

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПАРАМЕТРЫ И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА

С. И. Мазухина

Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН,  
184200 Апатиты

Численно исследовано влияние элементного состава взрывчатых веществ на параметры и состав продуктов взрыва. Показано, в частности, что подбором соотношений индивидуальных взрывчатых веществ и присадки (воды) можно достичь оптимального газовыделения смесового взрывчатого вещества.

Горючевзрывчатые вещества представляют собой высококонцентрированный источник энергии, управление которой в сочетании с оптимальным газовыделением остается актуальной проблемой и в настоящее время. Одна из важнейших задач теории взрыва, связанная с энергией взрывчатого вещества (ВВ), — теоретическое предсказание параметров (температура, давление) и состава продуктов взрыва на основе физико-химических характеристик ВВ, таких как элементный состав, плотность, энтальпия или внутренняя энергия. Для определения указанных характеристик ВВ чаще всего применяют термодинамический метод исследования с использованием какого-либо уравнения состояния с вириальными коэффициентами в зависимости от того, какие процессы исследуют: горения [1], взрыва [2, с. 52] или детонации [1, 3–5]. Экспериментальные и рассчитанные параметры и состав продуктов взрыва различных ВВ представлены в [2, 4, 6, 7]. Основным недостатком предложенных алгоритмов — их частный характер, применимость только к специальным задачам.

В настоящей работе используется обобщенный подход к решению задач полного и неполного равновесия в системах с различным набором исходных данных (ПК Селектор-С) [8]. Термодинамическое состояние систем помимо мольного содержания независимых компонентов определяется шестью каноническими парами параметров: температура — давление, температура — объем, энтропия — объем, энтропия — давление, энтальпия — давление, внутренняя энергия — объем. Равновесие рассчитывается минимизацией шести термодинамических потенциалов:  $G$  — свободная

энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал,  $A$  — свободная энергия Гельмгольца или изохорно-изотермический потенциал,  $U$  — внутренняя энергия или изохорно-изоэнтروпийный потенциал,  $H$  — энтальпия или изобарно-изоэнтропийный потенциал,  $S_p$  — минус-энтропия в изобарных условиях или изобарно-изоэнтальпийный потенциал,  $S_v$  — минус-энтропия в изохорных условиях или изохорно-изоэнергетический потенциал. Расчет фазового и компонентного составов, а также термодинамических параметров системы (объем, температура, давление и значения  $G$ ,  $A$ ,  $H$ ,  $S_p$ ,  $S_v$  и  $U$ ) в состоянии полного или метастабильного равновесия сводится к задаче выпуклого программирования [8–10], а исследование горения или взрыва — к минимизации соответствующего потенциала ( $S_p$  или  $S_v$ ).

Основные термодинамические характеристики неорганических газов, углеводородных газов и жидкостей, а также воды в диапазоне температур  $10 < T < 15000$  К и интервале давлений  $0 < p < 1$  Мбар вычисляются в программном модуле FGL (входит в состав ПК Селектора). В FGL включены наиболее апробированные на сегодняшний день уравнения состояния в аналитической и табличной формах. В низкотемпературной области — это аналитическое уравнение Бенедикта — Вебба — Рубина, модифицированное Ли и Кесслером [11], а для больших значений  $T$  и  $p$  — уравнение состояния в табличной форме, представленное в [12]. Такой подход позволил одновременно описывать области существования газов, жидкостей, насыщенного пара, окрестностей критической точки, сжатой жидкости, плотного флюида. Рассматриваемый метод применим к широко-

Таблица 1

Состав продуктов взрыва тротила  $C_{30,9}H_{22}O_{26,4}N_{13,2}$ , моль/кг ВВ

Продукты взрыва	Расчет		Эксперимент		
	$p = 93,742$ кбар $T = 2662,8$ °С $\rho = 1,53$ г/см <sup>3</sup>	$p = 32,354$ кбар $T = 2631$ °С $\rho = 1$ г/см <sup>3</sup>	Слабый импульс	Сильный импульс	$\rho = 1,64$ г/см <sup>3</sup> [2]
			$\rho = 1,52$ г/см <sup>3</sup> [6]		
NH <sub>3</sub>	0,1288	0,2011	0,3	0,9	0,7
CH <sub>4</sub>	1,6345	0,7261	0,1	0,03	0,44
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,00244	0,03066	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0324	0,05963	—	—	—
CH <sub>2</sub> O	0,00083	0,01184	—	—	—
HCN	0,000001	0,00094	1,1	1,4	—
H <sub>2</sub>	1,2961	5,1121	5,34	1,69	2,02
H <sub>2</sub> O	6,1869	3,984	4,25	7,05	7,04
O <sub>2</sub>	0,0000006	0,0000003	—	—	—
CO	14,154	17,592	18,63	8,79	8,7
CO <sub>2</sub>	3,0449	2,4215	1,78	5,3	5,5
N <sub>2</sub>	6,5434	6,5068	4,47	5,2	5,8
C	11,933	9,9041	6,6	15	16

му спектру углеводородных газов и жидкостей со значительно различающимися свойствами. В то же время он позволяет рассчитывать термодинамические функции многих неуглеводородных газов.

Цель данной работы — не только показать изменение параметров и состава продуктов взрыва в зависимости от элементного состава, но и найти оптимальное газовыделение с помощью моделирования.

Были исследованы индивидуальные ВВ — селитра и тротил, их смесь (аммонит), а также смеси указанных ВВ и присадки-воды (аквалол). Зависимость состава продуктов и параметров взрыва различных ВВ от элементного состава, объема (плотности), внутренней энергии изучали для двухфазовой мультисистемы (N–C–H–O): газовая фаза (NO, N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCN, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>O); графит (C). Термодинамические данные компонентов продуктов взрыва взяты из [13]. По их значениям с помощью программы «Регрессия» [14] рассчитывали коэффициенты теплоемкости этих компонентов в области температур  $T \leq 5000$  °С. В качестве исходной информации использовали энтальпии образования тротила (–77048 кал/кг) и аммиачной селитры (–1092555 кал/кг) [6, 15]. Температуру и давление взрыва определяли в предположении, что взрыв происходит в собственном объеме ВВ. Объем системы изменялся от 600 до

1000 см<sup>3</sup> в соответствии с различной плотностью ВВ.

Расчет продуктов и параметров взрыва селитры при плотности  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup> дал следующие результаты:  $T_{\text{взр}} = 1503,29$  °С,  $p = 19237,15$  бар; концентрации компонентов, моль/кг: NO = 0,14, H<sub>2</sub>O = 25, O<sub>2</sub> = 6,18, N<sub>2</sub> = 12,4, H<sub>2</sub> =  $3,53 \cdot 10^{-5}$ , NH<sub>3</sub> =  $6,81 \cdot 10^{-10}$ . Согласно [7] состав продуктов распада нитрата аммония таков: H<sub>2</sub>O = 25,0, N<sub>2</sub> = 12,5, O<sub>2</sub> = 6,25 моль/кг.

В табл. 1 представлены рассчитанные параметры и состав продуктов взрыва тротила с  $\rho = 1,56$  и  $1$  г/см<sup>3</sup> в сравнении с экспериментальными данными (взрыв в ограниченном объеме). Сопоставление возможно с определенной долей условности, поскольку значения концентрации некоторых компонентов получены в неравновесных (замороженных) условиях [2]. Полагают, что «замораживание» происходит при  $T = 1500 \div 1800$  °С, и в [2, 5] проведено сравнение экспериментальных и расчетных результатов при этих температурах. Из табл. 1 следует, что моделирование помогло обнаруженных в экспериментах компонентов продуктов взрыва предсказывает появление непредельных углеводородов и формальдегида (CH<sub>2</sub>O). Плотность ВВ, температура и давление, видимо, оказывают существенное влияние на образование HCN. В [6], например, приведены значительные концентрации HCN, а

Таблица 2  
Состав продуктов взрыва аммонита 6ЖВ  $C_{6,47}N_{22,525}H_{44,125}O_{35,175}$ , моль/кг ВВ

Продукты взрыва	Данные [16]	Расчет	
		$p = 49,697$ кбар $T = 2841$ °С $\rho = 1,1$ г/см <sup>3</sup>	$p = 38,885$ кбар $T = 2889$ °С $\rho = 1$ г/см <sup>3</sup>
NO	—	0,20426	0,2281
NH <sub>3</sub>	—	0,0006	0,0006
H <sub>2</sub>	—	0,06514	0,0948
H <sub>2</sub> O	22,07	21,99	21,967
O <sub>2</sub>	0,08	0,085	0,1075
CO	—	0,135	0,1748
CO <sub>2</sub>	6,48	6,3343	6,2952
N <sub>2</sub>	11,26	11,16	11,148

Таблица 3  
Состав продуктов взрыва акватолы  $C_{6,18}N_{20,89}H_{48,67}O_{36,54}$ , моль/кг ВВ

Продукты взрыва	Расчет		
	$p = 38,412$ кбар $T = 2651$ °С $\rho = 1$ г/см <sup>3</sup>	$p = 66,111$ кбар $T = 2513$ °С $\rho = 1,25$ г/см <sup>3</sup>	$p = 147,713$ кбар $T = 2185$ °С $\rho = 1,62$ г/см <sup>3</sup>
NO	0,07298	0,03089	0,01
NH <sub>3</sub>	0,00085	0,00155	0,0026
CH <sub>2</sub> O	0,000002	0,000001	0,00000003
H <sub>2</sub>	0,1011	0,06516	0,1044
H <sub>2</sub> O	24,231	24,268	24,227
O <sub>2</sub>	0,0199	0,00334	0,00022
CO	0,1634	0,125	0,05712
CO <sub>2</sub>	6,0166	6,0549	6,1229
N <sub>2</sub>	10,408	10,429	10,439

в [2, 4, 5] HCN не зафиксирован и не наблюдается резкого изменения концентрации азота в зависимости от плотности ВВ.

В табл. 2 приведены результаты расчета состава продуктов взрыва аммонита 6ЖВ (21 % тротила + 79 % аммиачной селитры) по предложенной методике, а также данные работы [16]. Авторы [16] отмечают, что в зависимости от условий взрыва в составе продуктов взрыва могут присутствовать и продукты неполного окисления. В настоящих расчетах установлено (см. табл. 2), что в результате взрыва аммонита 6ЖВ образуется также небольшое количество NO, H<sub>2</sub>, CO. Сравнение результатов расчета для тротила и аммонита показывает более высокую температуру взрыва последнего, резкое уменьшение концентрации CO и появление оксида азота.

В табл. 3 представлены результаты расчета состава продуктов взрыва акватолы (20 % тротила + 73 % аммиачной селитры + 7 % воды). Видно, что присутствие воды уменьшает тем-

пературу взрыва ВВ, при этом концентрация оксида азота на порядок меньше, чем в продуктах взрыва аммонита, а более высокое давление взрыва повышает работоспособность ВВ.

Полученные при моделировании значения температуры взрыва (см. табл. 1–3) хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными (например, температура взрыва тротила  $3010 \div 3100$  °С [2, 6], аммонитов —  $2100 \div 2500$  °С [2] и  $2620, 2430$  °С [7]).

Таким образом, проведенные исследования показывают возможность предсказания параметров и состава продуктов взрыва на базе таких основных физико-химических характеристик ВВ, как элементный состав, плотность, внутренняя энергия. Изменением соотношения компонентов тротил — селитра и тротил — селитра — вода можно получать ВВ с прогнозируемыми параметрами и оптимальным газовыделением. Данный подход может быть применен и при разработке новых ВВ, а также при проведении экологической экспертизы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Губин С. А., Михалкин В. Н., Одинцов В. В. и др. Расчет параметров и состава продуктов детонации низкоплотных смесей различного агрегатного состояния // Хим. физика. 1983. № 3. С. 422–427.
2. Дубнов Л. В., Бахаревич Н. С., Романов А. И. Промышленные взрывчатые вещества. М.: Недра, 1988.
3. Губин С. А., Одинцов В. В., Пепкин В. И. Термодинамический расчет идеальной и неидеальной детонации // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 4. С. 75–87.
4. Мейдер Ч. Численное моделирование детонации / Под ред. В. П. Коробейникова, П. И. Чушкина. М.: Мир, 1985.
5. Фингер М., Ли Е., Хелм Ф. и др. Влияние элементарного состава на детонационные свойства ВВ // Детонация и взрывчатые вещества / Под ред. А. А. Борисова. М.: Мир, 1981.
6. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960.
7. Баум Ф. А., Станюкович К. П., Шехтер Б. И. Физика взрыва. М.: Физматгиз, 1959.
8. Карпов И. К., Чудненко К. В., Бычинский В. А. и др. Минимизация свободных энергий при расчете гетерогенных равновесий // Геология и геофизика. 1995. Т. 36, № 4. С. 3–21.
9. Чудненко К. В., Карпов И. К. Термодинамический расчет тепловых балансов геохимических процессов // Докл. АН СССР. Геохимия. 1990. Т. 313, № 1. С. 183–187.
10. Чудненко К. В., Карпов И. К. Физико-химическое моделирование геохимических процессов с учетом тепловых балансов // Геология и геофизика. 1990. Т. 31, № 8. С. 71–79.
11. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982.
12. Breedveld G. J. F., Prausnitz J. M. Thermodynamic properties of supercritical fluids and their mixtures at very high pressures. (Supplement Notes and Detailed Tables) // Document N 022105 of National Auxiliary Publications Service (NAPS), c/o Microfiche Publications, 1972, 345E, 46 St. New York.
13. J. Phys. and Chem. Reference Data. 1985. V. 14. Suppl. N 1. New York: Amer. Inst. of Physics. 3rd Edition. Pt I, II.
14. Мазухина С. И. Физико-химическое моделирование процессов образования продуктов горения и взрыва и их взаимодействия с пылевой атмосферой // Дис. ... канд. хим. наук. Апатиты: Ин-т проблем промышленной экологии Севера, 1994.
15. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
16. Шепелев С. Ф., Кустов В. М. Газовость промышленных взрывчатых веществ на рудниках. Алма-Ата: Наука, 1974.

*Поступила в редакцию 9/1 1998 г.,  
в окончательном варианте — 21/VII 1998 г.*