

4. Пат. РФ 2060380, МКИ Е 21 В 43/263. Способ дилатансионного торпедирования скважин и торпеда для его осуществления / Войтенко Ю. И., Михалюк А. В., Чуриков В. А., Кукшин В. Д. – Заявлено 12.04.92; Опубл. 19.06.96, Бюл. № 6.

5. Михалюк А. В. Торпедирование и импульсный разрыв пластов. – Киев: Наук. думка, 1986. – 207 с.

6. Войтенко Ю. И., Ткачук К. Н. Об изменении свойств геофизической среды при подземных взрывах / ФТПРПИ. – 1999. – № 3. – С. 45–50.

7. Лысюк Н. А., Михалюк А. В. Повышение безопасности прострелочно-взрывных работ в скважинах / Информ. бюл. по охране труда. – 2000. – № 3. – С. 20–21.

8. Экспериментальное и теоретическое исследование давления на устье скважины в условиях водяной забойки / Теоретические вопросы физики взрыва / Сб. науч. трудов МИФИ. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – С. 51–59.

УДК 662.221.1: 662.216.1

О СТАРЕНИИ ДЫМНОГО ПОРОХА

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

Процес старіння димних порохів розглянуто з точки зору хімічного та фізичного старіння. Хімічне старіння зумовлене взаємодією дерев'яного вугілля з киснем, енергія активації даного процесу – $82,1 \pm 0,2$ кДж/моль. Фізичне старіння зумовлене здатністю димних порохів сорбувати пари води. При вмісті води у порохів більше 1,13 % по масі стає можливою міграція нітрату калію у вигляді розчину усередині його зерна.

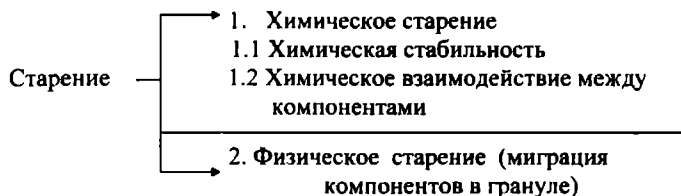
Дымный порох (ДП) продолжает до настоящего времени использоваться для взрывных работ на дневной поверхности. В соответствии с ГОСТ 1028-79 гарантийный срок его хранения составляет 20 лет при хранении в герметичной таре и 2 года при хранении в негерметичной таре.

Многолетний опыт эксплуатации ДП показывает, что, как правило, он обладает определенным ресурсом по времени хранения. Целенаправленным изучением закономерностей изменения свойств ДП в процессе хранения ранее не занимались, конкретные данные для составления научно обоснованного прогноза гарантийных сроков хранения отсутствуют.

В соответствии с ГОСТ 1028-79 промышленностью выпускается 17 марок ДП (в том числе и порох для взрывных работ), представляющих собой зерненую или порошкообразную механическую смесь компонентов. Химический состав и соотношение компонентов в смеси одинаковы для всех марок ДП (кроме пороха, предназначенного для огнепроводных шнуров). Пороха разных марок различаются преимущественно размерами зерен и их

плотностью. В состав ДП входят три компонента: окислитель (нитрат калия), горючее (сера + древесный уголь).

Свойства компонентов ДП, структура отдельного элемента ДП указывают на то, что процесс старения ДП определяется запасом химической стабильности его компонентов, химическим взаимодействием между его компонентами и постоянством физического состояния его гранул. Процесс старения ДП представлен на схеме:



В зависимости от условий хранения перечисленные составляющие старения могут проявлять себя одновременно, приоритетно или отсутствовать.

Условия хранения определяются природными факторами, преимущественно температурой и влажностью окружающей среды. Так, при хранении ДП в герметичной металлической таре природным фактором, влияющим на старение ДП, является температура, и процесс старения ДП будет определяться первыми двумя (1.1 и 1.2) составляющими процесса старения. При хранении ДП в негерметичной таре такими природными факторами являются температура и влажность, и процесс старения ДП будет определяться всеми тремя (1.1, 1.2, 2) составляющими процесса старения. При прогнозировании гарантийных сроков хранения ДП все три составляющих процесса старения должны рассматриваться во взаимосвязи.

Химическая стабильность гетерогенных систем, к которым относится и ДП, определяется химической стабильностью отдельных компонентов смеси, для нашего случая стойкостью неорганических компонентов (нитрата калия и серы) и органического компонента (древесного угля).

Данные дериватографического анализа свидетельствуют о том, что термическое разложение нитрата калия становится заметным при температуре, значительно превышающей температуру плавления (607 К). На холоде сера достаточно инертна, но при нагревании становится химически активной. Заметное взаимодействие с кислородом наступает лишь при повышенных температурах (503 К).

Особое внимание при исследовании было уделено древесному углю как единственному компоненту органического происхождения. Дериватограмма, представленная на рис. 1, показывает, что при нагревании пробы древесного угля до 523 К происходят два конкурирующих процесса: удаление влаги (с эндотермическим эффектом и потерей массы) и поглощение кислорода из окружающего пространства (с экзотермическим эффектом и увеличением массы). Повышение массы древесного угля связано с поверхностным окислением и накоплением кислородсодержащих групп [1]. При температурах

ниже 423 К, в интервале 383–413 К, древесный уголь подвергается окислению кислородом воздуха без значительной потери массы (до 4,5 %) и заметного изменения содержания в нем углерода. При температуре выше 523 К происходит интенсивное термическое разложение древесного угля – сначала за счет взаимодействия кислорода с органическими сопутствующими веществами, а затем вследствие взаимодействия кислорода с углеродным каркасом.

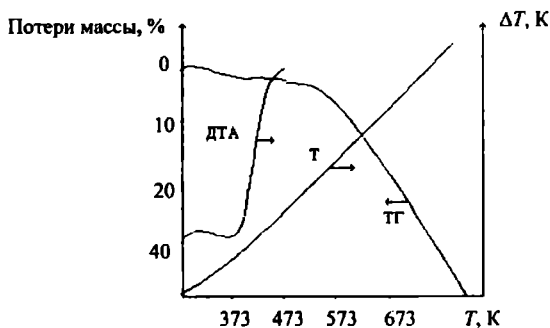


Рис. 1. Дериватограмма древесного угля в среде воздуха

Данный механизм окисления ДУ в интервале температур 383–413 К хорошо моделирует процессы, происходящие в нем при реальных условиях хранения.

Для определения кинетических параметров разложения древесного угля в интервале температур 383–413 К было проведено термостатирование в изотермических условиях.

Предварительными исследованиями было показано, что при термостатировании древесного угля в изотермических условиях происходит увеличение оптической плотности экстрактов древесного угля в 0,1-н водном растворе NaOH и показатель оптической плотности является критерием глубины превращения древесного угля. Кинетические кривые изменения оптической плотности D экстрактов древесного угля во времени t на выбранной нами аналитической длине волны 270 нм при различных температурах хорошо описываются уравнением скорости реакции первого порядка:

$$\ln \frac{D_0 - D_\infty}{D_i - D_\infty} = kt,$$

где D_i , D_0 , D_∞ – значения оптической плотности соответственно в момент времени i , в момент начала реакции и конца реакции; k – эффективная константа скорости реакции.

По этому уравнению были рассчитаны значения эффективных констант скорости реакции первого порядка и оценена величина энергии активации E

рассматриваемого процесса по тангенсу угла наклона линейной зависимости величин начальных скоростей реакции $W = \frac{\Delta D}{\Delta t}$ от температуры в координатах Аррениуса (рис. 2), которая составила $82,1 \pm 0,2$ кДж/моль.

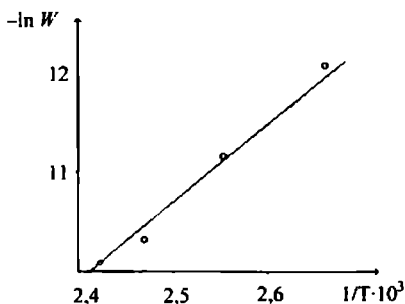


Рис. 2. Зависимость величины начальных скоростей реакций окисления древесного угля от температуры в координатах Аррениуса

Полученные данные показывают, что при решении прогнозных задач по химическому старению ДП необходимо исходить из того, что начало химических процессов при хранении древесного угля связано с низкотемпературным окислением древесного угля при значении $E = 82,1 \pm 0,2$ кДж/моль.

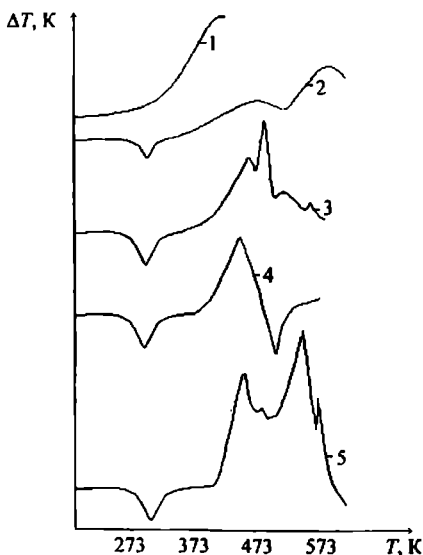


Рис. 3. Кривые ДТА образцов при неизотермическом нагреве в среде воздуха. Нумерация образцов соответствует таблице

Химическое взаимодействие между компонентами древесного угля исследовалось дериватографическим методом (кривые ДТА на рис. 3). Результаты расчетов энергии активации представлены в таблице.

Энергия активации процесса взаимодействия компонентов ДП

Образец	Соотношение компонентов	Интервал температур, К	E , кДж/моль
Древесный уголь	—	533–673	$33,7 \pm 0,2$
Древесный уголь + S	1,5:1,0	443–523	$40,6 \pm 0,2$
Древесный уголь KNO_3	5,0:1,0	583–673	$47,5 \pm 0,2$
S + KNO_3	1,0:7,5	423–493	$48,9 \pm 0,2$
Древесный уголь +S+ KNO_3	1,5:1,0:7,5	423–523	$32,9 \pm 0,2$

Зависимости, представленные на рис. 3, свидетельствуют о том, что заметное взаимодействие между компонентами ДП наступает при температуре выше 423 К. Только взаимодействие между серой и древесным углем наступает при более низких температурах и соответствует поведению древесного угля при этих же температурах. Энергия активации процесса интенсивного взаимодействия компонентов ДП находится в довольно узком диапазоне значений – от 32,9 до 48,9 кДж/моль. Основную роль в активации процесса глубокой термической деструкции ДП играют химические реакции серы с нитратом калия и древесным углем.

Данные изотермических кинетических исследований смесей компонентов ДП в среде воздуха при температурах 383–413 К показывают, что химического взаимодействия между компонентами ДП не происходит.

Анализ результатов исследований химической стабильности и химического взаимодействия компонентов позволяет сделать следующие выводы:

ДП химически стабилен при температурах хранения; определяющим процессом для данных условий является окисление древесного угля;

величину энергии активации $E = 82,1 \pm 0,2$ кДж/моль рекомендуется использовать в кинетических расчетах химического старения ДП.

Проанализируем результаты экспериментального исследования физической стабильности. Физическая нестабильность ДП связана с потенциальной способностью древесного угля сорбировать влагу и гигроскопичностью нитрата калия. Для прогнозных расчетов необходимо знать предельное значение количества поглощенной порошком влаги ($q_{пр}$), при котором в грануле начинаются миграционные процессы нитрата калия (в водном растворе), то есть соблюдаются условия

$$q_{\max} \leq q_{пр}.$$

Параметр $q_{пр}$ является индивидуальной характеристикой ДП и соответствует началу конденсации паров воды в капиллярах и созданию условий растворения нитрата калия. Для оценки сорбционной активности и определения $q_{пр}$ были сняты изотермы сорбции отдельных компонентов и ДП. Результаты исследования эксикаторным методом представлены на рис. 4.

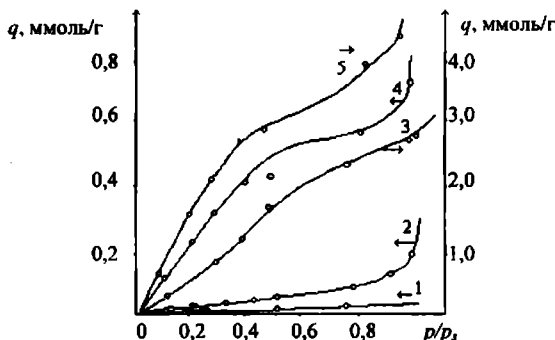


Рис. 4. Изотермы сорбции паров воды при температуре 295 К: 1 – сера; 2 – KNO_3 ; 3 – сера + древесный уголь; 4 – ДП; 5 – древесный уголь; p – равновесное давление пара; p_s – давление насыщенного пара

Анализ зависимостей (рис. 4) показывает, что наиболее активным компонентом ДП по отношению к воде является древесный уголь, менее активным – сера. Нитрат калия в очень небольших количествах сорбирует воду при значениях $p/p_s = 0,01-0,8$, но начинает проявлять свойства гигроскопичности при $p/p_s > 0,9$, что приводит к резкому увеличению количества поглощения воды. Гранулы ДП сорбционно малоактивны, при влажности окружающей среды $p/p_s > 0,9$ происходит резкое увеличение адсорбции паров воды за счет проявления гигроскопических свойств нитрата калия.

Параметр $q_{пр}$, полученный по точке перегиба изотермы в области $p/p_s > 0,9$ (область перехода к капиллярной конденсации), составляет для ДП 0,63 ммоль/г (1,13 %).

Таким образом, на основании полученных результатов можно считать, что процесс химической стабильности ДП определяется процессом термоокисления древесного угля с энергией активации $E = 82,1 \pm 0,2$ кДж/моль, а процесс физической стабильности возможен при содержании влаги в ДП больше 1,13 % по массе ($q_{пр}$). Эти параметры могут быть использованы при построении математической модели процесса старения ДП.

1. *Бронзов О. В., Уткин Г. К., Кислицын А. Н. и др. Древесный уголь. Получение, основные свойства и области применения древесного угля.* – М.: Лесн. промышленность, 1979. – 137 с.

2. *Стась Н. Ф., Рудко Ф. Г., Зильберман М. В. Окисление модифицированного хемосорбентами активного угля // Журнал прикл. химии.* – 1989. – Т. 62, № 5. – С. 961–965.

УДК 622.235

ВИКОРИСТАННЯ ЕФЕКТУ ЗУСТРІЧІ ДЕТОНАЦІЙНИХ ХВИЛЬ ДЛЯ ПІДСИЛЕННЯ ДІЇ ВИБУХУ НА РІВНІ ПІДОШВИ УСТУПУ

О. О. Фролов, канд. техн. наук (НТУУ “КПІ”)

Приведены результаты исследования явления встречи детонационных волн. Рассмотрены различные системы инициирования в контексте их применения на карьерах для получения эффекта встречи детонационных волн на уровне подошвы уступа.

При проведенні підривних робіт на кар'єрах одним з основних факторів, які визначають якість вибуху, є проробка підшви уступу. Для посилення дії вибуху в нижній частині заряду застосовуються такі способи: розширення нижньої частини свердловини, застосування комбінованих зарядів і використання ефекту зустрічі детонаційних хвиль (ДХ). Перші два способи потребують значних затрат і їх застосування не завжди можливе за технічними і технологічними причинами. В першу чергу це стосується формування зарядів в обводнених свердловинах, коли необхідно застосовувати дорогі водостійкі вибухові речовини (ВР). Спосіб використання ефекту зустрічі детонаційних хвиль є найпростішим і не потребує ніяких додаткових затрат. Суть його полягає у розташуванні верхнього і нижнього бойовиків таким чином, щоб детонаційні хвилі, які поширюються від бойовиків по ВР, зустрілися на рівні підшви уступу. В місці зустрічі цих хвиль має місце значне підвищення тиску. Теоретично це питання розглядається, зокрема, в роботі [1], в якій досліджується вплив розміщення точок ініціювання на ефективність передачі енергії вибуху в напрямку, перпендикулярному лінії з'єднання цих точок. Ці висновки підтверджуються також експериментальними даними. Встановлено [2], що при зустрічі ДХ можна досягти підвищення тиску в 2,6 рази в напрямку, перпендикулярному лінії з'єднання джерел утворення детонаційних хвиль.

З метою перевірки можливості використання ефекту зустрічі ДХ для підсилення дії вибуху на рівні підшви уступу були проведені промислові випробування по підриванню вертикальних свердловинних зарядів [3]. Для