

УДК 662.217

С.А. Горин**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ДЕТОНАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ГРАНЭМИТОВ**

Осуществлена теоретическая оценка детонационных параметров гранэммитов. В расчетах учтены: химический состав ВВ, плотности и пористости ЭВВ и ANFO, структура ЭВВ (размеры частиц эмульсии и сенсibiliзирующих пор), размер гранул ANFO, характеристики инициирующего боевика.

Ключевые слова: гранэммиты, детонационные характеристики.

Семинар № 4

Гранэммиты представляют собой смесь эмульсионного ВВ (ЭВВ) с ANFO. ЭВВ сенсibiliзируется газовыми пузырьками или полыми микросферами, которые в дальнейшем именуется порами.

В настоящий момент отсутствуют теоретические работы, которые бы позволили определить детонационные характеристики рассматриваемых ВВ во всей совокупности параметров, описывающих поведение данной системы: учет химического состава ВВ, плотностей ЭВВ и ANFO, структуры ЭВВ (размеры частиц эмульсии и сенсibiliзирующих пор), размеров гранул ANFO, характеристик инициирующего боевика.

В настоящей работе представлена оценка детонационных характеристик гранэммитов в зависимости от перечисленных параметров. В основу описания детонационного процесса положена схема, изложенная в [1, 2].

Допустим, что при детонации рассматриваемых ВВ происходит химическая реакция согласно уравнению (состояние в т. Чемпена-Жуге):

$$\sum a_m A_m = \sum b_i X_i + \sum f_j Y_j, \quad (1)$$

где A_m - начальные вещества; X_i - газообразные продукты взрыва; Y_j - твердые продукты взрыва; a_m, b_i, f_j - мольные коэффициенты.

Удельная теплота взрыва Q_V на основании (1) в соответствии общепринятой методикой [3], равна:

$$Q_V = \frac{1}{G} \left[\sum b_i Q_p^{X_i} + \sum f_j Q_p^{Y_j} - \sum a_m Q_p^{A_m} + 2,48 \Delta b \right], \quad (2)$$

где $Q_p^{(Z)}$, кДж/моль - стандартная теплота образования вещества Z ; G - масса вещества вступившего в реакцию; Δb - количество молей газообразных продуктов взрыва.

Предварительные расчеты показали, что при детонации рассматриваемых ВВ выполняется следующее условие:

$$V_n - \alpha \approx (0,2 - 0,4) \alpha, \quad (3)$$

где V_n - удельный объем взрывных газов в т. Чемпена-Жуге, α - среднее значение коволюма продуктов взрыва.

Данное обстоятельство в соответствии с [4] позволяет использовать для описания поведения взрывных газов закон Абея. При этом, в соответствии с

предположением О.Е. Власова [5], будем считать, что величина α определяется согласно уравнению (4), т.е. определяться больше упаковкой, чем деформацией молекул.

$$\alpha = \frac{1}{G} \left[\sum b_i \alpha_i + \sum f_j \alpha_j \right], \quad (4)$$

где $\alpha_{i(j)}$ - коволюм $i(j)$ - вещества.

$$\text{Тогда } P_n(V_n - \alpha) = \frac{RT_n}{\bar{\mu}}, \quad (5)$$

где P_n - давление взрывных газов в т. Чемпена-Жуге; T_n - температура взрывных газов в т. Чемпена-Жуге; $\bar{\mu}$ - средняя молярная масса взрывных газов.

Аппроксимируем кривую Гюгонио для взрывных газов $P = P(V)$ в соответствии с предложением Л.Д. Ландау, К.П. Станюковича [3] двухполитропным приближением:

$$P = \begin{cases} P_n \left(\frac{V_n}{V} \right)^k & \text{при } V_n \leq V \leq V_* \\ P_n \left(\frac{V_n}{V_*} \right)^k \left(\frac{V_*}{V} \right)^\gamma & \text{при } V > V_* \end{cases}, \quad (6)$$

где V_* - удельный объем продуктов взрыва в точке сопряжения политропы; k - показатель политропы взрывных газов; γ - коэффициент адиабаты.

Пренебрегая потерями тепла в процессе непосредственного детонационного разложения ВВ, на основании уравнения теплового баланса имеем следующее равенство:

$$(T_B - T_o) R \left[\sum b_i \bar{c}_v^{(X_i)}(T_B) + 3 \sum f_j \xi_j \right] = G Q_v, \quad (7)$$

где T_B - температура взрыва (температура, которую имеют продукты взрыва при мгновенном выравнивании давления в них); T_o - начальная температура ВВ; ξ_j - количество атомов в твердотельном j - веществе; $\bar{c}_v^{(X_i)}(T_B)$ - относительная мольная теплоемкость X_i - газа при температуре T_B , определяемая на основании соотношений Эйнштейна-Дебая [3].

На основании уравнений (5) и (7) получаем:

$$\frac{Q_v}{D^2} = \frac{\bar{c}}{2(k+1)} \left(1 - \frac{k+1}{k} \alpha \rho_0^{gas} \right) \left(1 - \sum_j \beta_j \right), \quad (8)$$

где β_j - удельная масса j -твердого продукта взрыва, ρ_0^{gas} - начальная плотность газообразных продуктов взрыва.

Величину γ находим из уравнений (5) - (7):

$$\gamma = 1 + \frac{R \Delta b}{\sum b_i \bar{c}_v^{(X_i)}(T_*)}, \quad (9)$$

где $\bar{c}_v^{(X_i)}(T_*)$ - относительная мольная теплоемкость X_i - газа при температуре T_* ; T_* - температура взрывных газов в точке сопряжения.

$$T_* = 2T_B \left(\frac{k}{k+1} \right)^k \left(\frac{1}{K_+ \rho_0^{\alpha_{2\alpha 3}}} \right)^{k-1} \frac{K_+ - 1}{K_+} \frac{1}{\left(1 - \frac{k+1}{k} \rho_0^{\alpha_{2\alpha 3}} \alpha \right)} \quad (10)$$

В рамках двухполитропной аппроксимации в соответствии с законом сохранения энергии, при условии несжимаемости твердых продуктов реакции, получаем:

$$\frac{Q_V}{D^2} \left(1 - \frac{j}{c\Delta b} \right) = \frac{1}{2(k+1)} \left\{ \frac{1}{k-1} + \frac{2(k-\gamma)}{(k-1)(\gamma-1)} \left(\frac{k}{k+1} \right)^k \left(\frac{1}{K_+ \rho_0^{\alpha_{2\alpha 3}}} \right)^{(k-1)} + \frac{\sum_j \beta_j}{k+1} \left(1 + (k+1) \frac{U}{D} \right)^2 - \right. \\ \left. \frac{1}{k+1} \left[\left(k \frac{\frac{1}{\rho_{00}} - \frac{1}{\rho_0}}{\frac{1}{\rho_{00}} - \sum_j \frac{\beta_j}{\rho_j}} + \left(k+2 + (k+1) \frac{U}{D} \right) \left(1 + k \frac{\frac{1}{\rho_{00}} - \frac{1}{\rho_0}}{\frac{1}{\rho_{00}} - \sum_j \frac{\beta_j}{\rho_j}} \right) \frac{U}{D} + \right. \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \frac{\sum_j \beta_j - \rho_{00} \sum_j \frac{\beta_j}{\rho_j}}{1 - \sum_j \beta_j} \left[1 + \left(k+2 + (k+1) \frac{U}{D} \right) \frac{U}{D} \right] \left(1 + k \frac{\frac{1}{\rho_{00}} - \frac{1}{\rho_0}}{\frac{1}{\rho_{00}} - \sum_j \frac{\beta_j}{\rho_j}} \right) \right] \right] \right\}, \quad (11)$$

где K_+ - параметр, характеризующий объем газообразных продуктов взрыва в точке сопряжения при двухполитропном описании $P=P(V)$ газообразных продуктов взрыва (на основании эмпирических данных $K_+ \approx 4,4$ [6]); U - приращение скорости движения продуктов взрыва во фронте детонационной волны; ρ_{00} - начальная плотность ВВ; ρ_0 - плотность ВВ в момент начала разложения. При этом начальная плотность газообразных продуктов взрыва:

$$\rho_0^{\alpha_{2\alpha 3}} = \rho_0 (1 - \beta_j) \left(1 - \rho_0 \sum_j \frac{\beta_j}{\rho_j} \right)^{-1} \quad (12)$$

Величина U/D определяется на основании закона сохранения импульса и в данном случае равна:

$$\frac{U}{D} = \left(\left(\frac{1}{\rho_{00}} - \frac{1}{\rho_0} \right) k - \sum_j \frac{\beta_j}{\rho_j} \right) \left(\frac{k}{\rho_0} + \sum_j \frac{\beta_j}{\rho_j} \right)^{-1} \quad (13)$$

На основании соотношений (6)-(8) можно показать, что скорость детонации равна:

$$D^2 = \frac{2(k+1)Q_V}{\bar{C} \left(1 - \frac{k+1}{k} \alpha \rho_0^{\alpha_{2\alpha 3}} \right) \left(1 - \sum_j \beta_j \right)}, \quad (14)$$

а давление газообразных продуктов взрыва в точке Чепмена-Жуге:

$$P_* = \frac{\rho_0^{\alpha_{2\alpha 3}}}{k+1} D^2 \quad (15)$$

В [1, 2] величина ρ_0 определялась на основании теории симметричного схлопывания пузырьков в вязкой однородной несжимаемой жидкости. Однако гранэмиты являются по своей природе неоднородными средами, что не позволяет использовать указанное решение для определения ρ_0 .

Рассмотрим сферическую пору радиусом R_o , расположенную в эмульсии с характерным размером частицы Δ . При асимметричном втекании частиц эмульсии в данную пору под действием сильной ударной волны происходит искривление траектории их движения. Данное обстоятельство приводит к возникновению тангенциальной (по отношению к массовой скорости частиц в ударной волне) скорости движения. В среде возникают значительные силы трения, что обуславливает их быстрое нагревание. На основании решений [7-11], можно показать, что время нагрева t поверхностей частиц эмульсии (представляет собой пленку из нанокристаллов аммиачной селитры) до температуры T равно:

$$t = \frac{4\pi(T-T_o)^2 \lambda_c C_c}{\mu^2 \rho_c \left(\frac{1}{2} \chi_3^o D_* + \sqrt{\frac{2P_f}{3\rho_3} \left(\frac{1}{z_3} - 1 \right)} \right)^6} \left(\frac{R_o}{\Delta} \right)^6, \quad (16)$$

где ρ_c , λ_c , C_c - плотность, коэффициент теплопроводности и удельная теплоемкость аммиачной селитры соответственно; μ - внутренний коэффициент трения аммиачной селитры; ρ_3 - плотность матрицы ЭВВ, входящего в состав гранэмита; χ_3^o - начальная пористость эмульсионной составляющей ВВ; P_f - величина фронтального давления детонационной волны; $D_* = D + U$; z_3 - относительная пористость ЭВВ; z_3 определяется как соотношение [1]:

$$z_3 = \frac{\chi_3}{\chi_3^o}, \quad (17)$$

где χ_3 - пористость ЭВВ в момент начала экзотермического разложения наименее стойкого его компонента.

Обозначим через ΔT - необходимое приращение температуры эмульсии до момента начала экзотермического разложения наименее стойкого компонента эмульсии. Тогда на основании (16), учитывая асимметричность, можно получить следующее уравнение, для определения z_3 :

$$z_3 = \left[1 - \frac{\chi_3^o D_* + \sqrt{\frac{2P_f}{3\rho_3} \left(\frac{1}{z_3} - 1 \right)}}{R_o} \frac{\pi \Delta T^2 \lambda_c C_c}{\mu^2 \rho_c \left(\frac{1}{2} \chi_3^o D_* + \sqrt{\frac{2P_f}{3\rho_3} \left(\frac{1}{z_3} - 1 \right)} \right)^6} \left(\frac{R_o}{\Delta} \right)^6 \right]^3. \quad (18)$$

Величина ρ_0 для ЭВВ вычисляется по формуле [1, 2]:

$$\rho_0 = z_3 \rho_{00} + (1 - z_3) \rho_3. \quad (19)$$

Соотношения (1)-(19) позволяют определить все детонационные параметры ЭВВ в зависимости от химического состава ЭВВ, плотности ЭВВ и их структуры (размеры частиц эмульсии и сенсibiliзирующих пор).

В условиях идеальной детонации при характеристике боевика ограничимся определением величины максимального фронтального давления в инициируемом ВВ которое он способен возбуждать. Введем обозначения: ρ_o , D_o , k_o -

плотность, скорость детонации и коэффициент политропы ВВ боевика соответственно; A , B - параметры ударной адиабаты инициируемого ВВ ($D_y = A + BW_y$); D_y - скорость ударной волны, W_y - массовая скорость за фронтом ударной волны; P_y - давление во фронте ударной волны.

На основании решений [3] имеем следующие соотношения для определения P_y :

$$P_y = \rho_{oo} W_y (A + BW_y), \quad (20)$$

где W_y находится из уравнения:

$$\frac{3k_o - 1}{k_o^2 - 1} D_o = \frac{2k_o D_o}{k_o^2 - 1} \left[\frac{(k_o + 1) \rho_{oo} (A + BW_y) W_y}{\rho_o D_o^2} \right]^{\frac{k_o - 1}{2k_o}} + W_y. \quad (21)$$

При использовании для боевика ВВ с энергетической плотностью большей чем достигаемая энергетическая плотность инициируемого ВВ справедливо условие:

$$P_f \leq P_y, \quad (22)$$

которое в дальнейшем будем называть ограничением боевика.

При рассмотрении детонационных процессов в гранэмитах выявлено условие наиболее эффективное использование химической энергии веществ входящих в состав данного ВВ. Химические процессы в зоне реакции детонационной волны происходят наиболее эффективно, если время химического разложения гранулы (характерный размер δ) аммиачной селитры, входящей в состав ANFO, будет меньше (равно) времени распада аммиачной селитры в межпоровом пространстве ЭВВ, т.е. выполняется соотношение:

$$\frac{R_o \left(\left(\frac{1}{\chi_3^o} \right)^{1/3} - z_3^{1/3} \right)}{V_2^3} \geq \frac{\delta}{2V_2^2}, \quad (23)$$

где V_2^3 и V_2^2 - скорости горения межпорового пространства в ЭВВ и гранулы ANFO соответственно.

На основании теории горения Зельдовича-Беляева [3, 12] и (23), показано что размеры поры ограничены условием:

$$R_o \geq \frac{\delta}{2 \left(\left(\frac{1}{\chi_3^o} \right)^{1/3} - z_3^{1/3} \right)} \sqrt{\left(\frac{T_2}{T_3} \right)^3 \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_3}}}}, \quad (24)$$

где E_a - энергии активации разложения аммиачной селитры; T_2 и T_3 - температуры в зоне реакции разложения аммиачной селитры гранулы и аммиачной селитры оболочки частицы эмульсии.

В дальнейшем условие (24) будем называть ограничением прогорания.

Величины T_2 и T_3 рассчитывались с учетом особенностей протекания данных реакций (разложение аммиачной селитры в гранулах происходит без охлаждающего действия воды, а разложение аммиачно-селитряной оболочки частиц эмульсии происходит при охлаждающем действии воды (паров воды)) и повышением температуры в зоне указанных реакций вследствие ударного сжатия вещества:

$$T_{z(z)} = T_o + \frac{1}{C_{z(z)}} \left[\frac{P_f}{2} \left(\frac{1}{\rho_{z(z)}^o} - \frac{1}{\rho_k} \right) + Q_V^{z(z)} \right], \quad (25)$$

где $Q_V^{z(z)}$, $\rho_{z(z)}^o$, $C_{z(z)}$ - теплота разложения, плотность, удельная теплоемкость продуктов разложения аммиачной селитры (индексы «э» и «л» относятся к эмульсии и гранулам соответственно).

При расчете детонационных параметров гранэммитов будем исходить из того, что условие (24) выполнено. Задача решается на основе сшивки решений для малоэнергетичного ЭВВ (матричное ЭВВ гранэммита) и высокоэнергетичного ЭВВ (ЭВВ, имеющего качественный и количественный состав исходного гранэммита). При этом высокоэнергетичное ЭВВ имеет $z_{эф}$ отличный от z для обычного ЭВВ (см. (18)), что обусловлено разной степенью деформации матричного ЭВВ и гранул ANFO в течение времени начала экзотермического разложения матричного ЭВВ. С учетом особенностей деформирования пористых вязкопластичных сред [9] находим величину $z_{эф}$ по уравнению:

$$z_{эф} = \frac{z_3 \frac{1-\beta}{\rho_3} \frac{\chi_3^o}{1-\chi_3^o} + \left(1 - \frac{4R_o}{\delta}\right)^2 \frac{\beta}{\rho_c^o} \frac{\chi_2^o}{1-\chi_2^o}}{\frac{\beta}{\rho_c^o} \frac{\chi_2^o}{1-\chi_2^o} + \frac{1-\beta}{\rho_3} \frac{\chi_3^o}{1-\chi_3^o}}, \quad (26)$$

где ρ_c^o - кристаллическая плотность аммиачной селитры; t_* - время начала экзотермического разложения матричного ЭВВ (определяется по (16) при $T - T_o = \Delta T$); β - массовая доля твердой фракции ANFO.

Исходя из найденного значения $z_{эф}$ для гранэммита по уравнению (19) определяем ρ_o при $z = z_{эф}$, что по уравнениям (1)-(18) позволяет определить все детонационные характеристики рассматриваемого ВВ. Эффективные решения должны удовлетворять ограничениям (22), (24).

Решение данной задачи возможно только численными методами. Ниже на рис. (1-6) представлены зависимости детонационных характеристик ВВ от химического состава ВВ, плотности ВВ, структуры ВВ (размеры частиц эмульсии и сенсibiliзирующих пор, размеров гранул ANFO). На рис. 6 отображено влияние инициирующего боевика на скорость детонации ВВ.

Химическая природа ВВ учитывалась при написании протекающих реакций по уравнению (1). Химическая реакция рассчитывалась по методу Бринкли-Вильсона. Ударные адиабаты ВВ выбирались на основании исследования проф. Шведова К.К. любезно предоставленные автору проф. Куприным В.П.

Для Украинита ПП-2 принималось $A = 2600$ м/с, $B = 1,4$, для ЭВВ гранэммита $A = 1920$ м/с, $B = 1,98$, для гранэммита $A = 2490$ м/с, $B = 1,63$.

Принимаемые параметры боевиков: тротил $k = 3,2$, $D = 6600$ м/с, плотность $1,5$ г/см³, «60/40» - $k = 3,1$, $D = 7700$ м/с, плотность $1,68$ г/см³.

Расчетные составы ВВ:

- Состав I (типа Украинит ПП-2), (NH_4NO_3 - 45,45 %, $Ca(NO_3)_2$ - 30 %, H_2O - 16 %, ДТ - 5,99 %, эмульгатор - 2,56 %, плотность эмульсии $1,4867$ г/см³)

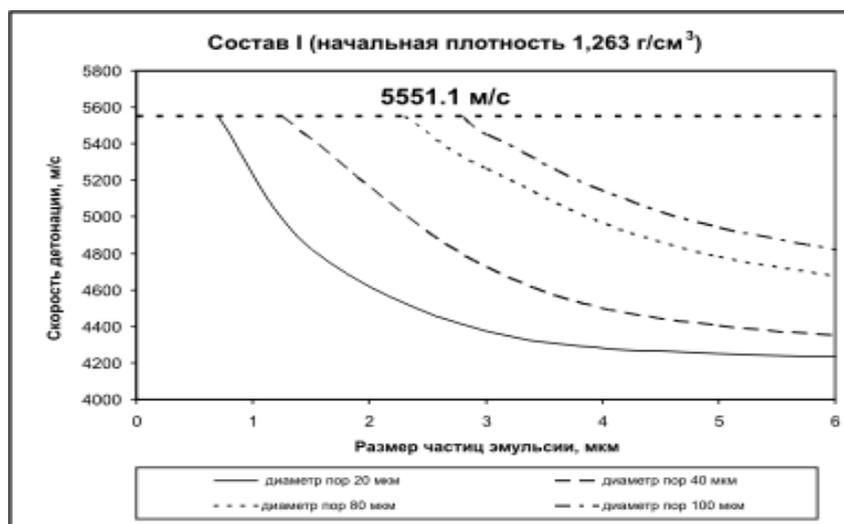


Рис. 1. Зависимость скорости детонации ЭВВ от размера частиц эмульсии (боевик-тротил, плотность ВВ боевика 1,5 г/см³)

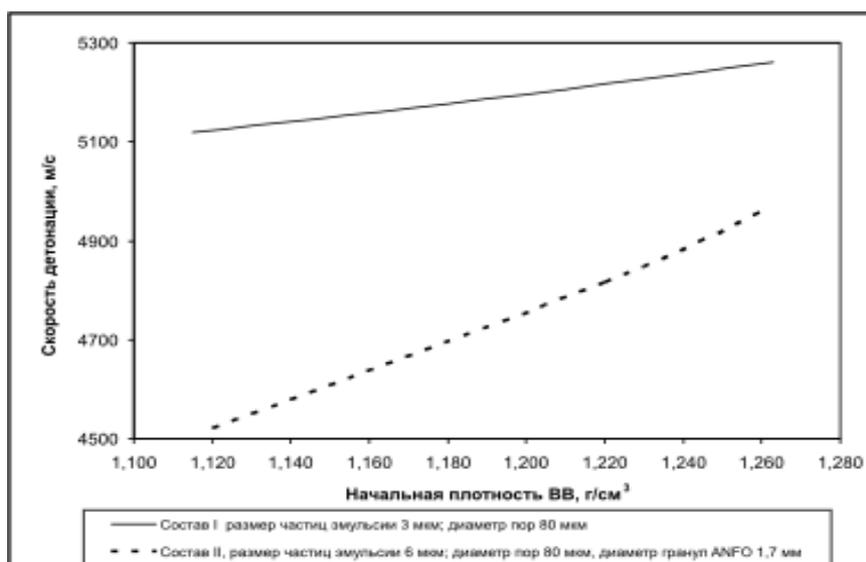


Рис. 2. Зависимость максимального детонационного давления от плотности ВВ (боевик-тротил, плотность ВВ боевика 1,5 г/см³)

- Состав II [типа Анемикс 70 (Фортис-Эклипс 70)] (ЭВВ NH_4NO_3 – 52,475 %, H_2O – 13,03 %, масло И-20 – 3,07 %, эмульгатор – 1,32 %, ANFO NH_4NO_3 – 28,95 %, ДТ – 1,05 %, плотность ВВ 1,31 г/см³). Пористость NH_4NO_3 в ANFO – 18%.

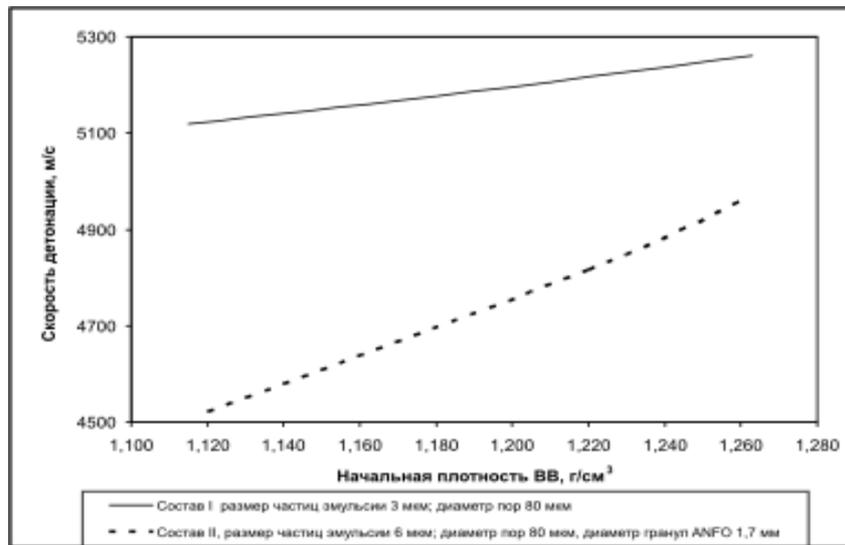


Рис. 3. Зависимость скорости детонации от плотности ВВ (боевик-тротил, плотность ВВ боевика 1,5 г/см³)

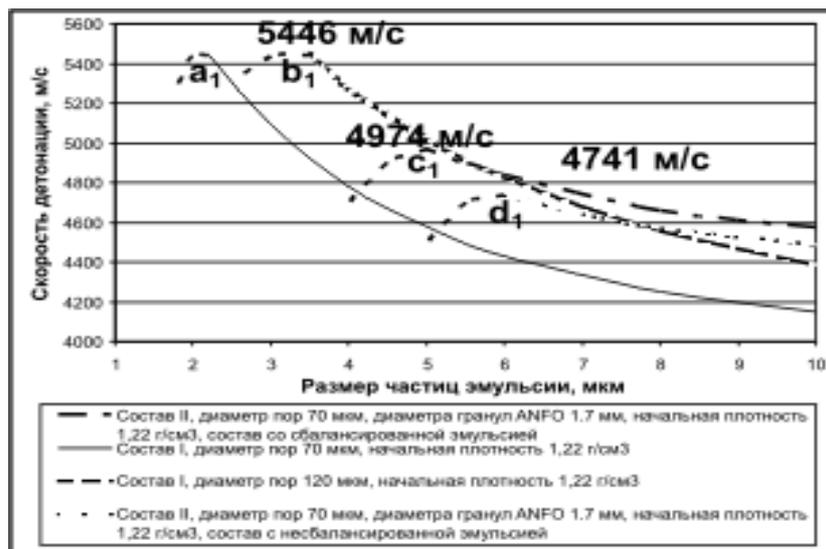


Рис. 4. Зависимость скорости детонации от размера частиц эмульсии (боевик-тротил, плотность ВВ боевика 1,5 г/см³)

В соответствии с данными производителей ВВ: для Украинит ПП-2- $\Delta=1-3$ мкм; для Анемикс 70- $\Delta=5-8$ мкм.

На рис. 4 (5) точки a1(a), b1(b) соответствуют максимальным значениям скорости (давления) детонации для состава I при заданном R_0 (определяются ограничением боевика); точки c1(c), d1(d) соответствуют максимальным значениям

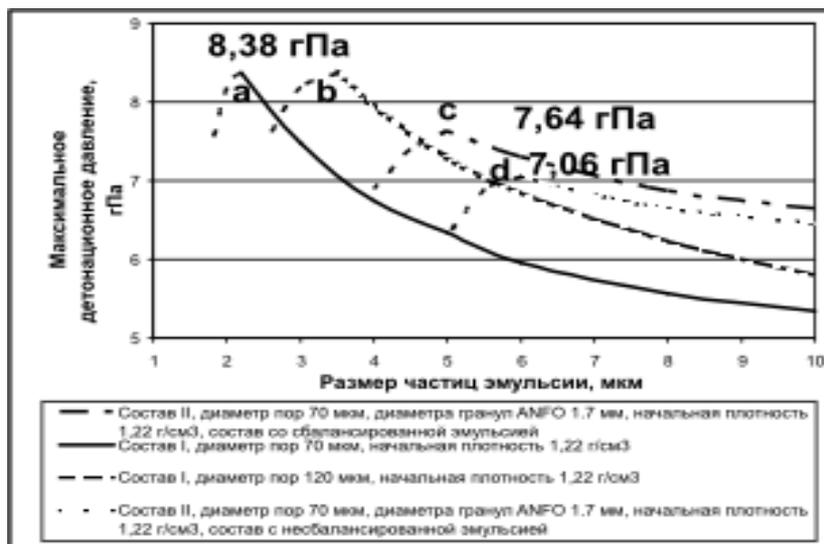


Рис. 5 Зависимость максимального детонационного давления от размера частиц эмульсии (боевик-тротил, плотность ВВ боевика $1,5 \text{ г/см}^3$)

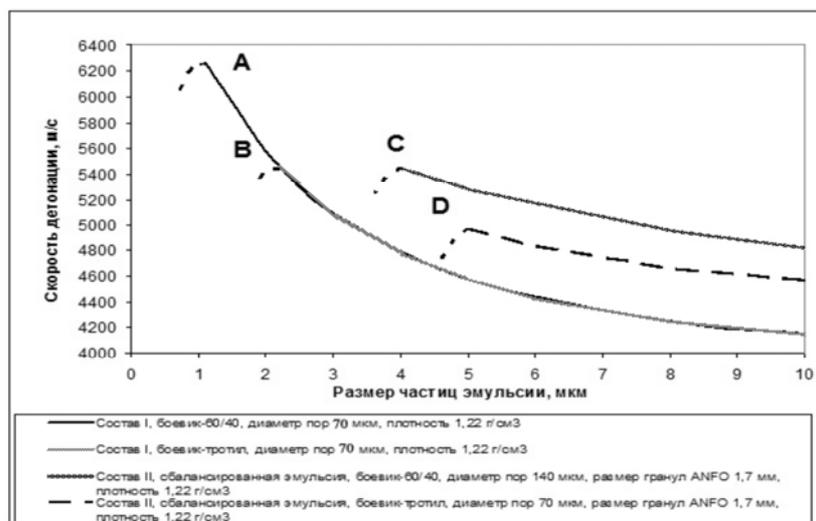


Рис. 6. Зависимость скорости детонации при различных боевиках от размера частиц эмульсии

параметров для состава II при указанных размерах пор (определяются ограничением прогорания). Аналогично для точек А, В и С, D на рис.6. При размерах частиц эмульсии меньших соответствующих максимумам наблюдается снижение детонационных параметров т.к. не выполняется или ограничивается боевика, или ограничения прогорания. На рис. 4-6 спад детонационных характеристик условно изображен точечными линиями.

Заключение

Использование сильных боевиков позволяет увеличивать детонационные характеристики как ЭВВ, так и гранэммитов, только при одновременном уменьшении размеров частиц эмульсии. При выборе размеров сенсibiliзирующих пор в ЭВВ необходимо учитывать размеры частиц эмульсии и характеристики боевика. При выборе размеров сенсibiliзирующих пор для гранэммитов необходимо учитывать как размеры частиц эмульсии, так и размеры гранул селитры в ANFO.

Гранэммиты при инициировании их тротиловым боевиком имеют более высокие детонационные показатели по сравнению с ЭВВ типа Украинита ПП-2 при размерах частиц эмульсии Украинита ПП-2 более 5 мкм. ЭВВ (типа Украинита ПП-2) при инициировании их тротиловым боевиком превосходят гранэммиты типа Анемикс 70 (Фортис-Эклипс 70) по детонационным характеристикам при размерах частиц эмульсии Украинита ПП-2 менее 5 мкм.

Представленная аппроксимационная модель позволяет рассчитывать детонационные параметры всего спектра известных эмульсионных ВВ и гранэммитов. Результаты исследований имеют практический и научный интерес при разработке рецептур ЭВВ и гранэммитов.

Автор выражает благодарность за плодотворное обсуждение задачи проф. Куприну В.П., а также к.х.н. Собине Е.П. и к.т.н. Коваленко И.Л. в проведении численного моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Влияние химической природы окислителя на детонационные характеристики ЭВВ// В кн.: Развитие ресурсосберегающих технологий во взрывном деле. III Уральский горно-промышленный форум.- Екатеринбург, 2010 (в печати).*
2. *Горинов С.А., Куприн В.П., Коваленко И.Л. Оценка детонационной способности эмульсионных взрывчатых веществ// В кн.: Высокоэнергетическая обработка материалов.- Днепропетровск: Арт-пресс, 2009.- с.18-26.*
3. *Баум Ф.А., Станюкович К.П., Шехтер Б.И. Физика взрыва.- М.: Физматгиз, 1959. 800 с.*
4. *Кук М.А. Наука о промышленных ВВ. М.: Недра, 1980. 453 с.*
5. *Власов О.Е. Основы теории действия взрыва. М.: Изд-во ВИА, 1957. 408 с.*
6. *Чедвик П., Кокс А., Гопкинсон Г. Механика глубинных подземных взрывов. М.: Мир, 1966.*
7. *Вилунов В.Н. Теория зажигания конденсированных веществ.-Новосибирск: Наука 1984.189с.*
8. *Амосов А.П., Бостанджиян С.А., Козлов В.С. Зажигание твердых ВВ теплотой сухого трения.- ФГВ,1972, №3, с. 362-368.*
9. *Дунин С.З., Сироткин В.К., Сурков В.В. О распространении пластических волн в пористых телах.- МТТ, 1978, №3, с.92-98.*
10. *Кедринский В.К. Гидродинамика взрыва.- ПМТФ, 1987, №4, с.23-48.*
11. *Седов Л.И. Механика сплошной среды, т.П.- М.:Наука, 1984.-560 с.*
12. *Беляев А.Ф. О горении нитрогликоля // В кн.: Теория горения порохов и взрывчатых веществ.- М.: Наука, 1982.- с.10-34. **ГИАБ***

Коротко об авторе

Горинов С.А. – кандидат технических наук, ст. научный сотрудник, Институт горного дела УрО РАН, E-Mail: Akaz2006@yandex.ru