

Приведенные данные (см. табл. 6) свидетельствуют о том, что существенное различие боевика и заряда по акустическим жесткостям может вызвать непредвиденное падение скорости детонации в заряде вследствие высокого коэффициента отражения энергии взрыва боевика и, соответственно, меньшей доли энергии, перешедшей в основной заряд. Компенсировать потери энергии боевика можно либо за счет увеличения общей массы, либо путем регулирования процесса передачи энергии боевика иницируемому заряду изменением импеданса инициатора, его формы и диаметра, то есть активной части иницирующего заряда.

1. Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкович К. П. Физика взрыва. – М.: Наука, 1973. – 703 с.

2. Cudzilo S., Maranda A, Nowaczewskij, Trzcinski W. O szacowaniu parametrów fal uderzeniowych generowanych w ośrodku inercyjnym ciśnieniem produktów detonacji // Тр. междунар. конф. «Materiały wybuchowe i technika strzelnicza». – Т. 1. – Гливице: Изд. Agat Print. – 1993. – С. 46–59.

3. Cudzilo S., Maranda A, Nowaczewskij, Trzcinski W. Badanie wpływu charakterystyk detonatora na parametry fal uderzeniowych w ośrodku inercyjnym // Тр. междунар. конф. «Materiały wybuchowe i technika strzelnicza». – Гливице: Изд. Agat Print. – 1993. – Т. 1. – С. 60–69.

4. Сироткин В. К., Сумин Е. В. Взрыв в насыщенных хрупкоразрушаемых средах // Теория динамических явлений в твердых телах и горных породах. – М.: МИФИ. – 1981. – С. 3–17.

5. Новиков В. Д., Луговой П. З. Подводные и прибрежные взрывы. – К.: Наукова думка, 1982. – 136 с.

УДК 662.221.1:662.216.1

## О СВЯЗИ ХИМИЧЕСКОГО И ФИЗИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ДЫМНОГО ПОРОХА

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

*Розглянуто механізм взаємозв'язку процесів хімічного та фізичного старіння димного пороху. Показано, що пов'язуючим фактором виступають кисневмісні поверхневі групи деревного вугілля.*

Ранее было показано [1], что при хранении дымного пороха на него оказывают негативное влияние кислород и вода. Действие кислорода связано с накоплением кислородсодержащих групп на поверхности древесного угля, что отрицательно сказывается на химической стойкости дымного пороха. Действие влаги связано с ее адсорбцией гранулами дымного пороха и созданием условий

к перераспределению компонентов дымного пороха по объему гранулы, что приводит к ухудшению физической стабильности дымного пороха. При выявлении механизма старения дымного пороха важно знать степень зависимости этого процесса от действия кислорода и влаги.

Для выявления механизма адсорбции паров воды активными углями рассмотрим две концепции [2]:

- о капиллярно-конденсационном механизме заполнения пор;
- о первичных адсорбционных центрах (ПАЦ) и специфическом взаимодействии воды с углеродной поверхностью.

Можно предположить, что сорбционная активность дымного пороха по отношению к парам воды будет определяться и количеством ПАЦ на поверхности древесного угля. При хранении дымного пороха за счет взаимодействия кислорода с поверхностью его гранул количество кислородсодержащих поверхностных групп будет меняться, что скажется на сорбционных характеристиках дымного пороха по отношению к влаге.

На основании вышесказанного исследование хемосорбции кислорода и сорбции водяного пара дымным порошком и выявление взаимосвязи между этими процессами представляет значительный интерес.

Количество ПАЦ на поверхности древесного угля вычисляется по уравнению Ленгмюра для локализованной адсорбции в области низких давлений ( $p/p_s \leq 0,1$ ), согласно которому адсорбция определяется, в основном, взаимодействием молекул воды с ПАЦ, либо по уравнению БЭТ для полимолекулярной адсорбции в области средних давлений ( $0,1 < p/p_s \leq 0,6$ ), где адсорбция определяется, кроме взаимодействия молекул воды с ПАЦ, еще и удельной поверхностью адсорбента [2].

В общем виде имеем:

$$\alpha = \alpha_m K,$$

где  $\alpha$  – величина адсорбции;  $\alpha_m$  – концентрация ПАЦ;  $K$  – константа.

В уравнении Ленгмюра  $K = \frac{cp}{1+cp}$ , в уравнении БЭТ

$$K = \frac{c}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (c-1) \frac{p}{p_s}\right]} \frac{p}{p_s},$$

где  $c$  – коэффициент, определяющий форму изотермы адсорбции, пропорциональный энергии взаимодействия молекул пара с древесным углем;  $p$  – равновесное давление;  $p_s$  – давление насыщенного пара.

Природу ПАЦ изучали методами ИК-, УФ-спектроскопии и методом нейтрализации поверхностных групп основаниями различной силы. Если ИК- и УФ-спектроскопия показала наличие на поверхности угля кислородсодержащих групп, то метод нейтрализации [3] позволил получить их количественную оценку в сравнении с количеством ПАЦ, рассчитанным по результатам сорбционных исследований.

ПАЦ на поверхности угля по своей природе представляют собой кислородсодержащие группы различной силы. Считается, что  $\text{NaHCO}_3$  нейтрализует только наиболее сильнокислотные группировки,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – сильно- и слабокислотные карбоксильные группы, а  $\text{NaOH}$ , кроме того, еще и фенольные группы.

Таблица 1. Количество кислородсодержащих групп, нейтрализуемых растворами оснований различной силы ( $a_0$ ), и число ПАЦ ( $\alpha_m$ ) по БЭТ

Образец	$a_0$ , ммоль/г, из 0,1-н раствора			Число ПАЦ по БЭТ	
	$\text{NaHCO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaOH}$	$\alpha_m$ , ммоль/г	C
Древесный уголь	$0,35 \pm 0,5$	$0,55 \pm 0,25$	$1,25 \pm 0,15$	$1,6 \pm 0,5$	$4,8 \pm 1,3$
Древесный уголь-сера	$0,225 \pm 0,025$	$0,325 \pm 0,025$	$0,75 \pm 0,05$	$0,93 \pm 0,03$	$2,2 \pm 1$
Дымный порошок	–	–	$0,225 \pm 0,025$	$0,27 \pm 0,02$	$3,5 \pm 0,3$

Из табл. 1 видно, что количество поверхностных групп, нейтрализуемых 0,1-н раствором  $\text{NaOH}$ , и количество ПАЦ, определенное по БЭТ, довольно близки по своему значению. С одной стороны, это указывает на приоритетную роль ПАЦ в процессе адсорбции влаги древесным углем и, как следствие, дымным порошком. С другой стороны, это свидетельствует о существовании зависимости между содержанием кислородсодержащих групп и количеством адсорбированной влаги.

Взаимодействие кислорода с поверхностью древесного угля изучалось при низких температурах методом газовой хроматографии [4], при повышенных температурах – манометрическим методом с количественным определением кислородсодержащих групп методом титрования. Изотермы сорбции кислорода на древесном угле представлены на рис. 1.

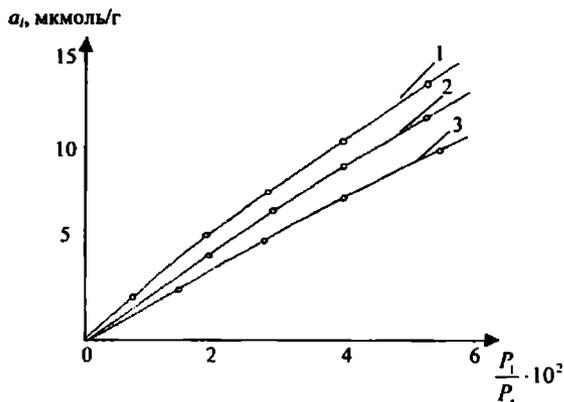


Рис. 1. Сорбция кислорода древесным углем при температурах: 1 – 40 °С; 2 – 50 °С; 3 – 70 °С

С использованием логарифмической формы уравнения Клаузиуса–Клапейрона и данных, представленные на рис. 1, была рассчитана теплота сорбции кислорода, которая составила порядка 26,9 кДж/моль (~6,4 ккал/моль). Ее величина указывает на то, что при низких температурах (40–70 °С) сорбция кислорода преимущественно носит физический характер без видимого химического взаимодействия с поверхностью угля.

Известно, что характер взаимодействия кислорода с углем при повышенных температурах очень сложный [5], что указывает на вероятность протекания нескольких процессов. Последовательно они могут быть представлены так: адсорбция → химическое взаимодействие с образованием кислородсодержащих поверхностных групп → деструкция кислородсодержащих групп с выделением оксидов углерода → окисление углеродного каркаса с выделением оксидов углерода. Это подтверждается данными дериватографических исследований. На рис. 2 представлены кинетические кривые взаимодействия кислорода с углем, полученные манометрическим методом с применением компенсационного датчика типа Бурдона.

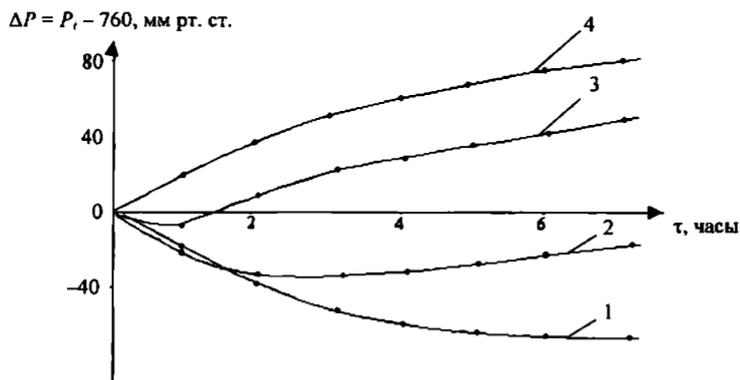


Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия кислорода с углем при температурах: 1 – 110 °С; 2 – 120 °С; 3 – 130 °С; 4 – 140 °С

Анализ кинетических кривых показывает, что при 110 °С (кривая 1) взаимодействие между углем и кислородом происходит по механизму адсорбции и химического взаимодействия с образованием (перегруппировкой) кислородсодержащих групп. При 120 °С (кривая 2) начинаются процессы деструкции кислородсодержащих групп, после двух часов термостатирования вслед за снижением давления в датчике начинается его подъем. При 130 и 140 °С (кривые 3, 4) преимущественно идет деструкция поверхностных групп угля с выделением газообразных продуктов и окисление самого угля.

Видно, что процессу деструкции предшествует процесс хемосорбции кислорода. Так, повышенному газовыделению при 130–140 °С (рис. 2, кривые 3, 4) соответствует повышенное содержание кислородсодержащих групп (рис. 3, кривые 2, 1). С точки зрения поставленной задачи было важно определить максимально возможную хемосорбцию кислорода. Испытания при длительном термостатировании показали, что максимальное количество кислородсодержащих групп достигает 2,30 ммоль/г за 30 часов термостатирования при 140 °С.

Одновременно с помощью метода нейтрализации определялось содержание кислородсодержащих групп. На рис. 3 представлены кинетические кривые, которые подтверждают сложный характер взаимодействия кислорода с углем.

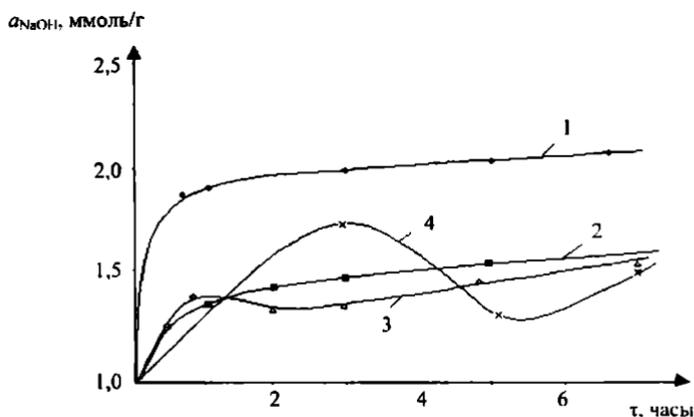


Рис. 3. Изменение количества кислородсодержащих групп на поверхности угля при термостатировании: 1 – 140 °С; 2 – 130 °С; 3 – 120 °С; 4 – 110 °С

Полученные результаты подтверждают общий взгляд на взаимодействие кислорода с углем, которое при температуре до 100 °С имеет сорбционный характер, при температуре 100–120 °С – хемосорбционный характер, при температуре выше 120 °С – деструктивный характер при следующих энергетических параметрах: 26,9 кДж/моль (теплота сорбции), 82,1 кДж/моль (энергия активации хемосорбции [1], 172,2 кДж/моль (энергия активации процесса деструкции).

В табл. 2 приведены данные по адсорбции водяного пара, полученные опытным путем с помощью весов Мак-Бена по БЭТ и рассчитанные на случай предельного (при хранении) количества кислородных групп на поверхности угля, равного 2,30 ммоль/г.

Таблица 2. Сравнительные (опытные\* и расчетные) параметры адсорбции водяного пара древесным углем и дымным порошком

Обозначение параметра	Древесный уголь		Дымный порошок	
	$\alpha_m$ , ммоль/г	1,6*	2,30	0,27*
$\alpha_{0,6}$ , ммоль/г	2,85*	4,10	0,42*	0,61

\* – параметры получены с помощью весов Мак-Бена.

Анализ результатов показывает, что если при хранении дымного пороха количество кислородсодержащих групп на поверхности древесного угля и достигнет предельного значения 2,30 ммоль/г за счет хемосорбции кислорода, то содержание влаги в дымном порошке при  $p/p_s = 0,6$  не превысит 0,61 ммоль/г (1,10 %).

Таким образом, фактором, связывающим процессы химического и физического старения дымного пороха, является наличие на поверхности угля ПАЦ (кислородсодержащих групп). При химическом старении их количество увеличивается, что приводит к росту ПАЦ, сорбции водяного пара и потере физической стабильности. Однако расчет показывает, что при максимально возможном количестве ПАЦ при хранении содержание влаги в дымном порошке не превышает предельно допустимого значения 1,13 %.

1. Буллер М. Ф. О старении дымного пороха // Вісник НТУУ "КПІ". Серія "Гірництво": Збірник наукових праць. – Київ. – 2002. – Вип. 6. – С. 57–63.

2. Вартанян Р. М., Волощук А. М. Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 11. – С. 1055–1072.

3. Исследование сорбционных и ионообменных свойств окисленных углей из древесины / Д. Н. Стражеско, И. А. Тарковская, А. Н. Завьялов, А. Н. Кислицин, А. Ф. Дивнич, В. Е. Гоба / Адсорбция и адсорбенты. – К.: Наук. думка. – 1975. – Вип. 3. – С. 8–13.

4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А. В. и Древинга В. П. – М.: Изд-во МГУ, 1973. – 447 с.

5. Ефимов Л. М., Завьялов А. Н. Окисление древесного угля молекулярным кислородом // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1972. – № 2. – С. 16–17.