вибуху матриці визначається методом послідовних наближень. Згідно з цим методом, задавшись температурою, перевіряють балансування енергії вибуху з сумарною внутрішньою енергією продуктів реакції (ПР) відповідно до заданої температури.

В загальному вигляді розрахунок температури можна подати таким чином. Нехай температура вибуху (T_B) не перевищує деякої заданої величини T_1 . За формулою (3) і відповідними T_1 значеннями зміни внутрішньої енергії Q'_i на моль для ПР [1] отримаємо деякі значення для внутрішньої енергії ПР:

$$Q^{T_1} = n_1 Q'_{H_2O} + n_2 Q'_{CO_2} + n_3 Q'_{N_2}, \quad (4)$$

де n_1 , n_2 , n_3 – число молів відповідних ПР.

У тому випадку, коли $Q^{T_1} \neq Q_{\max}$, $T_B \neq T_1$, знак у правій частині виразу $Q^{T_1} - Q_{\max} = \pm \Delta Q^{T_1}$ вказує на діапазон пошуку температур.

Припустимо, що $Q^{T_1} < Q_{\max}$, тоді $T_1 < T_B$. Тому задаємо $T_2 > T_1$. Для T_2 детально, як і для T_1 , розраховуємо деяке значення внутрішньої енергії ПР Q^{T_2} :

$$Q^{T_2} = n_1 Q'_{H_2O} + n_2 Q'_{CO_2} + n_3 Q'_{N_2}. \quad (5)$$

Якщо $Q^{T_2} \neq Q_{\max}$, то $T_H \neq T_2$. Причому при $Q^{T_2} > Q_{\max}$ маємо $Q^{T_2} - Q_{\max} = \Delta Q^{T_2}$.

Розрахунки свідчать, що при зміні температури $T_2 - T_1 = \Delta T$ величина внутрішньої енергії змінюється на $Q^{T_2} - Q^{T_1} = \Delta Q$, тобто збільшення енергії на 1 ккал відповідає підвищенню температури $\frac{\Delta T}{\Delta Q}$. Оскільки $Q_{\max} < Q^{T_2}$ на ΔQ^{T_2} , то температура вибуху матриці становить:

$$T_2 - \frac{\Delta T}{\Delta Q} \Delta Q^{T_2} \text{ [K]} \quad \text{або}$$

$$(T_2 - \frac{\Delta T}{\Delta Q} \Delta Q^{T_2}) - 273 \text{ [}^\circ\text{C]}.$$

При $T_1 = 2200$ К відповідні значення зміни внутрішньої енергії на 1 моль становлять:

$$Q_{\text{CO}_2}^{T_1} = 21,092 \text{ ккал}; \quad Q_{\text{H}_2\text{O}}^{T_1} = 15,949 \text{ ккал}; \quad Q_{\text{N}_2}^{T_1} = 11,4 \text{ ккал}.$$

При $T_2 = 2400$ К відповідні значення зміни внутрішньої енергії на 1 моль становлять:

$$Q_{\text{CO}_2}^{T_2} = 23,635 \text{ ккал}; \quad Q_{\text{H}_2\text{O}}^{T_2} = 18,02 \text{ ккал}; \quad Q_{\text{N}_2}^{T_2} = 12,751 \text{ ккал}.$$

Здійснивши розрахунки викладеним вище методом, отримаємо температуру розігрівання ГР в момент вибуху для ідеального випадку $T_H = 2111,9$ °С.

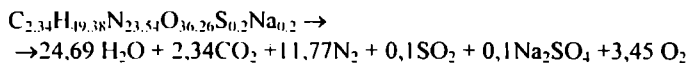
Оцінка об'єму газоподібних продуктів вибуху [1] матриці дозволяє зробити висновок про її здатність здійснювати роботу руйнування.

Розрахуємо питомий об'єм газоподібних продуктів вибуху за нормальних умов за формулою

$$V = 22,4n_0 \quad (6)$$

де V – питомий об'єм газоподібних продуктів, л/кг; 22,4 – об'єм моля газу, л; n_0 – число молів газоподібних продуктів, що утворюються при вибухові 1 кг ВС.

Згідно з реакцією вибухового розкладу матриці



об'єм газів становить $V = 948,64$ л/кг.

Матриця, модифікована тонкими порошками Fe, Al, Si, C, що виконують функцію стабілізатора і горючого, являє собою приклади різноманітних спінених систем.

Оцінка ефективності модифікуючих включень у спінених системах може бути виконана лише з позицій потенційних можливостей цих вибухових систем шляхом порівняльного аналізу їх термодинамічних характеристик, що залежать тільки від хімічного складу систем.

Оскільки, як показує практика, найбільше наближення експериментально встановлених значень теплоти вибуху до Q_{\max} спостерігається у ВС з невеликим додатнім КБ, близьким до нульового, то й порівняльну оцінку слід проводити для систем з таким значенням КБ.

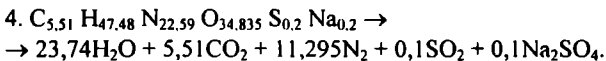
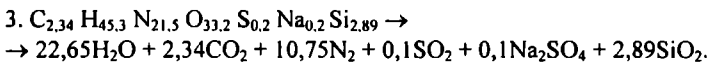
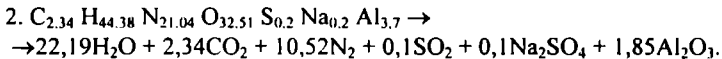
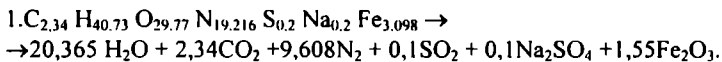
Аналіз результатів розрахунку киснезабезпечення спінених систем з вмістом модифікуючих включень в діапазоні 3...20 % за викладеною методикою дозволяє вибрати оптимальні варіанти рецептур, характеристики яких наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Характеристики спінених систем

Умовна формула	Киснезабезпечення		Вміст модифікатора, %
	КБ, %	a_k	
$C_{2,34}H_{40,73}O_{29,77}N_{19,216}S_{0,2}Na_{0,2}Fe_{3,098}$	+0,125	1,0026	17,3
$C_{2,34}H_{44,38}N_{21,04}O_{32,51}S_{0,2}Na_{0,2}Al_{3,7}$	+0,14	1,0028	10,0
$C_{2,34}H_{45,3}N_{21,04}O_{33,2}S_{0,2}Na_{0,2}Si_{2,89}$	+0,136	1,0026	8,14
$C_{3,51}H_{47,28}N_{22,59}O_{34,835}S_{0,2}Na_{0,2}$	+0,12	1,002	3,8

Для вказаних систем розраховуємо термодинамічні характеристики, що визначаються хімічним складом ВС.

Відповідно до реакцій вибухового перетворення систем 1–4 (див. табл. 1) визначаємо максимальний тепловий ефект Q_{\max} :



Розрахунок теплових ефектів реакцій систем 1–4 в загальному вигляді:

$$1. Q_{\max} = 20,365Q_{H_2O}^I + 2,34Q_{CO_2}^I + 1,55Q_{Fe_2O_3}^I - 9,588Q_{NH_4NO_3}^I.$$

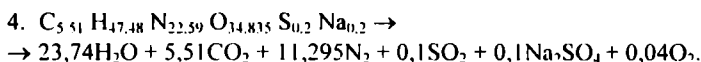
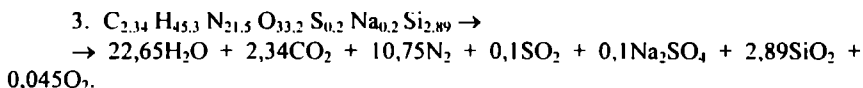
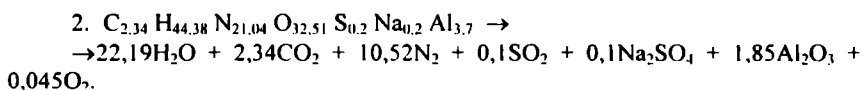
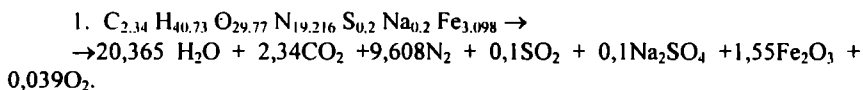
$$2. Q_{\max} = 22,19Q_{H_2O}^I + 2,34Q_{CO_2}^I + 1,85Q_{Al_2O_3}^I - 10,5Q_{NH_4NO_3}^I.$$

$$3. Q_{\max} = 22,65Q_{H_2O}^I + 2,34Q_{CO_2}^I + 2,89Q_{SiO_2}^I - 10,73Q_{NH_4NO_3}^I.$$

$$4. Q_{\max} = 23,74Q_{\text{H}_2\text{O}}^I + 5,51Q_{\text{CO}_2}^I - 11,275Q_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^I.$$

Підставивши в ці рівняння габличні значення Q^I [1] і розв'язавши їх, отримаємо для систем 1–4 значення Q_{\max} : відповідно 885,7, 1343,5, 1207,59 і 930 ккал.

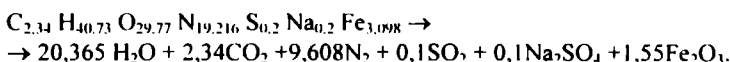
Визначення об'єму газоподібних продуктів вибухового перетворення систем здійснюємо аналогічно такому для матриці згідно з реакціями:



Об'єм газів для систем 1–4 становить відповідно 726,9, 788,4, 803,8, 911,3 л/кг.

Температура вибуху систем 1–4 визначається методом послідовних наближень, детально поданим в розрахунку матриці.

Для системи 1 реакція вибухового перетворення 1 кг ВС має такий вигляд:



Обумовлена станом ВС максимальна теплота вибуху $Q_{\max} = 885,7$ ккал.

Припустимо, що $T_{\text{н}}$ не перевищує деякої величини $T_1 = 3200$ К, при якій зміна внутрішньої енергії ПР становить

$$Q_{\text{CO}_2}^I = 33,998 \text{ ккал/моль}; \quad Q_{\text{H}_2\text{O}}^I = 26,655 \text{ ккал/моль}; \\ Q_{\text{N}_2}^I = 18,217 \text{ ккал/моль}; \quad Q_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^I = 32 \text{ ккал/моль}.$$

Тоді внутрішня енергія ПР системи розраховується за формулою

$$Q^I = 20,365Q_{\text{H}_2\text{O}}^I + 2,34Q_{\text{CO}_2}^I + 9,608Q_{\text{N}_2}^I + 1,55Q_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^I.$$

Звідси знайдемо $Q^I = 847,02$ ккал, оскільки $Q^I < Q_{\max}$ на

$$\Delta Q^T = Q_{\max} - Q^{T_1} = 38,68 \text{ ккал, то } T_{II} > T_I.$$

Задамо $T_B \leq T_2 = 3400 \text{ К}$, при якій

$$Q_{\text{CO}_2}^{T_2} = 36,641 \text{ ккал/моль; } Q_{\text{H}_2\text{O}}^{T_2} = 28,868 \text{ ккал/моль;}$$

$$Q_{\text{N}_2}^{T_2} = 19,603 \text{ ккал/моль; } Q_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{T_2} = 32 \text{ ккал/моль.}$$

Сумарна внутрішня енергія ПР системи становить

$$Q^{T_2} = 20,365 Q_{\text{H}_2\text{O}}^{T_2} + 2,34 Q_{\text{CO}_2}^{T_2} + 9,608 Q_{\text{N}_2}^{T_2} + 1,55 Q_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{T_2},$$

звідки $Q^{T_2} = 911,59 \text{ ккал}$. Оскільки $Q^{T_2} > Q_{\max}$ на $\Delta Q^{T_2} = 25,89 \text{ ккал}$, то $T_2 > T_{II}$.

З розрахунку маємо $\Delta T = T_2 - T_1 = 200 \text{ К}$, $\Delta Q = Q^{T_2} - Q^{T_1} = 64,57 \text{ ккал}$, отже

$$\Delta T_1 = \frac{\Delta T}{\Delta Q} \Delta Q^{T_1}; \quad \Delta T_2 = \frac{\Delta T}{\Delta Q} \Delta Q^{T_2}, \text{ тоді}$$

$$T_B^I = T_1 + \frac{\Delta T}{\Delta Q} \Delta Q^{T_1} - 273^\circ; \quad T_B^2 = T_2 - \frac{\Delta T}{\Delta Q} \Delta Q^{T_2} - 273^\circ;$$

$$T_B = T_B^I = T_B^2 = 3046,8 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Аналогічні розрахунки виконано для ВС 2, 3 і 4.

Отримані розрахунковим шляхом термодинамічні показники систем 1–4 і матриці 5 зведено в табл. 2.

Таблиця 2. Характеристики спінених систем

Умовна формула	Кисневе забезпечення α_k	Вміст модифікатора, %	$Q_{\text{мнк}}$, ккал/кг	V , л/кг	T_B , $^\circ\text{C}$
$\text{C}_{2,34} \text{H}_{40,73} \text{O}_{29,77} \text{N}_{19,216} \text{S}_{0,2} \text{Na}_{0,2} \text{Fe}_{3,098}$	1,0026	17,3	885,7	726,9	3046,8
$\text{C}_{2,34} \text{H}_{44,38} \text{N}_{21,04} \text{O}_{32,51} \text{S}_{0,2} \text{Na}_{0,2} \text{Al}_{3,7}$	1,0028	10,0	1343,5	788,4	3431,8
$\text{C}_{2,34} \text{H}_{45,3} \text{N}_{21,5} \text{O}_{33,2} \text{S}_{0,2} \text{Na}_{0,2} \text{Si}_{2,89}$	1,0026	8,14	1207,59	803,8	3676,6
$\text{C}_{5,51} \text{H}_{47,48} \text{N}_{22,59} \text{O}_{34,835} \text{S}_{0,2} \text{Na}_{0,2}$	1,002	3,8	930	911,3	2693
$\text{C}_{2,34} \text{H}_{49,38} \text{N}_{23,54} \text{O}_{36,26} \text{S}_{0,2} \text{Na}_{0,2}$	1,23	–	644,76	948,64	2111,9

Аналіз наведених в табл. 2 характеристик показує, що спінені системи мають потенційну здатність до розвитку найвищих тисків внаслідок виділення значної кількості тепла і утворення відносно великого об'єму газів, прогрітих до високої температури. Висновок узгоджується з формулою внутрішньої балістики, встановленою Абелем і Ноблем на основі експериментальних даних [3]. Експериментальна перевірка спінених систем, які застосовуються як матеріали

для накладних зарядів при дробленні гранітних негабаритів, дають добрі результати.

1. Светлов Б.Я., Яременко Н.Е. Теория и свойства промышленных взрывчатых вещества. – М.: Недра, 1966. – 229 с.
2. Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1988. – 358 с.
3. Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. – М.: Оборонгиз, 1949. – 222 с.

УДК 622.231

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ НЕЕЛЕКТРИЧНОЇ СИСТЕМИ ІНІЦІЮВАННЯ “НОНЕЛЬ-ЮНІДЕТ” В УМОВАХ ВАТ “ПОЛТАВСЬКИЙ ГЗК”

*Д.Г. Биков, інж. (ВАТ “Полтавський ГЗК”),
О.О. Фролов, канд. техн. наук (НТУУ “КПІ”, ІЕЕ)*

Рассмотрены технические средства и технология использования системы иницирования «Нонель-Юнидет» при ведении взрывных работ в условиях ОАО «Полтавский ГОК».

Застосування традиційних методів ведення підричних робіт при підготовці гірської маси до виймання в деяких випадках приводить до зниження ефективності роботи всього гірничовидобувного підприємства. Світова практика показує, зокрема, що використання неелектричної системи ініціювання (типу “Нонель”) замість ініціювання детонувальним шнуром дозволяє підвищити ефективність дії вибуху на 15...20 % [1].

Неелектрична система ініціювання (HeCI) “Нонель-Юнідет” розроблена шведською фірмою Діно–Нобель. Передача детонації в ній здійснюється за допомогою ударно-хвильової трубки (хвилеводу) низькоенергетичного типу. Підривання свердловинних зарядів здійснюється шляхом підривання бойовиків від внутрішньосвердловинних сповільнюючих детонаторів, а послідовність ініціювання забезпечується за допомогою сповільнювачів поверхневих з’єднувальних блоків.

Розглянемо основні компоненти системи “Нонель-Юнідет” [2].

1. Хвилевід. Виготовляється зі спеціальних сортів пластмаси. Зовнішній діаметр тришарової трубки – 3 мм. На внутрішню поверхню хвилеводу наноситься реактивна порошокподібна суміш октогену та алюмінію. Ударна хвиля поширюється по трубці з швидкістю 2100 м/с і ініціює сповільнючий елемент детонатора, не руйнуючи оболонки самого хвилеводу.