

DOI: 10.25558/VOSTNII.2023.95.62.011

УДК 622.235.213

© Д. Н. Батраков, А. Ф. Макаров, 2023

Д. Н. БАТРАКОВ

заведующий лабораторией
безопасности взрывных работ
АО «НЦ ВостНИИ», г. Кемерово
e-mail: vostnii-bvr@yandex.ru



А. Ф. МАКАРОВ

старший научный сотрудник
АО «НЦ ВостНИИ», г. Кемерово
e-mail: vostnii-bvr@yandex.ru



ЭКОЛОГИЧНОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ РЕЦЕПТУР ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

В условиях угольных шахт и рудников, опасных по газу и пыли, в Кузбассе в 2021–2023 гг. испытаны и внедрены эмульсионные взрывчатые вещества (ЭВВ) взамен порошкообразных тротилсодержащих аммонитов III–IV классов. Они исключают опасность механического инициирования и выгорания в шпурах и скважинах, обеспечивают необходимый уровень безопасности в обращении и чистоту продуктов взрыва. Молекулярный состав ЭВВ отличается высоким содержанием водорода во взрывчатой смеси и повышенным образованием воды-пара в продуктах взрыва. Вода-пар способствует завершению реакций взрыва, а при конденсации связывает частицы пыли из рудничной атмосферы. Эмульсионные ВВ следует считать наиболее экологически чистым источником энергии взрыва среди всех промышленных ВВ. В статье представлены некоторые результаты по свойствам разрабатываемых маловодных ЭВВ. Следует считать, что потенциал ЭВВ до сих пор раскрыт не полностью.

Ключевые слова: ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА, ПОРОШКООБРАЗНЫЕ СМЕСИ, ЭМУЛЬСИОННЫЕ СТРУКТУРЫ, ПРОДУКТЫ ВЗРЫВА, ВРЕДНЫЕ ГАЗЫ, МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ.

Эмульсионные взрывчатые вещества — новое поколение взрывчатых веществ (ВВ). Эмульсионные ВВ (ЭВВ) имеют преимущества перед классическими смесевыми ВВ, в том числе по «чистоте» энергии взрыва.

Сегодня в угольных шахтах (Кузбасс) в качестве предохранительных взрывчатых веществ (ВВ), как и в прошлом веке, применяются патроны порошкообразных аммонитов III и IV классов — АП-5ЖВ и ПЖВ-20 (ГОСТ 21982–76), разработанные ГосНИИ «Кристалл» полвека назад на основе смеси порошков тротила и аммиачной селитры с добавкой соли [1]. Этим аммонитам присущи

классические недостатки порошкообразных ВВ: повышенная слёживаемость (вплоть до трудности размещения электродетонатора), вредность тротила и продуктов взрыва. Но наибольшей опасностью применения аммонитов АП-5ЖВ и ПЖВ-20 следует считать возможность «выгорания» ВВ с поджиганием горючей шахтной атмосферы. «Выгорание» аммонитов — известная причина тяжёлых аварий на угольных шахтах. Кроме того, аммониты чувствительны к механическим воздействиям, что может привести к аварии при случайном разбурировании «стаканов» в забое с остатками зарядов.

Основа ЭВВ — высококонцентрированные обратные эмульсии микрокапель раствора окислителя в горючей масляной фазе, дисперсии двух несмешивающихся жидкостей. Горючая фаза находится в тонких прослойках между каплями окислителя микронных размеров (рис. 1).

Размеры микрокапель окислителя в эмульсионной матрице обычно несколько больше длины волны видимого света, а если они меньше 0,4 мкм, то эмульсии становятся прозрачными (свет почти не рассеивается). Микронный уровень гомогенизации реагирующих компонентов окислитель/горючее недостижим для смесей порошков или гранул, и это предполагает более высокие взрывчатые свойства, а также более полное завершение реакций взрывчатого превращения, что затрудняет химический «недожог», имеющий место при взрыве порошкообразных и гранулированных ВВ. При этом пониженная температура взрыва и сбалансированность рецептур ЭВВ по кислороду существенно затрудняют диссоциацию азота и образование оксидов азота NOx в продуктах реакций. Этому же способствует повышенное отношение доли водорода по отношению к углероду (H2/C) в исходном составе ЭВВ и, соответственно, — большая доля воды-пара и оксида углерода в продуктах (H2O/CO2). Меньшая массовая доля углерода в составе и повышенная «обводнённость» продуктов взрыва ЭВВ в сравнении с тротилсодержащими ВВ сдвигают равновесие реакции образования

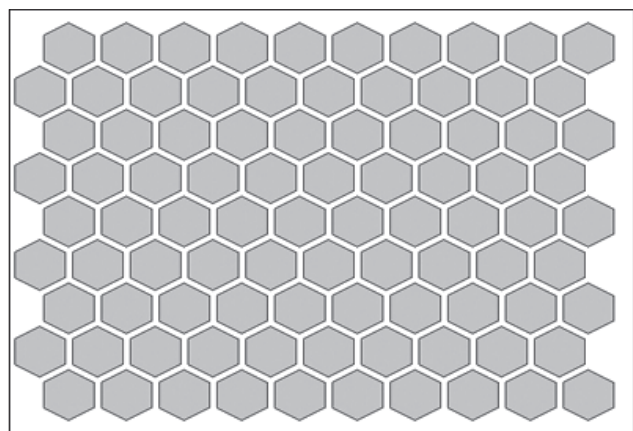


Рис. 1. Схематичное изображение микрокапель эмульсионной матрицы

СО до CO2 даже в случае некоторого недостатка кислорода в рецептуре:



Можно считать, что газообразные продукты взрыва эмульсионных ВВ почти нацело состоят из паров воды H2O-пар (~2/3 по объёму), молекулярного азота N2 и углекислого газа CO2 с примесью водорода (H2). Образование вредного для человека угарного газа СО и особенно токсичных оксидов азота NOx затруднены по причине высокой «обводнённости» продуктов взрыва и пониженной температуры взрыва. Кроме того, основной продукт взрывчатого превращения вода-пар при последующей конденсации в атмосфере вызывает наиболее опасные для человека мелкие частицы пыли, эффективно удаляя их из шахтной атмосферы. Это даёт предпосылки к уменьшению необходимого времени на проветривание забоя, снижает простои оборудования и делает условия работы горняков более комфортными.

Таким образом, эмульсионные ВВ следует считать наиболее экологически чистыми из всех видов промышленных ВВ.

По причине присутствия воды-растворителя температура взрыва промышленных ЭВВ примерно на 500–1000 °С меньше, чем у порошкообразных аммонитов. Добавка хотя бы 1,0–1,5 % соли в раствор окислителя оказывается достаточной для обретения предохранительных свойств ЭВВ. При этом соль NaCl может являться катализатором реакций взрывчатого превращения аммиачной селитры [2]. Совместными усилиями НАО «НИПИГОРМАШ» и АО «НЦ ВостНИИ» в период 2020–2023 гг. были разработаны, испытаны и допущены к постоянному применению ЭВВ НПГМ-ХП III и IV классов предохранительности взамен аммонитов АП-5ЖВ и ПЖВ-20.

Из данных табл. 1 можно сделать вывод, что теплота взрыва 1 кг предохранительных ЭВВ меньше, а количество газов взрыва (л/кг) больше, при близкой скорости детонации со штатным аммонитом АП-5ЖВ, содержащим 18% порошкообразного тротила. По отзывам потребителей, работоспособность патронов

Таблица 1

Сравнительные показатели новых предохранительных ЭВВ и аммонита АП-5ЖВ

Наименование показателя	Аммонит АП-5ЖВ	НПГМ-ХП-III	НПГМ-ХП-IV
Массовая доля инертных веществ в составе, %			
– соль NaCl (или KCl)	12	1,5	4,0
– вода	0	9,0	10,0
ТНТ-эквивалент по удельной теплоте взрыва (на 1 кг)	0,9	0,7	0,7
Объём газов взрыва, л/кг	787	810	800
Чувствительность к удару по ГОСТ 4545-88: нижний предел, мм	200	более 500	
Скорость детонации (открытого заряда), км/с	3,6–4,6	4,0–4,4	4,0–4,3

новых ЭВВ НПГМ-ХП-III и НПГМ-ХП-IV не уступает показателям аммонита АП-5ЖВ. При этом взрывниками позитивно отмечается гораздо более чистая атмосфера после взрывания забоев заряженных ЭВВ. Это позволяет уменьшить потери времени на проветривание забоя.

Наиболее важные преимущества ЭВВ перед порошкообразными аммонитами следующие:

- практическая нечувствительность к механическим воздействиям;
- принципиальная неспособность к горению и выгоранию;
- отсутствие пыления и электризации при зарядании;
- существенно меньшая вредность компонентов для организма человека, и гораздо более «чистые» продукты взрыва;
- существенно более высокая водостойчивость;
- регулируемая чувствительность к инициирующему импульсу;
- доступная и дешёвая сырьевая база.

Скорость детонации скважинных зарядов ЭВВ, как правило, выше, чем штатных гранулитов и граммонитов. Это объяснимо более высоким уровнем гомогенизации эмульсионной структуры [3]. На рис. 2 представлена типичная закономерность зависимости скорости детонации ЭВВ от плотности. С увеличением плотности (уменьшением доли объёма микрогазовых включений) скорость детонации

растёт, достигая максимума при значениях 1,20–1,23 г/см³. При дальнейшем росте плотности скорость детонации ЭВВ уменьшается и наблюдаются «отказы» детонации.

Однако у ЭВВ есть свой недостаток — присутствие воды-растворителя (балласта). На испарение воды при взрыве ЭВВ расходуется теплота. По сравнению с безводной смесью аммиачной селитры с маслом (ANFO) теплота взрыва которой 920 ккал/кг, присутствие воды снижает расчётное энерговыделение:

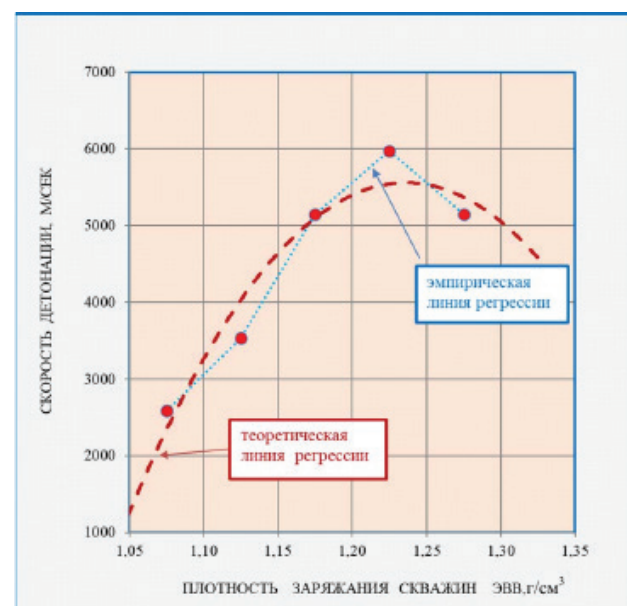


Рис. 2. Скорость детонации первого отечественного ЭВВ Порэмит 1А (ГосНИИ «Кристалл») в зависимости от плотности заряда в скважине [4].

- при добавке 5 % воды — в 1,08 раза (снижение на 8 %);
- при добавке 10 % воды — в 1,19 раза (снижение на 19 %);
- при добавке 15 % воды — в 1,29 раза (снижение на 29 %);
- при добавке 20 % воды — в 1,4 раза (снижение на 40 %).

Таким образом, присутствие воды–растворителя обеспечивает снижение теплоты взрыва в рецептурах ЭВВ для шпуровых зарядов на ~20–25 % (при содержании 10–13 % воды), а для скважинных зарядов ЭВВ на 30–40 % (при содержании 16–20 % воды).

Поиск возможностей уменьшения массовой доли воды–растворителя в составе ЭВВ привёл к обнаружению в 2013 г. класса новых эвтектик из штатных и новых компонентов. На их основе оказалось возможным создание как маловодных, так и полностью безводных ЭВВ — мЭВВ и бЭВВ. Такие ЭВВ отличались повышенной скоростью и передачей детонации, а также высокой бризантностью по Гессу — до 22 мм, что выше бризантности тротила (16 мм) и находится на уровне тетрила. Скорость детонации открытых зарядов малого диаметра для мЭВВ составляет:

- Ø36 мм — до 5,7 км/с;
- Ø24 мм — до 5,5 км/с;
- Ø14 мм — до 4,1 км/с.

Маловодные ЭВВ, содержащие до 7–8% воды в составе раствора окислителя, могут изготавливаться на существующих производствах в том же диапазоне температур, что и обычные ЭВВ.



Рис. 3. Подготовленный для измерения скорости детонации заряд Ø36 мм (коробок спичек для масштаба). Детонатор вставляется в отверстие с левого торца трубки.

В настоящее время проводится инициативное исследование свойств мЭВВ, апробированы рецептуры с сорастворимой энергонасыщенной добавкой из класса аминов, достигнута высокая скорость детонации открытых зарядов малого диаметра:

- Ø36 мм — до 5,7 км/с;
- Ø24 мм — до 5,5 км/с;
- Ø14 мм — до 4,1 км/с.

При взрыве слоя мЭВВ толщиной всего 3 мм вокруг медной воронки промышленного кумулятивного заряда детонация проходит полностью, обжимается металл воронки, формируется кумулятивная струя, пробивающая на ~1/3 меньше стандартных мишеней в сравнении с зарядом прессованного флегматизированного октогена в том же объёме и геометрии кумулятивного заряда.

Очевидно, что внедрение новых патронированных ЭВВ с повышенной скоростью детонации и работоспособностью будет выражаться не только в улучшении экологических показателей, но и в росте технико-экономических показателей. Применение мЭВВ возможно и в подземных условиях, и на земной поверхности.

Кроме того, возможны решения в направлении дальнейшего увеличения взрывчатых показателей новых маловодных и безводных ЭВВ.

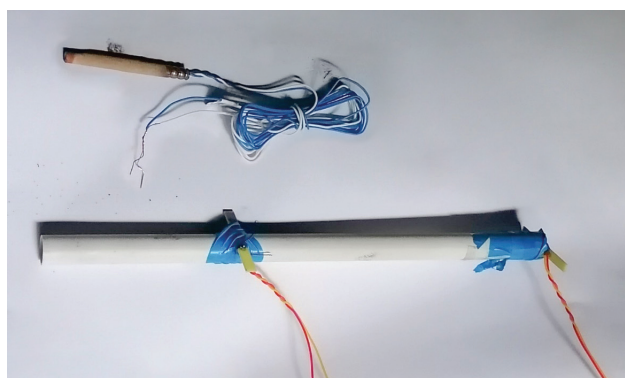


Рис. 4. Подготовленный для измерения скорости детонации заряд в пластиковой трубке Ø14 мм

Исследования проведены в рамках мероприятия № 1 Комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла, утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 11 мая 2022 г. № 1144-р и Соглашения о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса Российской Федерации № 075–15–2022–1185 от 28 сентября 2022 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 21982-76. Вещества взрывчатые промышленные. Аммониты водостойчивые предохранительные. М., 2008. 14 с.
2. Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.
3. Дубнов Л. В., Бахареви́ч Н. С., Романов А. И. Промышленные взрывчатые вещества. М.: Недра, 1988. С. 169–181.
4. Котяшев А. А. Экспериментальная оценка свойств и характеристик эмульсионных вв, изготовленных вблизи мест их применения // Проблемы недропользования. 2020. № 4. С. 42–51.

DOI: 10.25558/VOSTNII.2023.95.62.011

UDC 622.235.213

© D. N. Batrakov, A. F. Makarov, 2023

D. N. BATRAKOV

Head of the Explosion Safety Laboratory,
Senior Researcher
JSC «NC VostNII», Kemerovo
e-mail: vostnii-bvr@yandex.ru

A. F. MAKAROV

Senior Researcher
JSC «NC VostNII», Kemerovo
e-mail: vostnii-bvr@yandex.ru

ENVIRONMENTAL FRIENDLINESS AND DEVELOPMENT PROSPECTS OF EMULSION EXPLOSIVES FORMULATIONS

In the conditions of coal mines and mines hazardous in terms of gas and dust, in Kuzbass in 2021–2023 emulsion explosives (EVB) were tested and introduced instead of powdered TNT-containing ammonites of classes III–IV. They eliminate the danger of mechanical initiation and burnup in boreholes and wells, ensure the required level of safety in handling and cleanliness of explosion products. The molecular composition of EVB is characterized by a high hydrogen content in the explosive mixture and increased formation of water-steam in explosion products. Water-steam contributes to the completion of explosion reactions, and during condensation it binds dust particles from the mine atmosphere. Emulsion explosives should be considered the most environmentally friendly source of explosion energy among all industrial explosives. The article presents some results on the properties of low-water EVBs under development. It should be considered that the potential of EVB is still not fully disclosed.

Keywords: EXPLOSIVES, POWDERED MIXTURES, EMULSION STRUCTURES, EXPLOSION PRODUCTS, HARMFUL GASES, MOLECULAR COMPOSITION.

REFERENCES

1. GOST 21982-76. Industrial explosive substances. Ammonites waterproof safety. М., 2008. 14 p. [In Russ.].
2. Glazkova A. P. Catalysis of gorenje explosives. М.: Nauka, 1976. [In Russ.].
3. Dubnov L. V., Bakharevich N. S., Romanov A. I. Industrial explosives. М.: Nedra, 1988. P. 169–181. [In Russ.].
4. Kotyashev A. A. Experimental evaluation of the properties and characteristics of emulsion explosives manufactured near their application sites // Problems of subsoil use [Problemy nedropolzovaniya]. 2020. No. 4. P. 42–51. [In Russ.].