

## ГЕОТЕХНОЛОГІЯ

УДК 622.235.213

### ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕТРАМОНІВ – БЕЗТРОТИЛОВИХ ВИБУХОВИХ СУМІШЕЙ

***В. С. Прокопенко, докт. техн. наук, І. В. Косьмін, А. І. Лучко, інженери  
(ЗАТ “Техновибух”), А. В. Прокопенко, асп. (НТУУ “КПІ”)***

*Приведены результаты анализа термодинамических характеристик новых безтритиловых взрывчатых составов – тетрамонов, разработанных в ЗАО «Техновзрыв».*

Проблеми підвищення економічної ефективності, технологічної та екологічної безпеки вибухової технології руйнування гірських порід у кар'єрах були, є і в найближчому майбутньому будуть актуальними, оскільки потреба в гірничій масі зростає і поки що немає джерел енергії, за допомогою яких можна було б, як і під час вибуху, за короткий проміжок часу зруйнувати значні об'єми гірської породи. Тому багатьма науковими і виробничими колективами України, Росії та інших країн ведуться інтенсивні пошуки з різних напрямків вибухової справи: вивчення і уточнення механізму дії вибуху зарядів різного складу, форми та просторового розміщення в різноманітних гірських породах; розробка технологічних прийомів і технічних засобів заряджання тощо.

Зокрема, доведено [1–2], що ефективне руйнування гірських порід можна здійснювати за допомогою вибухових речовин (ВР), які готуються на місці проведення підричних робіт з використанням простих і дешевих компонентів. Ці речовини повинні допускати механізацію процесів приготування і заряджання, мати стабільні вибухові властивості та водостійкість.

У працях [3–5] наведені результати досліджень окремих фізико-хімічних і вибухових властивостей безтритилових вибухових сумішей, розроблених у ЗАТ “Техновибух”, які забезпечують: можливість механізації їх приготування і заряджання, регулювання об'ємної концентрації енергії вибуху, рівномірне дроблення порід, зменшення виходу негабаритних фракцій і зниження вартості руйнування порід. У праці [6] викладені результати розробки і впровадження фізико-технічних основ руйнування скельних порід вибухами свердловинних зарядів, сформованих із зазначених вибухових сумішей у поліетиленових рукавах. Оскільки в працях [3–6] не висвітлені результати розрахунків термодинамічних характеристик розроблених вибухових сумішей, виконаємо такий аналіз для безтритилової суміші – тетрамону.

Тетрамони являють собою ВР, які готують на основі гранульованої (тетрамони марки ГС) або порошкоподібної (тетрамони марки ПС) аміачної селітри (АС) і невибухових компонентів: дизельного пального (ДП) марки Л або З або масла індустріального; порошку залізної руди, виготовленого з

залізорудного концентрату (ЗРК); вати кордного волокна (КВ). У склад ЗРК входить багато оксидів різних металів. Однак основна маса представлена оксидами заліза ( $\text{FeO}$  – 28,6 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 59,9 %) і кремнію ( $\text{SiO}_2$  – 9,06 %) – разом 97,56 %. Оскільки вміст ЗРК у складі тетрамонів відносно невеликий, вміст оксидів інших елементів враховувати не будемо. Склад ЗРК братимемо у вигляді:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 60 %,  $\text{FeO}$  – 30 %,  $\text{SiO}_2$  – 10 %.

До основних термодинамічних характеристик ВР належать: теплота вибуху  $Q_v$ , питомий об'єм газів вибуху  $V_0$ , температура вибуху  $T$ , питомі теплоємності  $c_v$  і  $c_p$ , показники адіабати  $\gamma$  і політропи  $n$  продуктів вибуху (ПВ), початковий тиск ПВ  $P_n$ .

Теплоту вибуху  $Q_v$  визначимо згідно з законом Гесса у вигляді різниці між теплотою утворення ПВ  $\sum q_{\text{пв}}$  і теплотою утворення ВР  $q_{\text{вр}}$  [7]:

$$Q_v = \sum q_{\text{пв}} - q_{\text{вр}} \quad (1)$$

Складність розрахунків за формулою (1) пов'язана з визначенням істинного складу ПВ на момент завершення процесу їх розширення або будь-якої іншої стадії, при якій визначається тепловий ефект вибуху.

З багатьох можливих значень  $Q_v$  зазвичай беруть два значення, які відповідають двом характерним точкам стану ПВ: в початковий момент вибуху, тобто в самій детонаційній хвилі після завершення розкладу ВР (у точці Чепмена–Жуге), і при розширенні газів до тиску повітряного середовища. Відповідні теплоти А. Я. Апіні і Ю. А. Лебедев умовно назвали детонаційною і фугасною. Однак і ці теплоти не можна розглядати як деякі сталі величини ВР, які залежать тільки від їх хімічного складу. Детонаційна теплота може залежати від тиску в детонаційній хвилі, який значною мірою визначається щільністю ВР, а фугасна теплота залежить від тиску зовнішнього середовища і газодинамічних умов процесу розширення ПВ.

Найбільш означеною термодинамічною характеристикою є теплота вибуху  $Q_m$ , яка відповідає максимальному тепловому ефекту, можливому під час вибуху даної ВР. Ця величина є сталою ВР, оскільки вона визначається тільки її хімічним складом і досягається у випадку, коли утворюються вищі окисли горючих елементів ВР.

Для розрахунку фугасної теплоти вибуху  $Q_f$  часто використовують принцип Ла-Шательє, згідно з яким кінцевий склад ПВ повинен відповідати максимальному об'єму газів  $V_m$ . Розрахунок по  $V_m$  передбачає таку послідовність витрати кисню: спочатку на окислення вуглецю до окису, потім рівними долями на окислення водню до води і окису вуглецю до двоокису. Недоліком даної методики є те, що вона не враховує вплив охолодження газів у процесі їх розширення на рівноважні реакції, які проходять з виділенням тепла.

Відомо [7], що хімічні реакції вибухового перетворення сумішевих ВР протікають у двох режимах: детонації (у детонаційній хвилі) і дефлаграції (швидке горіння і вторинні реакції в ПВ). Відповідно фугасну (фактичну теплоту вибуху  $Q_f$ ) можна записати у вигляді суми детонаційної  $Q_d$  і дефлаграційної  $Q_i$  теплот вибуху:

$$Q_f = Q_d + Q_t. \quad (2)$$

Згідно з рекомендаціями [8] величину фугасної теплоти вибуху  $Q_f$  визначимо по усередненому складу ПВ, отриманому розрахунками на максимальне газовиділення  $V_m$  під час вибуху (реакції II типу) і на максимальну теплоту вибуху  $Q_m$  (реакції I типу).

Детонаційну теплоту вибуху  $Q_d$  визначимо за формулою [9]

$$Q_d = Q_m \left[ 1 - (0,528 - 0,165\rho_0)(1,4 - \alpha_k)^{1,4} \right], \quad (3)$$

де  $\rho_0$  – щільність ВР;  $\alpha_k$  – кисневий коефіцієнт.

При відомих значеннях теплот  $Q_f$  і  $Q_d$  дефлаграційну теплоту вибуху  $Q_t$  знаходимо з формули (2)

$$Q_t = Q_f - Q_d. \quad (4)$$

Оскільки під час вибуху ВР з нульовим і позитивним кисневим балансом майже повністю утворюються вищі окисли горючих елементів, то фактичну (фугасну) теплоту вибуху цих ВР можна вважати близькою до  $Q_m$ . Тому розрахунок термодинамічних характеристик ВР з позитивним і нульовим кисневим балансом автори виконували по реакціях першого типу, тобто на  $Q_m$ . Для ВР з негативним кисневим балансом розрахунки виконувалися як по реакціях першого типу (на  $Q_m$ ), так і другого типу (на  $V_{max}$ ). А при подальшому аналізі і розрахунку термодинамічних характеристик автори користувалися усередненими їх величинами. Решта термодинамічних характеристик визначається за відомими методиками [7]. Зокрема, кисневий баланс суміші розраховували за формулою

$$K_6 = \frac{\left[ c - \left( 2a + \frac{b}{2} + \frac{3}{2}e + \frac{f}{2} \right) \right] 16}{12a + b + 14d + 16c + 56e + 28f} 100\%, \quad (5)$$

де  $a, b, c, d, e$  і  $f$  – число атомів відповідно вуглецю, водню, кисню, азоту, заліза і кремнію, а кисневий коефіцієнт

$$\alpha_k = \frac{c}{2a + \frac{b}{2} + \frac{3}{2}e + \frac{f}{2}}. \quad (6)$$

Питомий об'єм ПВ

$$V_0 = 22,4 \sum m, \quad (7)$$

де  $\sum m$  – число молів газоподібних ПВ, моль/кг.

Температура вибуху [7]

$$t_n = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4Q_n \cdot B}}{2B}, \quad (8)$$

де  $Q_n$  – теплота вибуху одного кілограма ВР (для ВР з  $K_6 \geq 0$  приймасмо

$Q_a = Q_m$ ;  $A = \sum a_i n_i$ ;  $B = \sum b_i n_i$ ;  $n_i$  – число молів  $i$ -го компонента ПВ під час вибуху одного кілограма ВР;  $a_i$ ,  $b_i$  – емпіричні табличні коефіцієнти.

За даною методикою для 54 складів тетрамонів було розраховано: умовну хімічну формулу; кисневий баланс і кисневий коефіцієнт; склад продуктів вибуху; детонаційну, фугасну і дефлаграційну складові теплоти вибуху; питомий об'єм, температуру і теплоємність газів; показники адиабати і політропи; початковий тиск. Розраховані усереднені значення термодинамічних характеристик. При дослідженні фіксувався сумарний вміст у суміші АС, ДТ, кордного волокна і ЗРК. У межах сумарного вмісту КВ і ЗРК змінювали вміст окремих компонентів (зі збільшенням вмісту КВ відповідно зменшували вміст ЗРК і навпаки). Ураховуючи, що тетрамони відрізняються від звичайних вибухових сумішей типу АС–ДТ наявністю в своєму складі КВ і ЗРК, оцінимо вплив процентного вмісту вказаних компонентів на значення термодинамічних характеристик тетрамонів.

Установлено (рис. 1), що залежності фугасної теплоти вибуху  $Q_f$  від вмісту в тетрамонах КВ при різному вмісті інших компонентів мають чітко виражені максимуми. На рис. 1...6 лініям 1...6 відповідає вміст АС і ДТ: 1 – АС = 88 % і ДТ = 2 %; 2 – 88 і 3 %; 3 – 88 і 4 %; 4 – 88 і 6 %; 5 – 90 і 2 %; 6 – АС = 90 % і ДТ = 4 % . Зі збільшенням вмісту в суміші КВ (відповідному зменшенні ЗРК) фугасна теплота вибуху лінійно зростає, а після досягнення максимальної величини лінійно зменшується, хоч і не так швидко, як проходило її зростання.

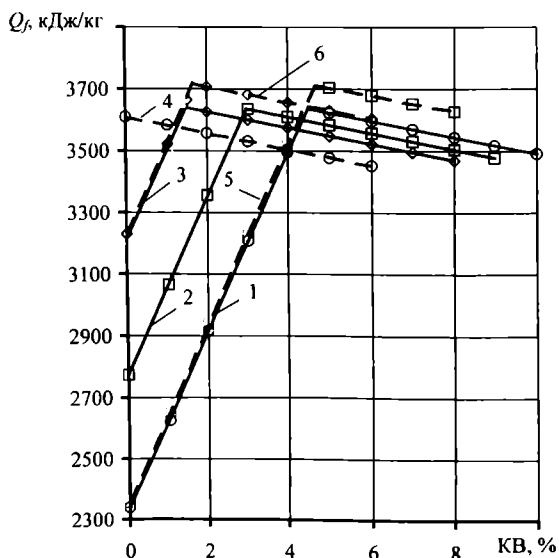


Рис. 1. Залежність фугасної теплоти вибуху тетрамонів від вмісту в їх складі кордного волокна при фіксованих значеннях вмісту АС і ДТ

Стосовно фугасної теплоти вибуху можна зробити такі висновки. По-перше, для отримання максимального теплового ефекту вибуху потрібно забезпечувати компонентний склад суміші з  $\alpha_k = 1$ . По-друге, максимальне значення фугасної теплоти вибуху слабо залежить від вмісту компонентів у суміші і лежить у межах 3600...3700 кДж/кг, причому зростає в цих межах із збільшенням АС у суміші. По-третє, з достатньою точністю можна прийняти залежності  $Q_f = f(\alpha_k)$  лінійними і єдиними для всіх розглянутих випадків.

Значення дефлаграційної теплоти вибуху  $Q_i$  із збільшенням вмісту горючих компонентів (КВ і ДТ) однозначно зростає практично в усьому дослідженому діапазоні зміни компонентного складу сумішей (рис. 2).

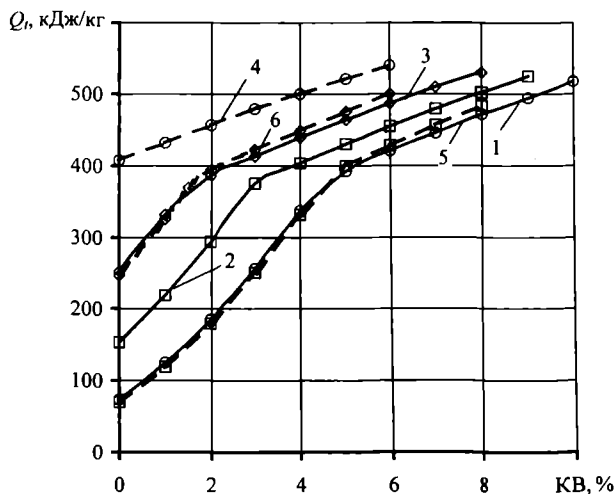
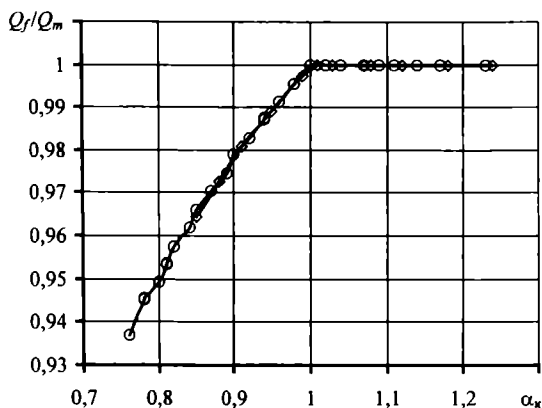


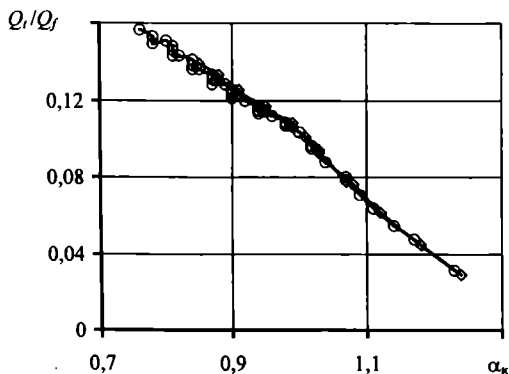
Рис. 2. Залежність дефлаграційної теплоти вибуху від вмісту в суміші КВ при фіксованих значеннях вмісту АС і ДТ

Оскільки зі збільшенням вмісту горючих компонентів кисневий баланс суміші зменшується, то в цьому випадку зростає роль вторинних реакцій в ПВ. Характерним є те, що для тетрамонів з різним компонентним складом отримані єдині залежності величин відношень  $Q_f/Q_m$  і  $Q_i/Q_f$  від кисневого коефіцієнта (рис. 3, б). Зауважимо, що відношення  $Q_i/Q_m$  можна ототожнити з коефіцієнтом реалізації енергії вибуху (згідно з В. А. Авакяном). Зі збільшенням  $\alpha_k$  відношення  $Q_f/Q_m$  монотонно зростає. При  $\alpha_k \geq 1,0$  маємо  $Q_f = Q_m$ . Величина відношення  $Q_i/Q_f$  зі збільшенням  $\alpha_k$  монотонно зменшується (рис. 3, б), що свідчить про послаблення ролі вторинних хімічних реакцій в процесі вибухового перетворення сумішей при збільшенні кисневого балансу ВР. Збільшення кількості горючих компонентів (ДТ і КВ) у сумішах зверх оптимальної величини, за якою  $\alpha_k = 1,0$ , приводить під час вибуху до інтенсивного збільшення в ПВ окислів вуглецю, тобто реакція генераторного

газу  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C} + 172,5$  кДж протікає справа наліво з поглинанням тепла. Причому реакції дисоціації вуглекислого газу  $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2 - 566,8$  кДж і дисоціації водяної пари  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2 - 483,9$  кДж практично не відбуваються. Згідно з цим фугасна теплота вибуху (див. рис. 1) зменшується, зменшується коефіцієнт реалізації енергії (див. рис. 3, а), зростає роль вторинних реакцій, про що свідчить збільшення значень  $Q_i/Q_f$  (див. рис. 3, б) і збільшення  $Q_i$  (див. рис. 2). При цьому зменшуються теплоємність ПВ та їх температура (рис. 4).



а



б

Рис. 3. Залежність частки фугасної теплоти вибуху в максимальній теплоті вибуху (а) і частки дефлаграційної теплоти вибуху в фугасній теплоті (б) від кисневого коефіцієнта  $\alpha_k$

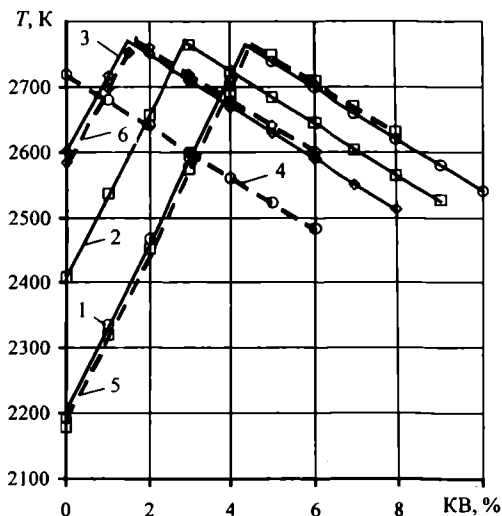


Рис. 4. Залежність температури вибуху від вмісту в суміші KB при фіксованих значеннях вмісту AC і DT

Максимальна температура вибуху для досліджених ВР становить 2750...2770 K і досягається при  $\alpha_k = 1,0$ . Об'єм газів вибуху зі збільшенням вмісту горючих компонентів у суміші (DT і KB) зростає (рис. 5) через збільшення вмісту в суміші водню, який входить у склад горючих добавок.

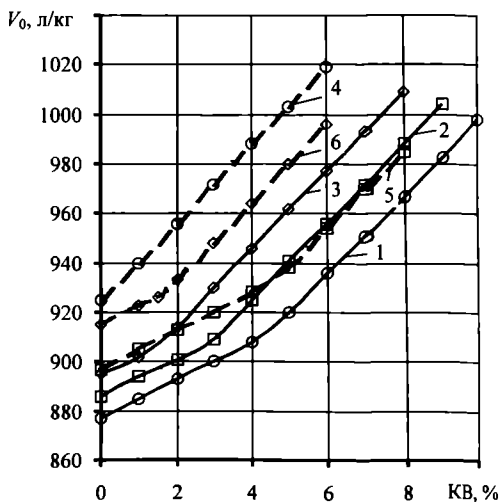


Рис. 5. Залежність питомого об'єму газів вибуху від вмісту в суміші KB при фіксованих значеннях вмісту AC і DT

Початковий тиск  $P_n$  газоподібних ПВ спочатку збільшується зі збільшенням вмісту горючих добавок (рис. 6). Однак після досягнення максимальної величини, яка залежить від вмісту в суміші ДТ, початковий тиск практично лінійно падає, незважаючи на збільшення об'єму газоподібних ПВ.

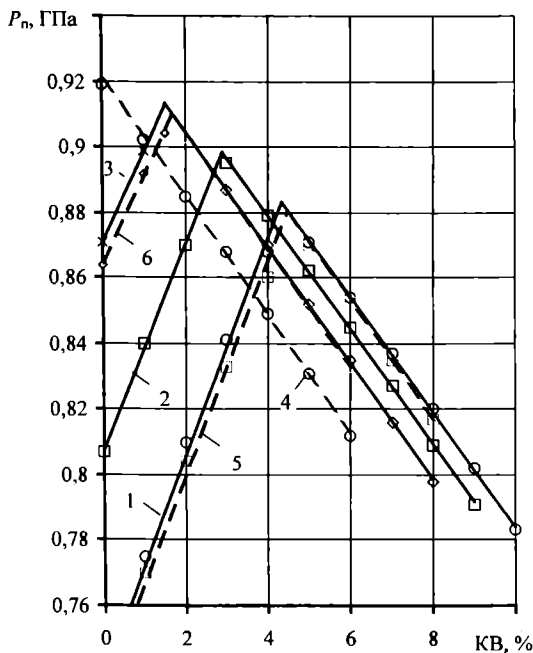


Рис. 6. Залежність початкового тиску ПВ від вмісту в суміші КВ при фіксованих значеннях вмісту АС і ДТ

Отже, в результаті аналізу розрахованих термодинамічних характеристик нових безтротильових вибухових сумішей – тетрамонів встановлено:

1) максимальне значення фугасної теплоти вибуху досягається за умови стехіометричності складу суміші, слабо залежить від співвідношення компонентів і становить 3600...3700 кДж/кг;

2) єдині залежності (для тетрамонів різного компонентного складу) коефіцієнта реалізації енергії вибуху і частки дефлаграційної теплоти вибуху в максимальній теплоті від кисневого коефіцієнта; зі збільшенням кисневого балансу ВР роль вторинних хімічних реакцій в процесі вибухового перетворення зменшується;

3) зі збільшенням в тетрамонах вмісту ДТ і КВ об'єм газів ПВ зростає; початковий тиск спочатку зростає, а потім зменшується в результаті різкого зменшення температури ПВ, максимальне значення якої 2750...2770 К досягається при  $\alpha_k = 1,0$ .



У подальшому важливо дослідити залежно від вмісту КВ, ЗРК,  $\alpha_k$  в суміші зміни швидкості і тиску реальної детонації, ідеальної роботоздатності, а також величини і форми імпульсу вибуху.

1. Федоренко П. И., Пашков А. П. Основные проблемы совершенствования технологии взрывных работ на карьерах // Проблемы гидрогеомеханики в горном деле и строительстве. – К.: Знание. – 1996. – Ч. 2. – С. 11–13.

2. Крысин Р. С., Домничев В. Н. Современные взрывчатые вещества местного приготовления. – Днепропетровск: Наука и образование, 1998. – 140 с.

3. Прокопенко В. С., Косьмин И. В., Лещ П. Л. Совершенствование и разработка взрывчатых веществ местного приготовления // Охрана труда. – К.: Охрана труда. – 2000. – С. 31–34.

4. Прокопенко В. С., Туручко І. І., Косьмін І. В. Нові вибухові речовини місцевого приготування // Проблеми охорони праці в Україні: Зб. наук. праць. – К.: ННДІОП. – 2001. – Вип. 4. – С. 161–165.

5. Туручко І. І., Косьмін І. В. Нові вибухові речовини з регульованою об'ємною концентрацією енергії // Вісник НТУУ "КПІ". Серія "Гірництво": Зб. наук. праць. – Київ. – 2001. – Вип. 5. – С. 52–56.

6. Прокопенко В. С. Фізико-технічні основи руйнування скельних порід вибухами свердловинних зарядів вибухових речовин у рукавах. – Автореф. дис. док. техн. наук, Київ: Націон. НДІ охорони праці, 2003. – 35 с.

7. Дубнов Л. В., Бахаревич Н. С., Романов А. Н. Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1982. – 358 с.

8. Светлов Б. Я., Солнцева Р. Н., Павлов А. Г. О работоспособности водонаполненных ВВ, содержащих алюминий // Физико-технические проблемы разраб. полезных ископаемых. – 1970. – № 3. – С. 69–77.

9. Пепекин В. И., Кузнецов Н. М., Лебедев Ю. А. О взаимосвязи параметров детонации с химическим составом взрывчатых веществ // Доклады АН СССР. – 1977. – Т. 234, № 1. – С. 205–108.

УДК 662.221.1:662.216.1

## ОБ УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ ДЫМНОГО ПОРОХА

*М. Ф. Буллер, канд. техн. наук, Н. И. Черникова, инж. (ГосНИИХП, г. Шостка)*

*Досліджено особливості кінетики сорбції води димним порохом. Вибрані умови зберігання димного пороху в Україні.*

Одним из важнейших требований для применения утилизированных взрывчатых материалов (порохов, топлив, взрывчатых веществ) на карьерах является безопасность их хранения. Эта проблема решается в рамках государственной программы по утилизации взрывчатых материалов.