

2. Григорян С.С. Некоторые вопросы математической теории деформирования и разрушения твердых горных пород // Прикладная математика и механика. – 1967. – Т. 31. – Вып. 4. – С. 643–649.

3. Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения. – М.: Наука, 1974. – 640.

4. Чедвик П., Кокс А., Гопкинс Г. Механика глубинных подземных взрывов. – М.: Мир, 1966. – 126 с.

5. Баум Ф.А., Орленко П.П., Станюкович К.П. и др. Физика взрыва. – М.: Наука, 1975. – 704 с.

6. Шер Е.Н. Пример расчета движения радиальных трещин, образующихся при взрыве в хрупкой среде в квазистатическом приближении // Физ.-техн. пробл. разраб. полезн. ископаемых, 1982. – № 2. – С. 40–42.

УДК 662. 216. 1

ОЦЕНКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОРОХОВ И ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

М.Ф. Буллер, канд. техн. наук (ГосНИИХП, г. Шостка)

Розглянуто методи оцінки хімічної стійкості порохів та вибухових речовин в аспекті безпечного проведення робіт по добуванню їх з боєприпасів для повторного використання при підіривних роботах.

Оценка химической стойкости порохов и взрывчатых веществ (ВВ) приобретает в настоящее время особое значение в связи с их повторным использованием при проведении взрывных работ. Химически стойкие пороха и ВВ – это гарантия безопасного ведения работ на карьерах. Все существующие методы испытания химической стойкости порохов и ВВ основаны на их ускоренном разложении при высоких температурах. В основе этих методов лежит предположение, что разложение порохов и ВВ при высокой температуре идет в том же направлении, что и при низкой, отличаясь только по скорости.

Это предположение справедливо только в том случае, если условия разложения испытуемых порохов и ВВ при низких температурах практически не отличаются от условий разложения при высоких температурах. Поэтому при сравнении тех или иных методов испытания стойкости необходимо главное внимание обращать на условия, при которых протекает разложение.

Принято считать, что прогрессивное ускорение процесса разложения пороха наступает после того, как израсходуется активный стабилизатор. Поэтому при испытании химической стойкости очень важно установить “продолжительность жизни” или так называемый “запас химической прочности” пороха, то есть определить время, в течение которого разложение

пороха не сопровождается автокаталитическим ускорением (появлением кислых продуктов разложения).

Для оценки “запаса химической стойкости” в бывшем СССР применялись два метода: метод Вьеля и манометрический метод.

Метод Вьеля

Параметры метода: температура – 106,5 °С, время испытания – не менее 60 часов.

Пороха считаются химически стойкими в том случае, если параметры метода выдержаны без появления кислых продуктов разложения.

Теоретический расчет стойкости порохов по уравнению Аррениуса для условий их хранения в бывшем СССР показывает, что указанный метод испытания гарантирует химическую стойкость пороха в течение не менее 50 лет. Эти расчетные данные подтверждаются практикой.

Метод Вьеля применялся в СССР до 1987 года.

Манометрический метод

Параметры метода: температура – 125 °С, время испытания – 4,5 часа.

Пороха считаются химически стойкими, если при выдержанных параметрах испытания давление кислых продуктов разложения находится в пределах 20–220 мм рт. ст. Теоретический расчет по уравнению Аррениуса для условий хранения пороха в бывшем СССР показывает, что этот метод испытания гарантирует химическую стойкость порохов в течение не менее 50 лет.

Метод применяется с 1987 года.

Результаты сравнительного анализа указанных методов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнительный анализ методов определения химической стойкости порохов

Наименование метода	Параметры		Принцип	Норма химической стойкости
	Температура, °С	Время, ч		
Метод Вьеля	106,5	60	качественный – состояние продуктов разложения	покраснение лакмусовой бумаги не ранее, чем через 60 ч термостатирования
Манометрический метод	125,0	4,5	количественный – давление продуктов разложения	давление продуктов разложения не более 220 мм рт. ст

Имитируемые сроки хранения порохов τ_{xp} рассчитываются по формуле

$$\lg \tau_{xp} = \lg \tau_y + \frac{E}{2,3R} \left(\frac{1}{T_y} - \frac{1}{T_n} \right), \quad (1)$$

где τ_y , T_n – соответственно продолжительность, ч и температура, К ($^{\circ}\text{C}$) испытаний; E – энергия активации процесса теплового старения, Дж/моль (кал/моль); $R = 8,319$ Дж/моль·К (1,987 кал/моль· $^{\circ}\text{C}$); T_s – эквивалентная температура, установленная для заданных условий хранения.

Исходные данные и результаты расчета по формуле представлены в табл. 2.

Таблица 2. Продолжительность хранения порохов, имитируемая в процессе испытания химической стойкости разными методами

Наименование метода	Параметры испытаний			Энергия активации, кал/моль	T_s , $^{\circ}\text{C}$	Имитируемые сроки хранения, лет
	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Продолжительность, ч	Присутствие продуктов распада			
Метод Вьеля	106,5	60	с периодическим отводом	23000	13,84	130
Манометрический метод	125,0	4,5	без отвода	25000	14,52	98

Анализ результатов расчета, представленных в таблице 2, показывает, что оба метода тестирования гарантируют безопасное хранение порохов в течение не менее 50 лет. Для экспериментального подтверждения этого факта нами были проведены исследования по форсированному старению эталонного одноосновного пороха по параметрам указанных методов. В образцах определяли содержание стабилизатора, массу и давление продуктов разложения до и после термостатирования (табл. 3).

Таблица 3. Результаты испытания пороха по параметрам метода Вьеля и манометрического метода

Условия проведения анализа		Исходные данные			Конечные данные		
Температура, $^{\circ}\text{C}$	Время, ч	Содержание стабилизатора, % по массе	Масса навески, г	Давление продуктов разложения, мм рт. ст.	Содержание стабилизатора, % по массе	Потеря массы, % по массе	Давление продуктов разложения, мм рт. ст.
106,5	60	1,7	2,0	0	0,35	0,57	170
125,0	4,5	1,7	2,0	0	0,85	0,30	53

Результаты, представленные в табл. 3, подтверждают тот факт, что метод Вьеля является более жестким методом контроля стойкости порохов, чем манометрический. В то же время оба метода обеспечивают сохранение химической стойкости порохов в гарантийный период их хранения. Преимуществом манометрического метода является возможность его использования как для определения химической стойкости порохов, так и для оценки запаса химической стойкости ВВ.

Однако ни метод Вьеля, ни манометрический метод не могут быть использованы в качестве экспресс-метода оценки химической стойкости порохов и ВВ на карьерах, первый – из-за его продолжительности, второй – из-за сложности.

Для быстрой оценки химической стойкости разработаны и применяются многочисленные методы (т. н. пробы) [1–2]. Каждая проба имеет свои достоинства и недостатки. Они различаются температурой испытания (от 60 до 140 °С) и критериями, по которым проводится оценка химической стойкости (по наличию продуктов разложения, по давлению продуктов разложения, потере массы, по содержанию стабилизатора).

Чем выше температура испытания по пробе, тем менее точен и менее продолжителен метод. Приходится делать выбор – время или точность. При испытании на карьерах важно получить быструю оценку химической стойкости.

Для указанных условий можно рекомендовать пробу на наличие продуктов разложения (на появление бурых паров). Известно, что признаком неконтролируемого разложения порохов и ВВ является появление в продуктах разложения окислов азота, которые и придают им бурую окраску. Температура нагревания – 134,5 °С. Проба широко применяется в США и получила название “американская проба”. В США при выполнении этой пробы приняты следующие нормы (табл. 4).

Таблица 4. Параметры “американской пробы”

Наименование пороха	Изменение цвета метил-фиолетовой бумаги через, ч	Образование бурых паров через, ч	Вспышки через, ч
Одноосновный	1	2	5
Двухосновный	–	0,75	5

Сравнительные испытания нескольких партий одноосновных порохов показали хорошую сходимость результатов при определении химической стойкости манометрическим методом и методом на появление бурых паров (табл. 5).

Таблица 5. Результаты определения химической стойкости одноосновных порохов манометрическим методом и методом на появление бурых паров

Марка пороха	Содержание стабилизатора, % по массе	Химическая стойкость			
		Манометрический метод, мм рт.ст.	До появления бурых паров		
			Изменение цвета индикаторной бумаги, через, ч	Образование бурых паров, через, ч	Вспышки, через, ч
14/7	1,2	106	1,33	>2,0	>5,0
12/7	1,3	74	1,42	>2,0	>5,0
9/7	1,4	94	1,42	>2,0	>5,0
7/7	1,3	87	1,42	>2,0	>5,0
4/1	1,3	182	1,42	>2,0	>5,0
18/1	1,2	180	1,42	>2,0	>5,0
16/1	1,2	138	1,33	>2,0	>5,0

В заключение хотелось бы обратить внимание на то, что подход к определению химической стойкости порохов и ВВ по “американской пробе” не может быть одинаковым. Если для порохов критерием оценки химической стойкости является факт образования бурых паров, то для ВВ, из-за их многообразия по составу, таким критерием может быть вспышка. Необходимо добавить, что время τ_y , в течение которого не должна наступить вспышка ВВ, рассчитывается по уравнению (1) с предварительным определением энергии активации E процесса самовоспламенения.

1. Сапожников А. Теория взрывчатых веществ. – С.-Петербург, 1912. – 369 с.

2. Поздняков З.Г., Росси Б.Д. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания. – М.: Недра, 1977. – С. 212–214.

УДК 622.235.2

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И КОНСТРУКТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАРЯДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ НА СОДЕРЖАНИЕ ТОКСИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ГАЗАХ ВЗРЫВА

*А. Воеводка, докт.-инж. (Силезский технический университет, РП),
В.Г. Кравец, докт. техн. наук (НТУУ «КПИ»)*

Визначено основні заходи, які дозволяють обмежити або повністю виключити можливість утворення токсичних газів при підриванні шпурових зарядів у підземних умовах.