

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова робота
на правах рукопису

КУРЛЯК АНТОН ВАЛЕРІЙОВИЧ

УДК 622.235:213.22

ДИСЕРТАЦІЯ

**ОБҐРУНТУВАННЯ РЕЦЕПТУРИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК
ДОСЛІДНИХ ЗРАЗКІВ ПАТРОНОВАНИХ ЗАПОБІЖНИХ ЕМУЛЬСІЙНИХ
ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН IV КЛАСУ**

131 – Прикладна механіка

13 – Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Курляк А.В.

Науковий керівник: Соколов Валерій Вікторович, доктор технічних наук,
професор

Дніпро – 2021

АНОТАЦІЯ

Курляк А.В. Обґрунтування рецептури та визначення характеристик дослідних зразків патронуванних запобіжних емульсійних вибухових речовин IV класу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 131 Прикладна механіка. – Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, 2021.

Мета роботи полягає в обґрунтуванні рецептурного складу, визначенні запобіжних та вибухових характеристик запобіжних емульсійних вибухових речовин IV класу на основі твердих вуглеводнів, що сенсibilізовані скляними мікросферами задля використання в шахтах, що небезпечні за газом і пилом.

Об'єкт досліджень – технологія виробництва емульсійних вибухових речовин (ЕВР), що сенсibilізовані скляними мікросферами.

Предмет досліджень – фізико-хімічні, вибухові, запобіжні властивості ЕВР і фізико-хімічні чинники, які впливають на безпечність виготовлення ЕВР та їх застосування.

У першому розділі виконано аналіз поточного асортименту запобіжних вибухових речовин (ЗВР) в Україні та розглянуто перспективи вдосконалення рецептури ЗВР. Встановлено, що розвиток і вдосконалення ЗВР є важливою актуальною науково-практичною задачею, що спрямована на підвищення техніки безпеки при організації та виконанні підривних робіт. Для більш якісного розуміння проблематики застосування ЗВР було розглянуто недоліки штатних ЗВР.

Проаналізовано результати досліджень державного підприємства «Державний магіївський науково-дослідний інститут з безпеки робіт у гірничій промисловості», Державного підприємства «Донбаський науково-дослідний і проектно-конструкторський вугільний інститут», Державного підприємства «Донецький науково-дослідний вугільний інститут», Державного науково-дослідного інституту організації і механізації шахтного будівництва, Державного підприємства «Дондівпровуглемаш», Інституту геотехнічної механіки

ім. М.С. Полякова Національної академії наук України, у роботах яких наводились причини займання метаноповітряної суміші (МПС) та пилоповітряної суміші (ППС) в шахтах, що небезпечні за газом і пилом. Враховуючи досвід дослідження процесу вигорання, було встановлено, що запобіжні тротиловмісні ВР мають високу схильність до вигорання та супроводжуються великим тиском продуктів горіння, а також ЗВР, які застосовуються в Україні, є екологічно небезпечними та мають у своєму складі токсичні речовини – тротил і нітроефіри.

Аналіз світового досвіду застосування ЗВР довів, що подальший розвиток та вдосконалення ЗВР в Україні повинно базуватися на ЕВР. Ці вибухові речовини, на відміну від амоніту та угленіту, не містять у своєму складі бризантних ВР (тротил і нітрогліцерин). В Україні накопичено значний досвід створення технологій виробництва ЕВР, що застосовуються на відкритих розробках родовищ корисних копалин, та може бути використаний при створенні запобіжних ЕВР. Україна не має в розпорядженні вітчизняних запобіжних ЕВР, у цьому напрямі роботи знаходяться на етапі наукових досліджень. Для прикладу було розглянуто характеристики запобіжних поремітів виробництва Росії та емулініта виробництва Польщі. Наведені переваги запобіжних ЕВР порівняно з патронуваними тротиловмісними ЗВР.

Розглянуто досвід досягнення запобіжних властивостей для ВР. Огляд літературних джерел довів, що найбільш якісне забезпечення запобіжних властивостей ВР відбувається при додаванні до складу ВР у ролі полум'ягасника NaCl, який отримано внаслідок проходження іонообмінної хімічної реакції. Враховуючи дослідження щодо використання сенсibilізаторів встановлено, що сенсibilізацію запобіжних ЕВР необхідно проводити за допомогою скляних мікросфер.

У другому розділі виконано теоретичні дослідження властивостей запобіжних ЕВР, у результаті чого було обрано рецептуру запобіжної ЕВР IV класу. Визначено склад емульсії як основного компонента для створення базового складу запобіжної ЕВР. Емульсія складалася з окислювальної фази (ОФ), до складу якої входила аміачна селітра, натрієва селітра, вода, та горючої фази (ГФ),

що має у своєму складі суміш емульгатора з індустріальним маслом. В ролі сенсibilізатора обрано мікросфери із скла.

При розрахунку рецептури запобіжної ЕВР використовували 2 способи введення іонообмінних солей. Перший спосіб містить в себе введення до емульсійної матриці ЕВР пари іонообмінних солей NaNO_3 та NH_4Cl , другий спосіб – введення до емульсійної основи ЕВР пари іонообмінних солей NaNO_3 та NH_4Cl з додаванням KCl . Провели термохімічні розрахунки двох рецептур за допомогою програми «Lethal force». Після порівняння отриманих термохімічних показників (теплота вибуху, температура вибуху, загальний обсяг газів, кисневий баланс (далі – КБ)) між двома рецептурами та з аналогічними термохімічними параметрами штатних тротиловмісних ВР обрали рецептуру запобіжної ЕВР, в якій NaNO_3 взаємодіє з NH_4Cl та утворює необхідну кількість полум'ягасника NaCl . Теплота вибуху обраної рецептури запобіжної ЕВР дорівнює 2305 кДж/кг, КБ дорівнює – 0,67% та за цими показниками переважають тротиловмісні ЗВР. Під час досліджень встановлено залежність теплоти вибуху запобіжної ЕВР від вмісту NaCl , залежність об'єму газоподібних продуктів вибуху від вмісту NaCl , залежність КБ від вмісту NaCl .

Удосконалено методику оцінки тиску на межі «заряд запобіжної ЕВР – гірська порода». Згідно з методикою для запобіжної ЕВР було визначено тиск в ударній хвилі при проходженні через різні гірські породи. Визначено ударну адіабату для запобіжних ЕВР. За показником тиск в ударній хвилі на межі «вибухова речовина – гірська порода» запобіжна ЕВР близька до ЕВР марки «ЕРА Р-3». Зроблено висновок, що дослідна запобіжна ЕВР має достатній руйнівний вплив на гірські породи. Було розглянуто механізм утворення шкідливих газів у продуктах вибуху в масиві гірських порід для якісного вибору рецептури ВР при проведенні підривних робіт у вугільних шахтах. Встановлено, що головною причиною утворення додаткових шкідливих газів є каталітичні властивості гірських порід. Визначено, що зі збільшенням температури продуктів детонації зростає швидкість хімічних реакцій, яка призводить до збільшення кількості газів та зміни їхнього складу. На підставі експериментальних даних було

зроблено висновок, що застосування запобіжних ЕВР у підземних умовах обмежує утворення додаткових обсягів отруйних газів.

У результаті теоретичних розрахунків було встановлено, що основні запобіжні властивості запобіжних ЕВР (маса заряду ВР, при якій в умовах підривання спостерігається 50% займання, працездатність запобіжної ЕВР) ефективніші ніж аналогічні властивості тротиловмісних ВР.

У третьому розділі виконано дослідження складу та фізико-хімічних характеристик запобіжних ЕВР. Наведено технологію виготовлення дослідних зразків запобіжних ЕВР, у процесі відпрацювання якої, визначено технологічні характеристики ГФ, ОФ, емульсії. Встановлено залежність зміни в'язкості емульсії від часу та швидкості перемішування, закономірність зміни в'язкості емульсії від температури і обрано технологічні параметри для процесу виготовлення запобіжних ЕВР.

Розроблено технологію змішування емульсії із сипкими компонентами (аміачною селітрою, хлористим амонієм, скляними мікросферами). Проведено експериментальні дослідження технологічних параметрів запобіжних ЕВР та встановлено залежність зміни густини і в'язкості запобіжної ЕВР від кількості скляних мікросфер. З отриманої маси було проведено патрунування запобіжної ЕВР в полімерну оболонку та встановлено таке:

1. Патруновані запобіжні ЕВР чутливі до детонаційного імпульсу від електродетонаторів (ЕД №8, ЕДКЗ-ОП), чутливість зразків запобіжних ЕВР забезпечує стабільну детонацію без виникнення дефлаграційних процесів.

2. Патруновані запобіжні ЕВР характеризуються низькою чутливістю до механічного впливу (чутливість до удару більше 50 Дж, чутливість до тертя більше 360 Н).

3. Показник хімічної стійкості запобіжної ЕВР подібний до аналогічного показника тротиловмісної ЗВР.

4. Іонообмінні хімічні реакції, що протікають під час додавання до емульсійної матриці хлористого амонію, призводять до утворення дрібнодисперсної солі NaCl. Згідно з температурних піків на кривій

диференціально-термічного аналізу видно, що в процесі хімічного перетворення відбувається утворення солі полум'ягасника NaCl, з характерною для цієї речовини температурою розкладання, близько до 806,8 °С.

У четвертому розділі виконано дослідження вибухових і запобіжних властивостей зразків запобіжних ЕВР. За результатами досліджень вибухових властивостей зразків запобіжних ЕВР встановлено:

1. Залежність швидкості детонації від вмісту скляних мікросфер та залежність швидкості детонації від густини зразків запобіжних ЕВР. Найбільш раціональне додавання скляних мікросфер до дослідних зразків запобіжних ЕВР (вміст скляних мікросфер в кількості 3%, при густині маси ВР 1100 кг/м³) забезпечує швидкість детонації не менше 3900 м/с;

2. Зразки патронованих запобіжних ЕВР мають передачу детонації між патронами на відстані 20 мм;

3. Залежність критичного діаметру запобіжної ЕВР від вмісту скляних мікросфер та щільності дослідних зразків запобіжних ЕВР. Величина критичного діаметра зразків патронованих запобіжних ЕВР при густині 1100 кг/м³ становить 24 мм;

4. Залежність бризантності від густини запобіжних ЕВР в патронах діаметром 36 мм. Густина в патронах 1100 кг/м³ забезпечує бризантність зразків патронованих запобіжних ЕВР на рівні 13 мм.

За результатами досліджень запобіжних властивостей зразків запобіжних ЕВР встановлено:

1. Дослідні зразки мають показник підпалювання вище, ніж у тротиловмісних ЗВР та більший тиск продуктів горіння при підпалюванні. Це свідчить про те, що зразки запобіжних ЕВР більш стійкі до підпалювання;

2. Під час проведення підривання зразків запобіжних ЕВР в експериментальному штреці в МПС та ППС не відбулося жодного займання, що свідчить про безпечність використання запобіжних ЕВР і приналежність до IV класу.

На підставі розрахунків економічної доцільності створення та впровадження запобіжних ЕВР IV класу отримано економічний ефект за рахунок зниження витрат на виготовлення, це складає 5670 грн. на тонну ВР, що на 20,7% менше в порівнянні з аналогічними за вибуховими та запобіжними властивостями тротиловмісних ЗВР, у тому числі з амонітом Т-19.

Таким чином, дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, у якій обґрунтовано рецептуру екологічно безпечних запобіжних ЕВР, що сенсibilізовані скляними мікросферами, та визначено характеристики дослідних зразків запобіжних ЕВР IV класу.

Основні наукові і практичні результати роботи.

Наукові положення, що виносяться на захист.

1. Додавання хлористого амонію до вихідного складу компонентів емульсійної матриці призводить до утворення в продуктах вибуху до 8% дрібнодисперсної солі NaCl, що знижує теплоту та температуру вибуху, суттєво зменшуючи ймовірність запалення метаноповітряної та пилоповітряної суміші, і, таким чином підвищує запобіжні властивості патронуванних емульсійних вибухових речовин у вугільних шахтах.

2. Залежність відносної бризантності та швидкості детонації від густини заряду запобіжної ЕВР IV класу виражається квадратичною функцією, що являє собою параболу, максимальне значення якої відповідає густині заряду 1100 кг/м³, що містить 3% скляних мікросфер.

Наукова новизна отриманих результатів:

– уперше для запобіжних ЕВР IV класу встановлено, що значення бризантності та швидкості детонації від густини заряду мають параболічну залежність, при цьому максимальні значення швидкості детонації та бризантності знаходяться на вершині параболи і відповідають густині 1100 кг/м³;

– уперше за результатами диференціально-термічного аналізу (ДТА) запобіжних емульсійних вибухових речовин встановлено, що температурні піки на кривій ДТА свідчать про утворення солі-полум'ягасника NaCl з характерною для цієї речовини температурою розкладання 806,8 °С;

– уперше встановлено для запобіжних емульсійних вибухових речовин IV класу ударну адіабату та з використанням графічного методу визначено тиск на межі вибухової речовини з гірською породою, при чому в точці перетину ударної адіабати ЕВР з ударною адіабатою кам'яного вугілля величина тиску відповідає 95-97% тиску в точці Жуге даної запобіжної ЕВР;

– набуло подальшого розвитку теоретично обґрунтоване і експериментально підтвержене раціональне співвідношення компонентів емульсії, солі–полум'ягасника NaCl та скляних мікросфер для створення перших вітчизняних запобіжних ЕВР IV класу.

Практичне значення роботи полягає в:

- розробці рецептури екологічно безпечних запобіжних ЕВР;
- розробці безпечної технології виготовлення в лабораторних умовах патронуванних запобіжних ЕВР;
- визначенні фізико-хімічних, вибухових та запобіжних властивостей патронуванних запобіжних ЕВР;
- розробці рекомендацій по виготовленню запобіжних ЕВР та конструкції патрона запобіжних ЕВР;

Розрахунковий економічний ефект від впровадження запобіжних ЕВР складає 5670 грн на тонну ВР.

Реалізація результатів роботи. Дослідження будуть використані державним підприємством «Науково – виробниче об'єднання «Павлоградський хімічний завод» при організації виробництва запобіжних ЕВР.

Результати досліджень використовують з метою заміни запобіжних тротиловмісних ЗВР на екологічно безпечні запобіжні ЕВР для застосування в шахтах, що небезпечні за газом та пилом.

Ключові слова: запобіжні емульсійні вибухові речовини, емульсія, іонообмінні хімічні реакції, запобіжні властивості, горючі властивості, швидкість детонації, ударна адіабата.

ABSTRACT

Kurliak A.V. Composition substantiation and determination characteristics of the packaged permissible emulsion explosive prototypes of class IV. – Qualifying scientific work as manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of PhD on speciality 131 – Applied mechanics. – The Dnipro Polytechnic National Technical University, Dnipro, 2021.

The main aim of the research is to substantiate the composition and to determine the safety and explosive characteristics of permissible emulsion explosives of class IV based on solid hydrocarbons sensitized by glass microspheres for use in mines that are dangerous due to gas and dust.

The object of research is the production technology of emulsion explosives (EE) sensitized with glass microspheres.

The subject of research is the physicochemical, explosive, protective properties of EE and physical and chemical factors that affect EE industrial safety and their application.

Section 1 includes an analysis of the current assortment of permissive explosives (PE) in Ukraine and the prospects for improving the PE composition. It has been established that the PE development and improvement is an important urgent problem aimed at improving safety during blasting process. The disadvantages of regular PE were considered for a better understanding of the PE use issue.

This section also presents an analysis of the research results by Makeevka Research Institute for Mining Safety, Donbass Scientific Research and Design Coal Institute, Donetsk Scientific Research Coal Institute, Dondiprovuhlemash Donetsk State Research, Design and Experiment Institute for Complex Mine Mechanization State Enterprise, State Scientific and Research Institute of Organization and Mechanization of Mining, Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Poljakov of National Academy of Sciences of Ukraine that described the causes of methane-air mixture (MAM) and dust-air mixture (DAM) ignition in hazardous mine workings. As the result of the combustion process experience analysis, it was found that permissible TNT-

containing explosives have a high tendency to burn out and a high combustion pressure. In addition, PE used in Ukraine, are environmentally hazardous and contain toxic substances such as TNT and nitrate ester.

It was found that the further PE development and improvement in Ukraine should be based on the EE experience. Moreover, it is necessary to consider the experience of the PE use in the world. These explosives do not contain brisant explosives (TNT and nitroglycerin), unlike ammonite and carbonite. Ukraine has accumulated considerable experience in the technology development for the production of EE that are used in open-pit mining and that can be used in the permissible EE development. There are no permissible EE available in Ukraine, but work in this direction is at the stage of scientific research. The characteristics of permissible poremite made in Russia and emulinite produced in Poland were given as an example. The advantages of permissible EE comparing with packaged TNT-containing PE are given.

The experience of achieving permissible properties for EE was considered. Based on the references, it was found that the best permissible properties of explosives occur when NaCl obtained by ion exchange reaction is added to the composition of explosives as a flame retardant.

Considering the research on the use of sensitizers, it is established that sensitization of permissible EE must be conducted using microspheres.

The theoretical research on properties and characteristics of permissible EE is presented in the section 2.

The permissible EE of IV class composition was selected in the course of research. The emulsion composition of the was determined as the main component for development of the basic permissible EE. The emulsion consisted of an oxidizing phase (OP) that included ammonium nitrate, sodium nitrate, water and of a combustible phase (CP) that included a mixture of emulsifier and industrial oil. Glass microspheres were selected as sensitizers.

Two methods of ion exchange salt injection were used during permissible EE composition calculation. The first method involved injection of NaNO_3 and NH_4Cl ion exchange salts into the EE emulsion base. The second method involved injection of

NaNO_3 and NH_4Cl ion exchange salts with the addition of KCl to the EE emulsion base. Thermochemical calculations of two compositions were conducted using the Lethal force program. After comparing the obtained thermochemical parameters (explosion heat, explosion temperature, total gas volume, oxygen balance (OB)) between the two compounds and with similar thermochemical parameters of standard TNT-containing explosives, the proper permissible EE composition was selected. It contains NaNO_3 that interacts with NH_4Cl to form the required amount of NaCl flame retardant. The explosion heat of the selected formulation of permissible EE composition is 2305 kJ/kg, OB is -0.67% and, according to these indicators, is larger than the TNT-containing PE.

Dependency of the permissible EE explosion heat on the NaCl content, dependency of the explosion gaseous product volume on the NaCl content, dependency of the OB on the NaCl content were established during the research.

A method for pressure estimation at the boundary between the permissible EE precautionary charge and rock has been developed. According to this method, the pressure in the shock wave when passing through different rocks was determined for the precautionary EVR. According to the method, the Rankine – Hugoniot conditions for permissible EE are estimated. In terms of shock wave pressure at the "explosive – rock" boundary, the permissible EE is similar to the EE of the ERA R-3 brand. It was concluded that the experimental permissible EE has a sufficient destructive effect on rocks.

The formation mechanism of harmful gases in the rock mass explosion products for explosive composition qualitative selection as applied to blasting process in coal mines was considered.

It was found that the main reason of the additional hazardous gas formation is the catalytic properties of rocks. Moreover, it was determined that the reaction rate increases with temperature increase of detonation products. This leads to increase in the gas amount and change in the composition of the formed gases. Based on experimental data and numerical modelling, it was concluded that the use of permissible EE in coal mines limits the formation of toxic gas additional volumes.

As a result of theoretical calculations, it was found that the main permissible properties of permissible EE (explosive charge mass, at which 50% of ignition is observed during blasting process, permissible EE efficiency) are better than similar properties of TNT-containing explosives.

Section 3 presents the composition and physical chemical characteristics of permissible EE. The permissible EE prototype production technology is given. In the testing process of the permissible EE prototype production technology, the technological characteristics of OP and CP of the emulsion are determined. It is established that the emulsion viscosity change depends on time and the speed of mixing and the emulsion viscosity change regularities depend on the temperature. Moreover, the operational parameters for the permissible EE production process are selected.

The technology of mixing the emulsion with bulk components (ammonium nitrate, ammonium chloride, glass microspheres) was developed. The experimental research on the technological parameters of permissible EE were conducted. Dependency of the change in the permissible EE density and viscosity on the number of glass microspheres was established. The permissible EE was packaged in a polymer coat due to the obtained mass. Subsequently, the following results was determined:

1. Packaged permissible EE are sensitive to the detonation pulse from electric detonators (ED № 8, EDKZ - OP), the sensitivity of the permissible EE prototypes provides stable detonation without any deflagration processes.

2. Packaged permissible EE are characterized by low sensitivity to mechanical impact (impact sensitivity is greater than 50 J, friction sensitivity is greater than 360 N).

3. The chemical resistance indicator of packaged permissible EE is similar to TNT-containing EE indicator.

4. Ion exchange chemical reactions that occur during the addition of ammonium chloride to the emulsion matrix lead to NaCl formation a fine salt. According to the temperature peaks on the DTA curve, it is seen that in the process of chemical transformation the NaCl flame retardant salt is formed, with a characteristic decomposition temperature of about 806,8°C.

Section 4 includes the explosive and permissible properties of permissible EE prototypes safety. According to the results of research on the permissible EE experimental prototype explosive properties, the following conclusions were made:

1. Dependency of detonation velocity on the content of glass microspheres and dependency of detonation velocity on the EE experimental prototype density. The detonation rate of 3900 m/s provides rational addition of glass microspheres to the EE experimental prototypes (the content of glass microspheres is 3% at EE mass density of 1100 kg/m³)

2. Packaged EE experimental prototypes have a detonation transfer between sticks at a distance of 20 mm.

3. Dependency of the permissible EE critical diameter on the content of glass microspheres and on the permissible EE prototype density. The experimental prototype critical diameter at a density of 1100 kg/m³ is 24 mm.

4. The dependency of the brisance on the density of the permissible EE in sticks with a diameter of 36 mm. The density in the sticks of 1100 kg/m³ provides a high explosiveness of the examined EE prototypes at the level of 13 mm.

According to the research results of permissible EE prototypes permissible properties, the following conclusions were made:

1. The experimental prototypes have an ignition rate higher than that of TNT containing PE and higher than combustion product pressure during ignition. Consequently, permissible EE are more ignition-resistant.

2. There was no ignition in the MAM and PPP during blasting process of permissible EE prototypes in the experimental drift. This indicates the safety in use of permissible EE and their classification as class IV.

It was established that approximate economic effect from permissible EE addition is 5670 UAH/t of explosives that is 20,7% less comparing with similar explosive and permissible properties of TNT-containing PE, including ammonite T-19. This result was obtained due to calculations of economic impact of permissible EE of IV class production and addition.

Thus, the dissertation is a completed research work that established the composition of environment friendly permissible EE, sensitized by glass microspheres. The research determined the characteristics of permissible EE experimental prototypes of class IV.

The main scientific and practical results of the research.

The scientific findings to be defended.

1. The addition of ammonium chloride to the obtained composition of the emulsion matrix components leads to fine salt NaCl formation up to 8% of in the explosive products. This involves explosion heat decrease that reduces the likelihood of ignition of methane-air and dust-air mixtures in mines.

2. The dependence of the brisance values of blasting and detonation velocity on the charge density of permissible EE of class IV is expressed by a quadratic function that is a parabola. Its maximum value corresponds to a charge density of 1100 kg/m³ with 3% of glass microspheres.

Scientific novelty of the obtained results:

- the detonation velocity of permissible EE of class IV, the mass velocity of the substance outside the detonation front and the pressure at a charge density of 1100 kg/m³ were determined;

- based on the results of differential thermal analysis (DTA) of permissible EE, it was newly found that the temperature peaks on the DTA curve indicate NaCl flame retardant salt formation with a characteristic decomposition temperature of about 806.8 °C;

- Rankine–Hugoniot conditions for permissible EE of IV class were determined for the first time and the pressure at the boundary of explosive with rock was obtained using a graphical method, and at the point of intersection of Rankine–Hugoniot conditions for EE with Rankine–Hugoniot conditions for coal the pressure is 95-97% at the Zhuge point of this permissible EE;

- the theoretically substantiated and experimentally confirmed ratio of emulsion components, NaCl flame retardant salt and glass microspheres for implementation of the first domestic permissible EE of IV class was further developed.

The practical significance of the research is as follows:

- the environment friendly permissible EE composition was developed;
- the safe technology for permissible EE production in laboratory conditions was provided;
- the physical and chemical, explosive and safety properties of for permissible EE were determined;
- the recommendations for permissible EE production and design of permissible EE sticks were developed;

It was established that approximate economic effect from permissible EE addition is 5670 UAH/t of explosives.

Implementation of research results. The research will be used by State Enterprise Research-Industrial Complex «Pavlograd Chemical Plant» in the permissible EE production implementation.

The research results are used to replace permissible TNT-containing PE with environment friendly safety EE for use in mines that are dangerous for gas and dust.

Key words: permissible emulsion explosives, emulsion, ion exchange chemical reactions, permissible properties, combustible properties, detonation rate, Rankine–Hugoniot conditions.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні наукові результати дисертації опубліковані в наступних працях

Фахові видання

1. Курляк А.В. Оценка ударно-волновых параметров в ближней зоне взрыва при разрушении горных пород скважинными зарядами / В.В. Соболев, В.В. Куливар, А.Л. Кириченко, А.В. Курляк, О.А. Балакин. *Научный вестник Национального горного университета*. 2020, № 2. С. 47-52. (Наукометрична база Scopus) <https://doi.org/10.33271/nvngu/2020-2/047>
2. Kurliak A.V. On improving the efficiency of blasting operations in underground and open-pit mining / O.L. Kyrychenko, A.V. Kurliak, O.A. Balakin, A.S. Baskevych *Ukrainian school of mining engineering: E3S Web of Conferences Volume 123*. (Berdiansk, Ukraine, sept. 3-7, 2019). Berdiansk, Ukraine 2019. (Наукометрична база Scopus) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912301020>
3. Курляк А.В. Предохранительные эмульсионные взрывчатые вещества. Оценка рецептурных факторов влияния на свойства / А.В. Курляк, В.В. Соболев, Е.Б. Устименко, О.А. Балакин, *Збірник наукових праць НГУ*. Дніпро, 2019. № 56. С. 42-49.
4. Курляк А.В. Взрывчатые и предохранительные характеристики опытного образца отечественного предохранительного ЭВВ IV класса / А.В. Курляк, В.В. Соболев. *Физико-технические проблемы горного производства*. 2020. № 22. С. 185-196.
5. Курляк А.В. Об устойчивости связи двухатомной молекулы в поле электрического заряда / А.С. Баскевич, В.В. Куливар, И.И. Чоботько, А.В. Курляк, О.А. Балакин. *Збірник наукових праць НГУ*. Дніпро, 2020. № 60. С. 26 – 37.
6. Курляк А.В. Визначення підпалювання дослідного зразка запобіжної емульсійної вибухової речовини IV класу. *Збірник наукових праць НГУ*. Дніпро, 2020. № 61. С. 18 -26.

Збірники доповідей та тез, що засвідчують апробацію

7. Курляк А.В. Испытание патронированных предохранительных эмульсионных взрывчатых веществ IV класса. *Theoretical foundations for the implementation and adaptation of scientific achievements in practice: scientific-practical conference.* (Helsinki, Finland, 22-23 June, 2020) Helsinki, Finland 2020. P. 47-49.

8. Курляк А.В. Связь энергии ионизации одноатомных газов с температурой их нагревания ударной волной / В.В. Соболев, А.В. Курляк. *Theoretical and practical foundations of social process management: scientific-practical conference.* (San Francisco, USA, 29-30 June, 2020). San Francisco, USA 2020. P. 285-288.

9. Курляк А.В. Испытание предохранительных эмульсионных взрывчатых веществ IV класса. *Наукова весна-2019: матеріали X Всеукраїнської наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених.* (м. Дніпро, 25-26 квітня, 2019 р.). Том 7. Геомеханіка. Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2019. С. 6-7.

10. Курляк А.В. О формировании ударных волн с применением лазерного способа взрывания светочувствительных ВВ / В.В. Куливар, А.В. Курляк, Д.В. Мельников. *Молодь: Наука та інновації-2018: матеріали VI Всеукраїнської наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених* (м. Дніпро, 15-16 лист., 2018 р.). Том 7. Геомеханіка. - Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2018. С. 12-13.

11. Курляк А.В. Методика формирования плоского фронта детонационной волны с применением лазерного инициирования взрывчатых веществ. / В.В. Куливар, А.В. Курляк. *Молодь: Наука та інновації-2018: матеріали VI Всеукраїнської наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених* (м. Дніпро, 15-16 лист., 2018 р.). Том 7. Геомеханіка. - Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2018. С. 14 – 15.

12. Курляк А.В. Физико-химический механизм образования дополнительных вредных газов при разрушении горных пород взрывом / Соболев В.В., Курляк А.В., Мельников Д.В. *Перспективи розвитку будівельних технологій: матеріали 12-ої міжнар. наук.-практ. конф. молодих вчених, аспірантів і студентів.*

(м. Дніпро, 19-20 квітня, 2018 р.) Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2018. С. 128-131.

13. Курляк А.В. Оценка ударноволновых параметров на стенке скважинного заряда / А.Л. Кириченко, А.В. Курляк, О.А. Балакин. *Молодь: Наука та інновації-2019*: матеріали VII Всеукраїнської наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених (м. Дніпро, 15-16 лист., 2019 р.). Том 7. Геомеханіка. Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2019. С. 20-21.

14. Курляк А.В. Дослідження критичного діаметра дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин. *Молодь: Наука та інновації-2020*: матеріали VII Всеукраїнської наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених (м. Дніпро, 26-27 лист. 2020 р.). Том 7. Геомеханіка. Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2020. С. 10 – 11.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА АБРІВІАТУР.....	21
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1	
АНАЛІЗ НАУКОВО-ТЕХНІЧНИХ ПЕРЕДУМОВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ ЗАПОБІЖНИХ ЕМУЛЬСІЙНИХ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН.....	29
1.1 Сучасний стан буропідричних робіт на шахтах, що небезпечні за газом і пилом.....	29
1.2 Аналіз перспектив розвитку запобіжних вибухових речовин у світі.....	36
1.3 Досвід досягнення запобіжних властивостей для вибухових речовин....	40
1.4 Огляд способів сенсibiliзації запобіжних емульсійних вибухових речовин.....	43
1.5 Мета та завдання досліджень.....	48
ВИСНОВКИ.....	49
РОЗДІЛ 2	
ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ХАРАКТЕРИСТИК ЗАПОБІЖНИХ ЕМУЛЬСІЙНИХ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН.....	50
2.1 Розробка рецептури для базового складу запобіжних емульсійних вибухових речовин IV класу.....	50
2.2 Методика оцінки тиску на межі «заряд запобіжної емульсійної вибухової речовини» та «гірська порода».....	62
2.3 Дослідження механізму утворення додаткових шкідливих газів у продуктах вибуху в масиві гірських порід.....	68
2.4 Розрахунковий аналіз запобіжних властивостей дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин.....	79
ВИСНОВКИ.....	81

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ЗАПОБІЖНИХ ЕМУЛЬСІЙНИХ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН.....	84
3.1 Компонентний склад запобіжних емульсійних вибухових речовин.....	84
3.2 Розробка технології виготовлення патронованих запобіжних емульсійних вибухових речовин.....	92
3.3 Визначення фізико-хімічних властивостей дослідних зразків патронованих запобіжних емульсійних вибухових речовин.....	102
ВИСНОВКИ.....	113

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИБУХОВИХ ТА ЗАПОБІЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДОСЛІДНИХ ЗРАЗКІВ ЗАПОБІЖНИХ ЕМУЛЬСІЙНИХ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН.....	116
4.1 Визначення вибухових властивостей дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин.....	116
4.2 Дослідження запобіжних властивостей дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин.....	131
4.3 Економічна доцільність створення та впровадження запобіжних ЕВР...	138
ВИСНОВКИ.....	140
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	142
СПИСОК ВИКОРАСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	145
Додаток А. Рекомендації по виготовленню дослідних зразків запобіжних ЕВР.....	159
Додаток Б. Конструкція патрона запобіжних ЕВР.....	161
Додаток В. «Отчет по теме: «Разработка рецептуры и технологии изготовления предохранительных эмульсионных взрывчатых веществ (ПЭВВ) в лабораторных условиях».....	162
Додаток Г. Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	180

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВР	– вибухові речовини
ВМ	– вибухові матеріали
ЕВР	– емульсійні вибухові речовини
ОФ	– окислювальна фаза емульсії
ГФ	– горюча фаза емульсії
ЗВР	– запобіжні вибухові речовини
ДП «НВО «ПХЗ»	– державне підприємство «Науково-виробниче об'єднання Павлоградський хімічний завод»
КБ	– кисневий баланс
МПС	– метаноповітряна суміш
ППС	– пилоповітряна суміш
ГП	– гірська порода

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний рівень технології підземного видобування вугілля характеризується підвищеною небезпекою проведення гірничих робіт, що пов'язана з великою глибиною розробки вугільних пластів, їх газо- і викидонебезпечністю.

Найбільш вибухонебезпечними технологічними ділянками шахт, на яких відбувається близько 80% вибухів, є добувні ділянки та тупикові підготовчі виробки, на яких відбувається проведення вибухових робіт з використанням ЗВР, що забезпечують необхідний рівень працездатності та безпеки.

Асортимент ЗВР у даний час обмежений, що викликає певні труднощі при підборі оптимальної області їх застосування. На сучасному етапі створення ЗВР актуальною є необхідність переходу діючих виробництв на випуск більш потужних, безпечних й економічних ВР через те, що низька ефективність буропідривних робіт збільшує їх вартість і обмежує застосування нових ВР.

В Україні ЗВР представлені тротиловмісними та нітроефіровмісними ВР. Існуючий асортимент ЗВР має ряд недоліків. Наприклад, запобіжні амоніти здатні до вигорання, злежування, вони мають малу водостійкість, високу чутливість до ущільнення. ВР, що містять тротил та нітроефіри, мають у своєму складі токсичні сполуки, високу чутливість до механічних впливів і високу вартість.

З появою в промисловості ЕВР - нового покоління ВР, виникла реальна можливість створення ЗВР, які поєднують у собі безпечні властивості й необхідні детонаційні характеристики.

Впровадження ЕВР сприяє вирішенню декількох важливих задач:

1. Зменшення чутливості до механічної дії, що підвищує безпечність ведення підривних робіт.
2. Підвищення екологічної безпеки під час проведення підривних робіт, тому що ЕВР не містять токсичних компонентів.

У теперішній час усі промислові ЕВР, які випускаються на території України, не мають запобіжних властивостей, що унеможлиблює їх застосування в

шахтах, що небезпечні за газом і пилом. Закордонні запобіжні ЕВР не сертифіковані на території України та не завжди мають запобіжні властивості необхідні для застосування в умовах вітчизняних шахт. Тому створення ЕВР, що мають рівень запобіжності, який відповідає IV класу, є актуальною задачею.

При створенні запобіжних ЕВР необхідно виконати підбір компонентів, орієнтуючись здебільшого на наявність необхідної сировини на території України, що зробить розробку вітчизняних ЗВР економічно вигідною в порівнянні із закордонними аналогами.

Актуальність розроблення запобіжних ЕВР обумовлена необхідністю вирішення найважливіших завдань у галузі техніки безпеки та підвищення ефективності підривних робіт у вугільних шахтах України, що небезпечні за викидами газу та пилу.

Розроблення ЗВР на основі ЕВР обумовлено тим, що ЕВР не містять у своєму складі токсичних компонентів, що робить їх екологічно чистими та дозволяє за рахунок рецептурних складових змінювати параметри детонації і рівень запобіжних властивостей. Продукти вибуху ЕВР також не містять токсичних газів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація пов'язана з виконанням цільової Державної комплексної програми «Створення та розвиток виробництв для народного господарства ефективних екологічно чистих ВР та засобів ініціювання з використанням ресурсів та виробничої бази України» та виконувалась згідно з «Планом – графіком відпрацювання технології виготовлення запобіжних патронованих емульсійних вибухових речовин» від 16.02.2016 р., що розроблено на ДП «НВО «Павлоградський хімічний завод». Також обрана тема роботи відповідає одному з наукових напрямів кафедри геотехніки та геомеханіки Національного технічного університету «Дніпровська політехніка» в галузі вибухової тематики.

Мета роботи полягає в обґрунтуванні рецептурного складу, визначенні запобіжних та вибухових характеристик запобіжних емульсійних вибухових

речовин IV класу на основі твердих вуглеводнів, що сенсibilізовані скляними мікросферами задля використання в шахтах, що небезпечні за газом і пилом.

Для досягнення поставленої мети в дисертації сформульовані **завдання досліджень**:

1. Розробити рецептуру для базового складу патронуваного запобіжного ЕВР IV класу, обрати найбільш якісний та безпечний інгібітор та сенсibilізатор для створення патронуваного запобіжного ЕВР IV класу;

2. Визначити продукти розкладання при вибуховому перетворенні запобіжних ЕВР;

3. Виготовити експериментальні зразки патронуванних ЕВР згідно з розробленою рецептурою;

4. Виконати згідно з розробленими методиками випробувань експериментальні дослідження вибухових, запобіжних та фізико-хімічних характеристик патронуванних запобіжних ЕВР на основі твердих вуглеводнів сенсibilізованих скляними мікросферами;

5. Встановити залежність вибухових властивостей від густини запобіжних ЕВР;

6. Визначити очікуваний економічний ефект від впровадження запобіжних ЕВР.

Об'єкт досліджень: технологія виробництва емульсійних вибухових речовин (ЕВР), що сенсibilізовані скляними мікросферами.

Предмет досліджень: фізико-хімічні, вибухові, запобіжні властивості ЕВР і фізико-хімічні чинники, які впливають на безпечність виготовлення ЕВР та їх застосування.

Методи досліджень. З метою вирішення поставлених завдань в роботі використані аналіз та узагальнення існуючих літературних джерел та сучасних науково – технічних досліджень в галузі виробництва та використання безпечних ВР – при виборі та обґрунтуванні напрямку досліджень; метод диференціально-термічного аналізу (ДТА) – для оцінки утворення внаслідок іонообмінної реакції полум'ягасника NaCl; термохімічні розрахунки дослідних рецептур запобіжних

ЕВР – для визначення кисневого балансу, теплоти й температури вибуху та продуктів розкладання з метою вибору рецептури запобіжної ЕВР; методику оцінки тиску на межі "заряд запобіжної емульсійної вибухової речовини" та «гірська порода» - для встановлення ударної адіабати дослідної запобіжної ЕВР та визначення тиску в ударній хвилі на межі ВР – ГП; розрахункові теоретичні та експериментальні лабораторні методи досліджень – при дослідженні фізико – хімічних, вибухових та запобіжних властивостей запобіжних ЕВР.

Наукові положення, що виносяться на захист:

1. Додавання хлористого амонію до вихідного складу компонентів емульсійної матриці призводить до утворення в продуктах вибуху до 8% дрібнодисперсної солі NaCl, що знижує теплоту та температуру вибуху, суттєво зменшуючи ймовірність запалення метаноповітряної та пилоповітряної суміші, і, таким чином підвищує запобіжні властивості патронуванних емульсійних вибухових речовин у вугільних шахтах.

2. Залежність відносної бризантності та швидкості детонації від густини заряду запобіжної ЕВР IV класу виражається квадратичною функцією, що являє собою параболу, максимальне значення якої відповідає густині заряду 1100 кг/м^3 , що містить 3% скляних мікросфер.

Наукова новизна отриманих результатів:

– уперше для запобіжних ЕВР IV класу встановлено, що значення бризантності та швидкості детонації від густини заряду мають параболічну залежність, при цьому максимальні значення швидкості детонації та бризантності знаходяться на вершині параболи і відповідають густині 1100 кг/м^3 ;

– уперше за результатами диференціально-термічного аналізу (ДТА) запобіжних емульсійних вибухових речовин встановлено, що температурні піки на кривій ДТА свідчать про утворення солі-полум'ягасника NaCl з характерною для цієї речовини температурою розкладання $806,8 \text{ }^\circ\text{C}$;

– уперше встановлено для запобіжних емульсійних вибухових речовин IV класу ударну адіабату та з використанням графічного методу визначено тиск на

межі вибухової речовини з гірською породою, при чому в точці перетину ударної адіабати ЕВР з ударною адіабатою кам'яного вугілля величина тиску відповідає 95-97% тиску в точці Жуге даної запобіжної ЕВР;

– набуло подальшого розвитку теоретично обґрунтоване і експериментально підтвержене раціональне співвідношення компонентів емульсії, солі-полум'ягасника NaCl та скляних мікросфер для створення перших вітчизняних запобіжних ЕВР IV класу.

Наукове значення роботи полягає у встановленні залежності вибухових властивостей (бризантності, швидкості детонації) від густини запобіжних ЕВР та встановленні для дослідної рецептури залежності теплоти вибуху, об'єму газоподібних продуктів вибуху, кисневого балансу від вмісту полум'ягасника NaCl, отриманого внаслідок іонообмінної хімічної реакції.

Практичне значення роботи полягає в:

- розробці рецептури екологічно безпечних запобіжних ЕВР;
- розробці безпечної технології виготовлення в лабораторних умовах патронованих запобіжних ЕВР;
- визначенні фізико-хімічних, вибухових та запобіжних властивостей патронованих запобіжних ЕВР;
- розробці рекомендацій щодо виготовлення запобіжних ЕВР та конструкції патрона запобіжних ЕВР;

Розрахунковий економічний ефект від впровадження запобіжних ЕВР складає 5670 грн на тонну ВР.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків, рекомендацій підтверджується коректною постановкою задач досліджень та системним підходом до вирішення експериментальних завдань; використанням відомих методів фізико-хімічних досліджень і апробованих методів випробувань високоенергетичних матеріалів; атестованого обладнання та засобів контролю; використанням при вирішенні завдань сучасних методів теоретичного аналізу, задовільною збіжністю теоретичних результатів з експериментальними даними (збіжність складає близько 90%).

Реалізація результатів роботи. Дослідження використано на ДП «НВО «ПХЗ» при розробці виробництва запобіжних ЕВР, на якому вже відбувається промислове виробництво патронованих ЕВР марки «ЕРА».

Результати досліджень використовують з метою заміни запобіжних тротиловмісних ЗВР на екологічно безпечні запобіжні ЕВР для застосування в шахтах, що небезпечні за газом та пилом.

Особистий внесок автора. Усі наукові результати, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Брав участь у розробці методики досліджень і випробувань високоенергетичних матеріалів; вирішив ряд нових теоретичних й практичних завдань; виконав, проаналізував і узагальнив результати теоретичних і експериментальних робіт. Використав комплекс наукових результатів для організації лабораторного виробництва емульсії та дослідних зразків запобіжних ЕВР.

Апробація результатів досліджень. Основні положення роботи повідомлені, обговорені та схвалені на науковій конференції: «Theoretical foundations for the implementation and adaptation of scientific achievements in practice» (Гельсінкі, 2020), науковій конференції: «Theoretical and practical foundations of social process management» (Сан-Франциско, 2020), X Всеукраїнській науково-технічній конференції молодих вчених, аспірантів та студентів «Наукова весна» (Дніпро, 2019), VI–VII Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молодь: наука та інновації» (Дніпро, 2018 – 2019), Міжнародній науково-технічній конференції молодих вчених, аспірантів та студентів «Перспективи розвитку будівельних технологій» (Дніпро, 2018).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 14 наукових робіт, в т.ч. 6 – у спеціалізованих фахових періодичних виданнях (з них 2 – у журналах, які входять до міжнародних наукометричних баз), 8 – у збірниках матеріалів конференцій.

Структура й обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку літературних джерел із 139 найменувань на 14 сторінках і 4 додатках на 24 сторінках. Містить 123 машинописні сторінки, 39 рисунків та 33 таблиці. Загальний обсяг дисертації становить 182 сторінки.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ НАУКОВО-ТЕХНІЧНИХ ПЕРЕДУМОВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ ЗАПОБІЖНИХ ЕМУЛЬСІЙНИХ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

1.1 Сучасний стан буропідричних робіт на шахтах, що небезпечні за газом і пилом

Підричні роботи є одним із пріоритетних напрямів у розвитку вугільної промисловості. Проте, застосування вибухових речовин для вибухових робіт ускладнюється тим, що багато шахт належать до категорії шахт небезпечних за газом та пилом. У таких шахтах дозволяється застосовувати запобіжні ВР III-VII класів.

Згідно з вимогами нормативної документації [1] ЗВР, в залежності від класу, використовуються в різних умовах залягання породних та вугільних пластів. Використання ВР для відбія гірських порід у вугільних шахтах супроводжується ланцюгом таких негативних проявів, як займання горючої або вибухонебезпечної атмосфери гірських виробок – суміші повітря з метаном чи з вугільним пилом або їх поєднанням. Клас запобіжності ВР визначається під час випробувань в МПС та ППС сумішах згідно ГОСТ 7140 - 98. Із зростанням класу зростають вимоги до запобіжних властивостей.

Сучасний асортимент ЗВР для вугільних шахт представлено в основному амонітами – тротиловмісними ВР на основі аміачної селітри і вугленітом – нітроефіровмісними ВР на основі іонообмінної пари солей NaNO_3 (нітрат натрію) і NH_4Cl (хлористий амоній). Наявність у складі цих ЗВР тротилу й рідких нітроефірів робить їх екологічно небезпечними та токсичними для людини. Тому розвиток і вдосконалення ЗВР є важливою актуальною проблемою, спрямованою на підвищення техніки безпеки при підричних роботах та охорони праці шахтарів у вугільних шахтах.

Спираючись на досвід проведення підричних робіт у шахтах, що небезпечні за газом та пилом, у літературі [2-6] представлені основні вимоги до ЗВР:

– у ЗВР повинна бути обмежена енергія вибуху та температура продуктів детонації;

– ЗВР повинні забезпечувати стійку детонацію від первинних засобів ініціювання без утворення дефлаграційних процесів;

– ЗВР не повинні містити сторонніх включень, здатних горіти в повітрі з розвитком високої температури;

– ЗВР повинні мати КБ близький до нуля.

Під час вибуху відбувається необоротна хімічна реакція. Напрямок та склад кінцевих продуктів визначають основні параметри вибуху: теплоту, температуру, тиск.

Важливою характеристикою ВР є КБ, що представляє співвідношення надлишку або нестачу кисню в складі ВР до кількості необхідної для повного окислення горючих компонентів, виражених у відсотках. Кисневий баланс ВР легко розрахувати, якщо відомий КБ кожного компонента суміші. КБ розраховується як різниця між кількістю кисню, що міститься у ВР, та кількістю кисню, що необхідний для повного окиснення горючих елементів, які входять до її складу. Під час розрахунку КБ з'ясувалося, що він буває позитивним, або негативним, або нульовим. Відомо, при КБ, що дорівнює нулю, ВР має максимальну працездатність. У ВР на основі аміачної селітри нестача кисню для повного окиснення призводить до утворення чадного газу (СО), при позитивному балансі – до утворення окислів азоту. У ВР, що містять хлоровмісні або перхлоратовмісні речовини, під час вибуху утворюються гази, які містять хлористий водень, діоксини та інші гази, що містять хлор [7]. Тому з метою боротьби з отруйними газами в шахтах найбільш доцільним є використання ЗВР при КБ, який близький до нуля. Визначення КБ є невід'ємним показником при проведенні оцінки екологічності застосування ЗВР.

Значення КБ штатних тротиловмісних ЗВР згідно ГОСТ 21982-76 та технічних умов ТУ У 12.00174083.002-95:

– амоніт Т19 дорівнює -2,47 %;

– амоніт ПЖВ-20 дорівнює +0,32 %;

– амоніт Ф – 5 дорівнює -2,5 %.

З наведеного вище видно, що при подальшій розробці рецептури ЗВР потрібно поліпшувати значення КБ, наближуючи його до нульового значення. В Україні та країнах СНГ найбільш поширено використання тротиловмісних та нітроефіровмісних ЗВР [7]. У таблиці 1.1 наведені ВР III-VII класів, що використовуються в Україні.

Таблиця 1.1

Перелік запобіжних тротиловмісних та нітроефіровмісних ВР

Клас запобіжності	Найменування ВР	Основні компоненти
III	Амоніт сірчаний № 1 ЖВ	Нітроефіри, тротил, АС
IV	Амоніти: ПЖВ-20, Т-19	АС, тротил, хлористий натрій
V	Вугленіт Е-6	Нітроефіри, натрієва селітра, хлористий натрій, деревне борошно
	Вугленіт №5	Нітрогліцерин, АС, хлористий натрій, деревне борошно
	Селектит гранульований	Нітрогліцерин, АС, хлорид натрію, деревне борошно
VI	Вугленіт №6	Нітрогліцерин, нітрат натрію, хлорид натрію, деревне борошно, діатоміт
	Вугленіт №7	
VII	Вугленіт 13П	Нітроефіри, нітрат натрію, хлорид амонію
	Амоніт П5	Тротил, нітрат амонію, сіль

Наведені штатні ЗВР мають значні недоліки:

- здатність до вигорання в шпурі, що супроводжується великим тиском продуктів горіння;
- низька водостійкість;
- значна токсичність компонентів, які входять до їх складу;
- схильність до злежування;
- мають високу чутливість до механічного впливу.

Безпека застосування багатьох ЗВР, особливо амонітів, обмежується через їх високу здатність "вигоряти" при нерівномірній густині ВР в об'ємі одного патрона, що може відбуватися з різних причин і залежати як від якості виготовлення й умов зберігання, так і від бічної дії зарядів в суміжних шпурах (явище "підбивки" і дефлограції) [8]. Горіння ЗВР небезпечне з тієї причини, що більш повільна в порівнянні з детонацією взаємодія продуктів горіння (полум'я) з вибухонебезпечним середовищем при досить високій їхній температурі (800 – 1000°C) створює умови запалення середовища.

За оцінками фахівців «Державного макіївського науково-дослідного інституту з безпеки робіт у гірничій промисловості» (МакНДІ), Державного підприємства «Донбаський науково-дослідний і проектно-конструкторський вугільний інститут» (ДонНДІ), Державного підприємства «Донецький науково-дослідний вугільний інститут» (ДонВУГІ), Державного науково-дослідного інституту організації і механізації шахтного будівництва (НДІОМШБ), Державного підприємства «Дондипровуглемаш» (Дондипровуглемаш), Інституту геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова Національної академії наук України (ІГТМ НАНУ) до 25% від кількості випадків займання МПС та ППС у небезпечних виробках шахт є підривні роботи. Розслідування аварій, що мали місце при проведенні підривних робіт, показало, що головними причинами їх є схильність штатних ЗВР до злежування і до вигорання, особливо при короткоуповільненому підриванні комплекту шпурових зарядів. Порошкоподібна структура компонентів таких ВР та їх компоновка за принципом забезпечення безпеки шляхом зниження детонаційних характеристик до граничних значень створює вірогідність переходу детонації в режим вибухового горіння. Стендові дослідження, проведені МакНДІ, підтверджували ці недоліки запобіжних амонітів і вугленіту, які могли бути найбільш вірогідною причиною займання вибухонебезпечної МПС у вугільних шахтах [9].

Встановлено, що займання МПС та ППС під час підривних робіт відбувається при вигоранні шпурових зарядів ЗВР. У роботі [10] висловлювалися припущення, що якщо усередині шпуру за будь-якими причинами замість

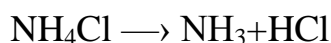
нормальної детонації шпурового заряду відбувається його вигорання, то ймовірність запалення вибухонебезпечного середовища різко зростає. Це твердження обґрунтовується тим, що при застосуванні ЗВР у середньому на кілька десятків тонн відбувається одне вигорання, а кількість запалень МПС від вигоряючих зарядів становить у середньому більше 20% [10]. При цьому не виключається також можливість того, що горіння шпурового заряду через якийсь час може перейти у вибух і призвести до травмування підричника.

При горінні ВР утворюється набагато більше отруйних газів (NO_x і CO), ніж при його вибуху, що може викликати отруєння працюючих. Також відомо [10]: вигорання, навіть ті, які не призвели до аварій і травматизму, порушують технологічний процес видобутку вугілля. Запобігання вигоранню ВР забезпечується за рахунок їх зниженої підпалювальності, обумовленої рецептурою ВР. Поняття «підпалювальність ВР» означає займання ВР, що відбувається в результаті теплової передачі і прогріву ВР продуктами вибуху.

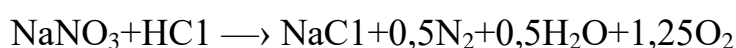
Штатні ЗВР мають чітко виражену залежність критичного діаметра детонації від густини ВР. У той же час критичний діаметр горіння ЗВР має тенденцію до зменшення. Тому виникає ситуація, коли в шпурі заряд ЗВР внаслідок дії ущільнюючого навантаження набуває густини, при якій критичний діаметр детонації більший, ніж діаметр спресованої ВР. Горіння ВР може в цьому випадку реалізуватися внаслідок підпалу [11].

Аналізуючи досвід дослідження процесу вигорання [12-15], було встановлено, що запобіжні тротиловмісні ВР мають високу схильність до вигорання та супроводжуються великим тиском продуктів горіння.

З даних джерела [16] відомо таке: у Німеччині було розроблено спосіб підвищення стійкості проти вигорання, заснований на введенні в іонообмінну пару солей NaNO_3 - NH_4Cl карбонату кальцію (магнію). Суть цього способу: хлористий амоній під впливом тепла легко дисоціює по реакції:



Хлороводень каталізує реакцію розкладання нітрату натрію (калію):



У результаті проходження цієї реакції кисень, що виділяється, окислює аміак з великим виділенням тепла, що призводить до стійкого горіння ЗВР. Для того, щоб виключити цю реакцію, у ЗВР вводиться карбонат кальцію, що реагує з хлороводнем і при цьому розкладається з великим поглинанням тепла, чим охолоджує продукти реакції й запобігає горінню заряду [16].

Аналізуючи дані [17], відомо, що в Англії ЗВР, які стійкі проти вигорання, створені із застосуванням способу, що включає введення спеціальних солей-антидефлаграторів, у ролі яких використовують солі мурашиної кислоти (калію, натрію, кальцію). Наведені солі легко розкладаються під впливом тепла. Також відомо, що у Франції використовують аналогічний спосіб, тільки в ролі легкокорозійних солей використовують гідрокарбонати натрію або калію. З інформації, наведеної в роботі [17], відомо: у Бельгії спосіб підвищення стійкості ЗВР проти вигорання більш досконалий, хоча й заснований на введенні легкокорозійної хімічної сполуки - оксалату амонію. Відмінність цього способу від вищенаведених полягає в тому, що оксалат амонію при розкладанні дає горючі продукти, які при їхньому окислюванні виділяють енергію. Цей спосіб передбачає такий механізм введення оксалату амонію до складу ЗВР, в результаті якого при відмові детонації заряду тепловбирання оксалатом амонію достатньо для запобігання горіння ЗВР, а у випадку детонації оксалат амонію відіграє роль пального, що при окисленні виділяє енергію. У результаті в цих ЗВР поряд з високою стійкістю проти вигорання зберігається висока працездатність [17].

Більшість тротиловмісних речовин характеризується низькою водостійкістю, вплив на них води призводить до втрати фізико-хімічної стабільності їх внутрішньої структури з утворенням по довжині заряду зон із сильно позитивним та сильно негативним КБ. Тротиловмісні промислові ВР становлять небезпеку як для людини, так і для навколишнього середовища та належать до найбільш токсичних джерел забруднення шахтної атмосфери [18, 19]. Тротил та нітроефіри відносяться до I класу токсичності.

Унаслідок відсутності герметичності оболонки патрона при контакті з ним нітроефіри та тротил поглинаються шкірою рук, а їхні випари легко утворюються

при контактi ЗВР з нагрітими породами та шляхом інгаляції потрапляють до організму людини. У результаті цього відбувається хронічне отруєння людей. Спеціальними дослідженнями, що провели закордонні спеціалісти, були виявлені випадки миттєвих смертей серед робітників динамітних заводів, які зазнали вплив нітрогліцерину. Спочатку випадки миттєвої смерті ніхто не приписував робітникам за їхньою виробничою приналежністю. Але у 1952 році Шиманські [20] звів чисельні випадки смертей, що спостерігаються на заводах–виробниках, з періоду впливу нітроефіру, який може варіюватися від шести до десяти років. Робітники, які потрапили під дію шкідливих речовин, можуть скаржитися на біль у грудях, або може наступити миттєва смерть через 30-64 години після закінчення дії нітроефіру. Це може відбутися або під час сну, або при перших фізичних зусиллях на робочому місці. Дана смерть настільки миттєва, що неможливо оцінити стан жертви під час приступу. Беручи до уваги вищенаведене, були проведені дослідження з метою встановлення токсичності використаних в ЗВР, хімічних сенсibilізаторів [21].

Показники токсичності хімічних сенсibilізаторів ЗВР наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

Показники ВР, що характеризують їх токсичність

Найменування ВР	LD ₅₀ (для щурів), мг/кг	Мутагенні властивості	Кумулятивні властивості	Утворення метоболітів
Нітрогліцерин	525	немає	є	є
Нітрометан	940	немає	немає	немає
Гексоген	50	немає	немає	немає
Октоген	6490	немає	немає	немає
Тетрил	5000	є	немає	немає
Нітрогуанідин	5000	немає	немає	немає
Тротил	800	є	немає	є

1.2 Аналіз перспектив розвитку запобіжних вибухових речовин у світі

Очевидним є недосконалість і обмеженість існуючого асортименту запобіжних промислових ВР в Україні: понад півстоліття використовують п'ять порошкоподібних патронованих амонітів III та IV класів запобіжності та декілька нітроефірних ВР V – VII класів. Однак їхній рівень запобіжних властивостей і стійкості проти вигорання не в повній мірі відповідають існуючим вимогам надкатегорійних шахт.

Наприклад, у США список запобіжних ВР складається із понад ста найменувань: гранульованих сумішей – близько 50, водонаповнених і емульсійних сумішей – більше 25, інші – нітроефіровмісткі ВР [22]. У США, як і у європейських країнах, значну увагу приділяють екологічній безпеці. Тому збільшується асортимент ВР речовин, які не містять у своєму складі тротил та нітроефіри. До таких ВР можна віднести емульсійні.

З появою в промисловості нового покоління ЕВР виникла реальна можливість створення нових ЗВР, які поєднують у собі безпечні властивості та необхідні детонаційні характеристики. Тонкодисперсна структура цих ВР (при наявності води в їхньому складі), що мають теплоту вибуху в межах 2500 – 3000 кДж/кг і високу детонаційну здатність без використання індивідуальних ВР, дозволяє створити промислові ВР IV класу [23].

Аналіз літературних джерел і останніх досліджень у цьому питанні показав, що подальший розвиток і вдосконалення ЗВР може базуватися на ЕВР. Ці ВР, на відміну від амонітів і вугленіту, не містять у своєму складі бризантних ВР (тротил і нітрогліцерин). Тому вони порівняно дешевші, малотоксичні і безпечні при виготовленні та застосуванні. В той же час створити високо запобіжні ЕВР повною мірою доки не вдалося, тому що сучасні ЗВР у зв'язку з великою кількістю вимог, що пред'являються до них, є складними багатокомпонентними системами, що включають солі-інгібітори реакції окислення метану, інгібітор підпалювальності ВР, сенсibilізатор, а суперечність принципів їхньої побудови робить вибір і оптимізацію складу украй складним завданням.

ЕВР є дисперсними системами з поверхнею розділу між двома фазами, що не змішуються одна з одною: дисперсійним середовищем і дисперсною фазою. Для стабілізації і надання ЕВР необхідної стійкості до їхньої складу вводять емульгатори. Таким чином, виходить, що ЕВР є досить складною багатокомпонентною системою, що вимагає чіткого виконання технологічного регламенту при їхньому виробництві. Ця система може бути надзвичайно складною за складом, повною мірою не вдається реалізувати відомі принципи побудови ЗВР у зв'язку з труднощами, що виникають при створенні як самих емульсій, так і ЗВР на їхній основі [23].

У теперішній час в Україні вже накопичено значний досвід створення та розвитку технологій виробництва ЕВР, які застосовуються на відкритих гірських розробках [24-27]. Цей досвід цінний при аналізі екологічної безпеки застосування ЕВР та аналізі доцільності використання запобіжних ЕВР [28].

Згідно з проведеним маркетинговим дослідженням на 2018 р. споживчий ринок України запобіжних ВР складав [8]: амоніт Ф – 5 – 880 тонн/рік (IV клас); амоніт ПЖВ – 20 – 340 тонн/рік (IV клас); амоніт Т – 19 – 450 тонн/рік (IV клас); вугленіт 10 П (13 П, П 52) - 475 тонн/рік- (V клас).

Для того, щоб виключити або знизити кількість викидів шкідливих речовин, нині при розробці корисних копалини широко застосовуються ЕВР вітчизняного виробництва, що мають підвищену екологічну чистоту. Зараз в Україні використовуються ЕВР таких марок [29, 30]: «Україніт» (ВАТ «Кривбасвибухпром»), «Емоніт» (ВАТ «Кривбасвибухпром»), «Анемікс» (ВАТ «Інтервибухпром»), «ЕРА» (ДП «НВО «ПХЗ»), «Емульхім – ШМ» (Рубіжанський завод «Заря»), ЕВР компанії «Юнігран». Але вони відносяться до I-II класів.

Світова практика свідчить, що провідні іноземні компанії-виробники ВР: «Orica Mining Services», ТОВ «ЮИИ-Сибір» (Росія), «Махам» (Іспанія) йдуть шляхом заміни дорогих і низькоекологічних сипких промислових ВР на відносно новий клас ЗВР - емульсійні. При досить високій швидкості детонації [31, 32] ЕВР характеризуються низькою токсичністю продуктів вибуху, високою

водостійкістю, невеликими значеннями критичного діаметру, високою мірою безпеки і стійкі до вигорання.

Емульсія як основа (матриця) для отримання ЕВР – суміш, яка складається з водного розчину диспергованого окислювача в горючій вуглеводневій фазі, та технологічних домішок. Як окислювач використовують розчин аміачної селітри або розчин суміші аміачної, кальцієвої та натрієвої селітр. Вуглеводнева фаза - суміш мінерального масла з емульгатором. Технологічними домішками в емульсії можуть бути парафін, церезин, петролатум, тіомочевіна, оцтову, адипінова, лимонна та інші кислоти. Таким чином, емульсія являє собою типову структуру сумішевої ВР з дуже розвиненою реакційною поверхнею, значно більш ефективною ніж в інших сумішевих ВР [30]. Одним з важливих компонентів емульсій та емульсійних ВР є вода, яка впливає на густину емульсії, якість емульгування та енергію вибуху в цілому. Україна не має вітчизняних запобіжних ЕВР, – у цьому напрямі роботи знаходяться доки на етапі наукових досліджень [33]. Тому як приклад в таблиці 1.3 наведені деякі характеристики запобіжних поремітів виробництва Росії та емулініта виробництва Польщі.

Таблиця 1.3

Характеристики іноземних запобіжних ЕВР

Характеристики	Найменування ЗВР	
	Пореміт ПП-IV-I (Pl)	Емулініт РМ (Ru)
Клас запобіжності	IV	IV
Діаметр патрона, мм	36	32
Маса патрона, кг	0,3	0,3
Густина патрона, кг/м ³	1100-1200	1150-1210
Температура вибуху, °С	1800	1720
Теплота вибуху, кДж/кг	2510	2280
КБ, %	-4	-8,53
Швидкість детонації, м/с	3200-3500	4000-4500

Фізико-хімічні та вибухові властивості пореміту та емулініту відповідають не тільки технічним вимогам гірничо-добувної галузі, а й кращим світовим зразкам.

Також відомі ЕВР для небезпечних умов шахт, розроблених в КНР, %: нітрат амонія 40 – 52, нітрат натрію 9 – 11, карбамід 1 – 2, хлорат калію 1 – 11, вода 5 – 9, емульгатор 1,5 – 2,5, мінеральне мастило 0,5 – 3,0, воск від 0 до 3, сіль-полум'ягасник (натрію хлорид) 18 – 25, оксид алюмінію (порошок) 0,4 – 1,5 [34].

Переваги запобіжних ЕВР порівняно з патронованими тротиловмісними ЗВР [9]:

- велика безпека стосовно до механічних і теплових впливів (удару, тертя, прострілу кулею, вогню);
- низька здатність до горіння або несхильність до вигорання;
- висока чутливість до ініціювання стандартним КД;
- відсутність електризації, контакту з токсичними продуктами;
- збереження вибухових характеристик в інтервалі густини від 500 до 1450 кг/м³;
- висока водостійкість, що зберігається у воді на великій глибині та в проточній воді;
- забезпечують під час вибуху виділення газів низької токсичності;
- висока техніко-економічна ефективність застосування.

Пореміт ПП-IV-I використовувався в складі монозаряду. Монозаряд представляє собою збірну конструкцію, яка складається з пореміта ПП-IV-I та інгібітора ПЗС-2К. Інгібіторний склад ПЗС-2К при вибуху розпилюється і створює в призабійному просторі інертну атмосферу, попереджаючи займання МПС, і одночасно зв'язує отруйні продукти вибуху, створюючи сприятливішу атмосферу в забої. Між собою оболонки з ЕВР і забивкою з інгібітором з'єднуються стиковою муфтою. Але використання інгібіторного складу окремо від ВР знижує запобіжні властивості [35-37].

Тому в даній роботі увага приділяється створенню ЗВР, в складі якої присутній інгібітор.

Виходячи з вищенаведеної інформації можна зробити висновок про необхідність розробки вітчизняних емульсійних ЗВР IV класу запобіжності. Подальший розвиток і вдосконалення ЗВР має надійну перспективу, пов'язану з виробничою базою ДП «НВО «ПХЗ» і багатим досвідом створення патронованих ЕВР марки «ЕРА» [38].

1.3 Досвід досягнення запобіжних властивостей для вибухових речовин

Поступовий розвиток теоретичних уявлень та накопичений досвід ведення підричних робіт в умовах шахт небезпечних за газом та пилом призвели до того, що створення сучасних ЗВР базується на п'яти основних принципах побудови, які наведені в роботі [39].

Шевцов М.Р. у роботі [39] виклав п'ять основних принципів, на яких базується створення ЗВР, в такій редакції:

– Перший принцип полягає у зниженні енергії (теплоти) вибуху до заданих меж. При більш високій теплоті газу вибуху мають підвищену температуру, що збільшує імовірність спалахування газопилоповітряної суміші.

– Другий принцип передбачає хімічний вплив на газопилоповітряну суміш, тобто її інгібування при змішуванні з продуктами вибуху, що розширюються, зменшуючи тим самим імовірність виникнення та розвитку ланцюгової реакції займання за рахунок обриву ланцюгів.

Обидва принципи реалізуються введенням до складу сумішевих ВР порошкових речовин з високою хімічною активністю та порівняно високим питомим теплопоглинанням, що одержали назву полум'ягасника. Використання ефекту негативних каталізаторів стосовно до реакції окиснення метану та інших горючих шахтних газів або продуктів газифікації вугільного пилу підвищує припустимий рівень енергетичних характеристик ВР (при заданому рівні запобіжності).

– Третій принцип зводиться до застосування як окислювача аміачної селітри, оскільки під час вибуху, з одного боку, вона виділяє багато газоподібних

продуктів ($0,976 \text{ м}^3/\text{кг}$) і тому збільшує працездатність ВР, а з іншого – дає мало теплоти (1400 кДж/кг) і тому має низьку температуру вибуху (1400°C).

Саме на цих трьох принципах створені запобіжні ВР класів III і IV. Розробки в цьому напрямі показали, що, дотримуючись їх, можна надати ВР будь-який рівень запобіжності. Однак введення значної кількості полум'ягасника до складу ВР істотно знижує її працездатність.

– Четвертим принципом є створення такої вибухової системи, при якій тонкодисперсний полум'ягасник утворювався б тільки в процесі її вибухового перетворення. У цьому випадку наявність полум'ягасника в продуктах вибуху не впливає на потенційну теплоту вибуху.

– П'ятий принцип – селективної детонації, згідно з яким вибухові механічні суміші повинні являти собою саморегульовані системи: теплота їхнього вибуху змінюється залежно від умов підривання. На практиці селективність детонації забезпечується тим, що ВР створюють із двох складових частин, що різко відрізняються між собою за своєю хімічною активністю (реакційною здатністю): одна (як правило нітрогліцерин – до 15%) легко детонує за будь-яких умов; інша частина являє собою іонообмінну пару солей, наприклад, суміш натрієвої чи калієвої селітри з хлористим амонієм.

Такий склад ВР призводить до того, що у найнебезпечніших умовах підривання (при торцевому чи бічному оголенні заряду) вибухає тільки нітрогліцерин. Решта ВР відіграє роль полум'ягасника. У результаті виділяється мало теплоти (приблизно 50% розрахункової) і гази вибуху виявляються нагрітими недостатньо для спалахування метану. Під час вибуху в замкнених умовах виділяється вся потенційна енергія за рахунок вступу в реакцію компонентів з меншою реакційною здатністю, тобто іонообмінної пари солей. Так, під час вибуху 1 кг вугленіту Е-6 утвориться близько 300 г хлориду натрію. За принципом селективної детонації побудовані промислові ВР V-VII класів.

У роботах [40, 41] стверджується, що найбільш перспективним напрямком підвищення рівня запобіжних властивостей ВР є застосування в їх складі хімічно активних солей – інгібіторів реакції окислення метану киснем повітря. У

результаті гальмування цієї реакції інгібітором, який знаходиться в складі запобіжної ВР, вдається попередити вибухи МПС при підривних роботах.

Процес вибухового перетворення йде при температурі, яка перевищує температуру займання МПС. Беручи до уваги період індукції реакції окислення метану, наявність у зоні реакції інгібіторів цього процесу, масову частку полум'ягасників у складі ВР та інших чинників, управління ними дозволяє розробити склад, що забезпечує з достатнім ступенем надійності потрібний рівень запобіжних властивостей [42, 43].

Рівень безпеки ВР IV класу досягається за рахунок використання в ролі полум'ягасника солей лужоземельних металів, що поєднують теплопоглинаючі властивості з інгібіруючою властивістю до реакції окислення метану. До таких солей відносяться, наприклад, NaCl, KCl.

Кількість цих солей у складі ВР обмежена поєднанням рівня небезпеки за запобіжними властивостями, з ефективністю їхньої дії. Безпека застосування таких ВР повинна забезпечуватися кількістю займання МПС не більше 50 % при їх випробуванні в каналній мортирі [44].

Згідно з дослідженнями, проведеними раніше і наведеними в роботі [45], галогени лужноземельних металів є найбільш активними негативними каталізаторами.

А.Т.Мурата у своїй роботі [46] встановив наступний ряд за ефективністю полум'ягасників (за зменшенням): NaCl, KCl, K₂CO₃, Na₂CO₃, CaCl₂, NH₄Cl. Але не усі галогени лужноземельних металів можуть входити до складу ЗВР, так, приклад, сполучення лужних металів із фтором токсичні. Тобто достатньо активним, екологічно чистим, недефіцитним та дешевим полум'ягасником є NaCl.

У дослідженнях, виконаних раніше співробітниками МакНДІ, наведено таке [44]: *«З метою забезпечення запобіжних властивостей ЕВР на рівні IV класу, вміст полум'ягасника (враховуючи наявність 10% води, яка також є полум'ягасником) в їхньому складі має бути не менше 10-12%. Розчинність NaCl відносно низька – 35,9 г/100 г води при 20 °С, і зі збільшенням температури залишається практично незмінною. Збільшення вмісту води у складі ЗВР на 1 %*

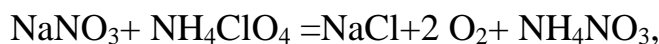
знижує енергетику складу приблизно на 2,5% і чутливість до імпульсу, що ініціює, а також спричиняє за собою зменшення відсоткового вмісту окислювальної фази в складі для забезпечення необхідного кисневого балансу. Таким чином, збільшення вмісту води у складі ЗВР є небажаним, з точки зору втрати енергетичних характеристик. Вміст води у складі ЗВР не повинен перевищувати 10-12%».

Додавання NaCl у вигляді твердої соляної фракції знижує детонаційні характеристики ВР. Тому доцільно ефективніше «синтезувати» NaCl внаслідок іонообмінних реакцій, які протікають при вибуховому перетворенні ЗВР у продуктах детонації :

– введення до складу ВР пари іонообмінних речовин : нітрату натрію і хлористого амонію:



– введення до складу ВР іонообмінних речовин: нітрату натрію і перхлорату амонію з добавкою хлористого калію (при цьому в хімічній реакції KCl виконує роль полум'ягасника та в реакції не бере участі) :



Це дає ту перевагу, що хлористий натрій утворюється в ході вибухового перетворення в дрібнодисперсному стані [8]. Дослідження [47, 48] показали, що при однаковому рівні запобіжності іонообмінні ВР мають більшу працездатність, ніж ВР, утворені за класичним принципом.

1.4 Огляд способів сенсibilізації запобіжних емульсійних вибухових речовин

Емульсії не знаходять практичного застосування без сенсibilізації. Сенсibilізація може застосовуватися різними способами, які наведені в статті [49]:

– з допомогою потужних конденсованих ВР, таких як тринітротолуол та нітрогліцерин, нітраміни, розчинені у вуглеводневому ефірі азотної кислоти, але така сенсibilізація нівелює переваги ЕВР;

– хімічним способом, який полягає у введенні в об'єм ЕВР хімічних газогенеруючих речовин. Такі речовини внаслідок реакції або при розкладанні під дією підвищеної температури виділяють газ, який у вигляді мікропухирців розподіляється на весь обсяг емульсії ВР. Кількість газотворюючих речовин складає 0,01-2,0% за масою.

Разом із сумішами нітриту натрію з водою, сечовиною, тіомочевиною для аерації використовують динітрозопентаметилентетрамін, боргідриди лужних металів, але такі ЕВР фізично малостабільні;

– аерація фізичним способом пов'язана з сенсibilізацією емульсії ВР частками газонаповнених матеріалів або спеціально виготовленими мікросферами. Для цього до складу ВР вводять 1-10% пористих часток цеоліту, перліту, пудри алюмінієвої, золи, піску або спеціальних мікросфер. Мікросфери виготовляють з неорганічних матеріалів: скла, окислів алюмінію, кварцу, вулканічних порід, силікатів, різних шлаків. Останнім часом все ширше використовують мікросфери з полістиролу, фенолфармальдегідних, полівінілденхлоридних, епоксидних смол, гуми, скла. Розмір мікросфер дорівнює 10-150 мкм.

«Гарячими точками» ЕВР є тверді частинки скляних кульок, спученого перлітового піску, мікросфери, а також мікро пухирці при газогенерації.

Курінним В.П. у монографії [50] було розглянуто газо – і термодинамічні процеси, що протікають в продуктах детонації ВР з добавками (скляними мікросферами) в зоні хімічних реакцій. Час та місце випаровування можливо задавати, обираючи розмір часток. Також було розглянуто вплив частинок на процеси, які відбуваються при детонації ЕВР. У випадку, коли у ВР містяться мікросфери в кількості, що не перевищує 5%, втрата енергії на цих домішках у зоні хімічних реакцій незначна.

Однією з важливих умов при створенні емульсійних ЗВР є те, що сенсibilізація ЕВР повинна відбуватися з допомогою невибухових компонентів, які є нетоксичними. Сенсibilізація пореміту відбувалася наступними способами: полімерними мікросферами, скляними мікросферами, газогенеруючою домішкою розчином нітриту натрію.

Ці способи є пріоритетними при наданні чутливості сучасним ЗВР, отримали найбільше поширення під час створення ЕВР у зв'язку з відсутністю вибухонебезпечності.

Характеристики сенсibilізуючих домішок наведені в таблиці 1.4 [51, 52].

Таблиця 1.4

Приклади сенсibilізуючих домішок

Найменування характеристик	Мікросфери		Розчин нітриту натрію
	Скляні	Полімерні	
Колір	білий порошок	білий порошок	безбарвний розчин
Розмір часток, мкм	30 - 160	50 - 80	вміст нітриту натрія 10% ваг.
Насипна густина, кг/м ³	100 - 140	40	густина розчину 1050
Дійсна густина, кг/м ³	180 - 220	25	кількість 1,5% ваг. в емульсії

Працездатність патронів пореміту визначалася відбитком на підкладці під впливом патрона на алюмінієву пластину і глибині пробиття в сталевій пластині. Для порівняння був використаний стандартний патрон амоніту № 6 ЖВ. При проведенні випробувань на працездатність визначалася швидкість детонації. Ініціювання зарядів проводилося за допомогою електродетонатора № 8.

Ефективність вибухових робіт визначається працездатністю ВР. Збільшення працездатності ЗВР шляхом збільшення їхньої питомої енергії вибуху неможливо тому, що це веде до зниження рівня їхніх запобіжних властивостей.

Швидкість детонації визначали іонізаційним методом. Результати випробувань наведені в таблиці 1.5 [51].

Таблиця 1.5

Результати випробувань на працездатність

Матеріал пластини	Найменування Показника	Сенсибілізатор		
		0,4% полімерних мікросфер	4% скляних мікросфер	1,5% ГГД
Алюміній	швидкість детонації, м/с	4980	4760±300	3140±30
	відбиток (ширина), мм	61 - 62	60 - 61	58 - 59
Сталь	повнота детонації	Повна	Повна	повна
	розміри: – ширина, мм – глибина, мм	36 - 37 1,9	32 - 34,5 1,0	39 0,4

Проведені порівняльні випробування на працездатність патронів показали, що емульсійні патрони пореміту на полімерних і скляних мікросферах переважають за працездатністю стандартний патрон амоніта бЖВ та газифіковані склади. Також в роботах [34, 51] встановлено, що швидкість та передача детонації в ЕВР сенсибілізованих мікросферами на рівні тротиловмісних ВР.

Випробування пореміту з різними сенсибілізаторами дозволили встановити, що найбільш стійкими властивостями за швидкістю детонації, сприйнятливості до детонації і гарантійному терміні зберігання мають склади, у яких як сенсибілізатор використовуються скляні мікросфери [32].

Згідно з гідродинамічною теорією детонації, детонація рідких ВР відбувається за рахунок сильного стиску шарів ВР у процесі проходження ударної хвилі по заряду. У шарі ВР виникає велика температура, яка сприяє займанню

паливних компонентів. Наявність твердої домішки в складі ЕВР збільшує її чутливість до ініціюючого імпульсу.

В роботі [53] М.А. Кук стверджував: *«Найбільш чутливі рідкі ВР після повної деаерації та скорочення до мінімуму внутрішніх вільних поверхонь робить їх порівняно малочутливими до початкового імпульсу. Введення штучних вільних поверхонь, наприклад, скляних кульок до складу нітрометану збільшує його чутливість у 3 та більше разів. Найбільш вірогідно, що введення інертних скляних кульок у нітрометан у максимальній мірі збільшило ефективну внутрішню поверхню для початку реакції, а також скляні кульки створили кращі умови взаємодії хвилі стиску та розвантаження, що розширює зону реакції порівняно з несенсибілізованим нітрометаном»*. Наведені висновки також можна використати при розгляді ЕВР. Недоліком такої сенсибілізації є те, що тверді частинки забирають значну частину енергії на розігрів самих себе, а ЕВР, сенсибілізовані таким способом, мають великий критичний діаметр заряду.

У джерелі [54] наведено, що велика кількість підприємств з виробництва ЕВР для сенсибілізації використовують газогенеруючу домішку, яка має свої переваги та недоліки. Процес газогенерації більш складний, у процесі якого беруть участь декілька хімічних речовин у відповідній пропорції. У таких ЕВР немає енергетичних домішок, тому вони мають значно меншу енергію вибуху. За рахунок газогенерації зменшується об'ємна маса ЕВР [55]. Використання нітриту натрію для газогенерації мікробульбашками азоту є небезпечним процесом.

Теоретичні розрахунки найбільшої теплоти вибуху ЕВР з енергетичною домішкою показали, що кремній стоїть на першому місці, потім алюміній, феросиліцій та залізо. Як наведено в роботі [55]: на практиці були отримані зовсім інші результати, де кремній був на самому останньому місці. Інформацію з досліджень [54, 55, 56] використовують при розробці та вдосконаленню вітчизняних запобіжних ЕВР. Встановлено: найбільш доцільно використовувати як сенсибілізатор для запобіжних ЕВР скляні мікросфери. Перевага цього способу над сенсибілізацією з допомогою газогенеруючої домішки полягає в тому, що газові включення підлягають більшій деформації внаслідок змішування з

емульсійною матрицею, таким чином час використання мікросфер триваліший, тобто ЕВР сенсibilізовані мікросферами мають більший гарантійний термін. Також ЕВР на полімерних і скляних мікросферах переважають за працездатністю газифіковані склади. Скляні мікросфери створюють рівномірно контрольовану комірковану структуру. У порівнянні з полімерними мікросферами використання скляних мікросфер економічно доцільніше.

1.5 Мета та завдання досліджень

Мета роботи полягає в обґрунтуванні рецептурного складу, визначення запобіжних та вибухових характеристик запобіжних ЕВР IV класу на основі твердих вуглеводнів сенсibilізованих скляними мікросферами для використання в шахтах, що небезпечні за газом і пилом.

Для досягнення поставленої мети в дисертації сформульовані й успішно вирішені такі **завдання досліджень**:

1. Розробити рецептуру для базового складу патронуваного запобіжного ЕВР IV класу, вибрати найбільш якісний та безпечний інгібітор та сенсibilізатор для створення патронуваного запобіжного ЕВР IV класу;
2. Визначити продукти розкладання при вибуховому перетворенні запобіжних ЕВР;
3. Виготовити експериментальні зразки патронуваних ЕВР згідно з розробленою рецептурою;
4. Виконати згідно з розробленими методиками випробувань експериментальні дослідження вибухових, запобіжних та фізико-хімічних характеристик патронуваних запобіжних ЕВР на основі твердих вуглеводнів сенсibilізованих скляними мікросферами;
5. Встановити залежність вибухових властивостей від густини запобіжних ЕВР;
6. Визначити очікуваний економічний ефект від впровадження запобіжних ЕВР.

ВИСНОВКИ

1. Розвиток і вдосконалення ЗВР є важливою актуальною проблемою, спрямованою на підвищення техніки безпеки при організації та виконанні підричних робіт. Для більш якісного розуміння проблеми, пов'язаної зі застосуванням ЗВР, було розглянуто недоліки штатних ЗВР.

2. Згідно з результатами досліджень МакНДІ, ДонНДІ, ДонВУГІ, Дондипровуглемаш, НДІОМШБ, ІГТМ НАНУ однією з головних причин займання МПС та ППС у небезпечних виробках шахт є недосконалість складу існуючого асортименту ЗВР.

3. Встановлено, що запобіжні тротилові ВР мають високу схильність до вигорання, що супроводжується великим тиском продуктів горіння, а також ЗВР, які застосовуються в Україні, є екологічно небезпечними та мають у своєму складі токсичні речовини – тротил та нітроефіри.

4. Беручи до уваги досвід застосування ЗВР у світі, було з'ясовано, що подальший розвиток та вдосконалення ЗВР в Україні повинно базуватися на ЕВР. Ці вибухові речовини на відміну від амоніту і угленіту, не містять у своєму складі бризантних ВР (тротил та нітрогліцерин).

5. Подальший розвиток і вдосконалення запобіжних вибухових речовин повинно базуватися на ЕВР. Як приклад були наведені характеристики запобіжних поремітів, виробництва Росії, та емулініту, виробництва Польщі. Наведені переваги запобіжних ЕВР у порівнянні з патронованими тротиловісними ЗВР.

6. Враховуючи досвід по наданню ВР запобіжних властивостей, найбільш доцільним є використання в ролі полум'ягасника NaCl , отриманого внаслідок іонообмінної реакції.

7. Враховуючи дослідження з використання сенсibilізаторів, сенсibilізацію запобіжних ЕВР необхідно проводити з допомогою мікросфер.

У розділі сформульовано мету та задачі досліджень.

РОЗДІЛ 2

ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ХАРАКТЕРИСТИК ЗАПОБІЖНИХ ЕМУЛЬСІЙНИХ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

2.1 Розробка рецептури для базового складу запобіжних емульсійних вибухових речовин IV класу

Принципи створення ЗВР на базі емульсії типу «вода в маслі» мають багато спільного з виготовленням емульсій та запобіжних амонітів. При зменшенні діаметру заряду необхідно враховувати при розробці запобіжних ЕВР вплив багатьох факторів (густина, природа та відсотковий вміст компонентів, сенсibilізатора, хімічну взаємодію компонентів, вплив домішок на стійкість емульсії).

Емульсія є складною багатокомпонентною фізико-хімічною системою, яку розглядають як базову структурну одиницю емульсійних ВР. Введенням різних хімічних речовин як домішок або зміною співвідношення компонентів, що входять до складу емульсії, можливо досягти таких характеристик, які будуть відповідати технологічним параметрам, вимогам безпеки та охорони праці. Таким чином, технічні та вибухові характеристики емульсій, технологічна ефективність їх застосування та максимально можливі зниження ризику виникнення аварії при виготовленні мають пряму залежність від стабільності параметрів емульсії [57].

Емульсія є основою для виготовлення запобіжної ЕВР, вона складається з водного розчину диспергованого окислювача (ОФ) та горючої вуглеводневої фази (ГФ).

ГФ виготовляють з нафтопродуктів, які є сумішшю емульгатора та індустріального масла. Велике значення має співвідношення маси індустріального масла до маси емульгатора та вміст ГФ у рецептурі емульсії. Це співвідношення безпосередньо впливає на густину емульсії та ЕВР.

Найбільш поширеним окислювачем є аміачна селітра. Використання в ролі дисперсної фази розчину аміачної селітри пов'язане з деякими технологічними труднощами: 90 % розчин аміачної селітри має температуру кристалізації 95 °С. Введення до складу ОФ натрієвої селітри дозволяє знизити температуру кристалізації. За рахунок більшого значення КБ натрієвої селітри ніж аміачної, додавання натрієвої селітри до складу ОФ сприяє можливості збільшити кількість компонентів ГФ без ризику зсунення загального КБ у бік позитивних значень, що може призвести до утворення NO_x в продуктах вибуху.

Приготування зворотної емульсії та додержання такої температури у виробничих умовах технологічно важко та небезпечно. Було розглянуто багато компонентів, які знижують температуру кристалізації. Найбільш технологічно та економічно прийнятними є суміші аміачної селітри в поєднанні з натрієвою або кальцієвою селітрами [58, 59, 60].

ОФ при розробці рецептури запобіжної ЕВР представляє собою суміш водних розчинів аміачної та натрієвої селітри. Натрієва селітра використовується для зниження температури кристалізації, а також як компонент для утворення під час хімічної іонообмінної реакції з хлористим амонієм полум'ягасника – натрію хлористого.

Характеристики властивостей емульсії можуть бути поділені на три категорії: фізико – хімічні, вибухові [61, 62] та параметри безпеки [63]. Ці властивості емульсії визначають відомими методами, що застосовують для промислових ВР.

Вибір співвідношення компонентів для створення ОФ, ГФ, емульсії робили, користуючись попередніми дослідженнями ДП «НВО «ПХЗ» у створенні патронованих запобіжних речовин марки «ЕРА – Р» та «ЕРА-III». При виборі компонентів користувалися інформацією, наведеною Шиманом Л.М. [30, 38]: нормами для основних параметрів ГФ та ОФ, залежністю в'язкості ГФ від відсоткового вмісту емульгатора та індустріального масла, графіками визначення температури кристалізації.

Розрахунок рецептур емульсії проводився з використанням методики розрахунку термодинамічних характеристик вибухових речовин. Основними критеріями вибору рецептур були КБ, теплота вибуху. Результати розрахунків наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Емульсія для патронованих ЕВР

Найменування компонентів та основних показників	Вміст компонентів (%) та характеристики основних показників				
	1	2	3	4	5
ОФ:	94	92	94	94	94
в т.ч. – аміачна селітра	68	68	66	68	64
– натрієва селітра	17	17	17	15	19
– вода	15	15	17	17	17
ГФ:	6	8	6	6	6
в т.ч. – емульгатор	50	50	50	50	50
– масло індустріальне	50	50	50	50	50
КБ, %	+1,34	-3,6	+2,5	+2,8	+3,8
Теплота вибуху, кДж/кг	2824	2752	2743	2803	2690

Для подальшого розрахунку рецептури запобіжного ЕВР обираємо емульсію рецептури 1, виходячи із значень теплоти вибуху та КБ.

Для визначення характеристик, що відповідають раціональному рецептурному складу емульсії, спочатку проводилося обґрунтування (за енергетичним, вибуховими, екологічними показниками), а потім з допомогою розрахунку встановили кількісне співвідношення компонентів, що наведено в таблиці 2.1.

Після проведення теоретичних розрахунків рецептури емульсії для створення зразків запобіжних ЕВР проводили експериментальні дослідження, які підтверджували доцільність вибору дослідної рецептури емульсії.

Забезпечення високих запобіжних властивостей ВР досягається за рахунок утворення в його складі солі інгібітора, отриманої внаслідок іонообмінної реакції.

Роль солі-інгібітора полягає в такому:

- частинки добавок нагріваються продуктами вибуху, що призводить до зниження температури вибуху;
- при змішуванні продуктів вибуху з МПС добавки гальмують розвиток реакцій окислення метану, що призводить до займання суміші;
- добавки є каталізаторами горіння, сприяють більш повному протіканню хімічних реакцій під час вибуху, в результаті чого в продуктах вибуху знижується вміст активних проміжних продуктів, що полегшують займання МПС.

Для надання запобіжних властивостей в ролі полум'ягасника вирішили використовувати NaCl.

Додавання NaCl у вигляді твердої фракції знижує детонаційні характеристики ВР, тому доцільно та більш ефективно «синтезувати» NaCl внаслідок іонообмінних реакцій, які проходять при вибуховому перетворенні запобіжних ЕВР у продуктах детонації.

При розрахунку рецептури запобіжних ЕВР використовували два способи введення іонообмінних солей [8]:

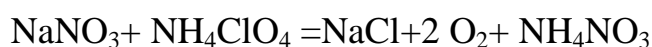
1) введення до емульсійної основи ЕВР пари іонообмінних солей NaNO_3 та NH_4Cl .

В результаті хімічної реакції отримували необхідну кількість NaCl, яка розраховувалася з наступної хімічної формули для розрахунку рецептури:



2) введення до емульсійної основи ЕВР пари іонообмінних солей NaNO_3 та NH_4ClO_4 з додаванням KCl (при цьому в хімічній реакції KCl виконує роль полум'ягасника та в реакції не бере участі).

В результаті хімічної реакції відбувалося отримання необхідної кількості полум'ягасника, яка розраховувалася із наступної хімічної формули для розрахунку рецептури :



У складі запобіжної ЕВР роль полум'ягасника виконує вода, яка присутня в складі емульсії та інертні домішки.

При виборі рецептури запобіжної ЕВР важливо дотримуватися забезпечення енергетичних характеристик необхідних для виконання корисної роботи при руйнуванні гірських порід. Рецептури для проведення розрахунків наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Рецептурний склад запобіжної ЕВР

Компоненти	Склад, %	
	Рецептура 1	Рецептура 2
Емульсійна основа ЕВР	83	86
NH_4Cl	8	-
NH_4NO_3	9	-
NH_4ClO_4	-	9
KCl	-	5

Проведено розрахунки термохімічних характеристик рецептур, що наведені в таблиці 2.3, у порівнянні з ЗВР IV класу (Ф-5, Т-19, ПЖВ-20). Дані термохімічних характеристик запобіжного патронуваного амоніту Ф-5 приведено з урахуванням ТУ У 12.00174088.002-95, амонітів Т-19 та ПЖВ-20 – з ГОСТ 21982-76.

Для подальшого виготовлення зразків патронуванних запобіжних ЕВР обрали рецептуру ЕВР з хлористим амонієм (рецептура 1, табл.2.2) тому, що рецептура з вмістом перхлорату амонію та домішкою хлористого калію при майже однаковому утворенні полум'ягасника (близько 9%), має більшу теплоту вибуху, що є гіршим варіантом для запобіжних ЕВР.

Термохімічні розрахунки двох рецептур проведено за допомогою програми «Lethal force» («ДП «НВО «ПХЗ») та наведено в таблиці 2.3 в порівнянні з аналогічними характеристиками деяких штатних тротиловмісних ЗВР IV класу.

Таблиця 2.3

Термохімічні характеристики рецептур та деяких запобіжних ВР

Розрахункові показники	Рецептура 1	Рецептура 2	ВР типу Ф-5	ВР типу ПЖВ-20	ВР типу Т-19
Теплота вибуху, кДж/кг	2305	2698	3470	3404	3408
Температура вибуху, град. К	2054	2314	2200	2220	2230
Питомий обсяг газу, л/кг	918,6	913,1	830	717	724
КБ, %	-0,68	-0,63	-2,5	+0,32	-2,47
Продукти розкладання					
CO ₂ , %	8,09	12,783	20,52	21,701	20,654
H ₂ O, %	52,7	50,775	31,8	31,981	31,226
N ₂ , %	26,232	23,98	85,4	24,52	24,864
NaCl, %	8,74	4,395			
HCl, %	0,062	0,022	0,022		
KCl, %		5	18	20	
CO, %	4,052	3,093	4,2		3,256
NO _x , %				1,798	

Для більш якісного проведення розрахунку рецептури запобіжної ВР провели визначення впливу утвореного NaCl на теплоту вибуху та об'єм газоподібних продуктів вибуху. Рецептури для розрахунків склалися з однакової емульсійної матриці, аміачної селітри, хлористого амонію та утвореного внаслідок хімічної реакції, полум'ягасника NaCl. Теплота вибуху складів та об'єм газоподібних продуктів вибухового перетворення встановлено

розрахунковим способом з допомогою програми «Lethal force» для розрахунку термохімічних характеристик та наведено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

Термохімічні характеристики рецептур з різним вмістом утвореного полум'ягасника (NaCl)

Склад рецептури	Рецептури						
	1	2	3	4	5	6	7
емульсія	83	83	83	83	83	83	83
NH ₄ NO ₃	17	15	13	11	9	7	5
NH ₄ ClO ₄	0	2	4	6	8	10	12
NaCl (плануємий)	0	2,2	4,35	6,6	8,7	10,7	12,6
Термохімічні розрахунки рецептур (програма «Lethal force»)							
Теплота вибуху, кДж/кг	3460	3104	2890	2654	2305	2109	2050
Питомий обсяг газу, л/кг	1050	980	951	929	919	895	861
КБ, %	4,5	0,56	0,11	-0,34	-0,69	-1,14	-1,59

Залежність теплоти вибуху, об'єму газоподібних продуктів від кількості NaCl, що утворився, наведені на рисунках 2.1 та 2.2.

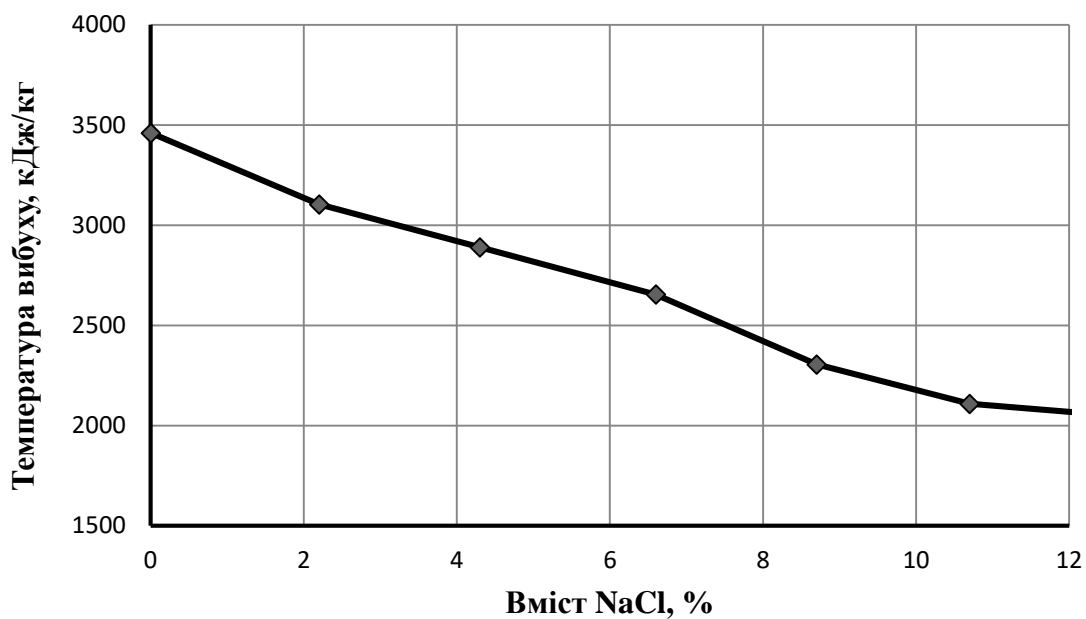


Рис. 2.1 Залежність теплоти вибуху запобіжної ЕВР від вмісту NaCl, що утворюється

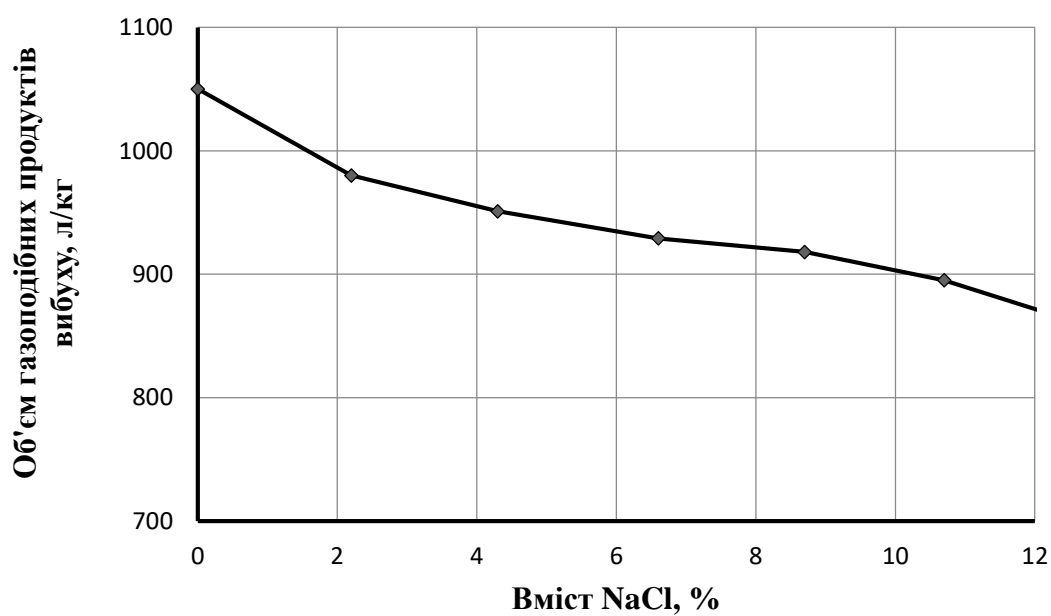


Рис. 2.2 Залежність об'єму газоподібних продуктів вибуху від вмісту NaCl, що утворюється

Із графіка, зображеного на рис. 2.1, видно, що при збільшенні в складі запобіжної ЕВР кількості інертної домішки – NaCl, теплота вибуху з 3460 кДж/кг з нульовим вмістом NaCl зменшується до 2050 кДж/кг при вмісті NaCl 12%.

Із графіку, зображеного на рис. 2.2, видно, що зі збільшенням вмісту NaCl об'єм газоподібних продуктів вибуху також зменшується, залежність набуває вигляду прямої лінії. При вмісті NaCl у діапазоні 8-9 %, найбільш прийнятної кількості для розрахунку рецептури запобіжної ЕВР, об'єм газоподібних продуктів дорівнює 880 – 910 л/кг, з них - отруйних у перерахунку на умовний СО близько 10 – 25 л/кг. Нижче зображено таблицю 2.5, у якій наведено об'єм газоподібних продуктів деяких ЗВР.

Таблиця 2.5

Об'єм газоподібних продуктів деяких запобіжних ВР

Найменування	Рецептура запобіжної ЕВР	Пореміт ПП-IV-36	Амоніт ПЖВ-20	Амоніт Т-19	Амоніт Ф-5
Об'єм газів, л/кг з них отруйних в перерахунку на умовний СО, л/кг	918	895	717	724	830
	10 - 25	7,9-27,0	40 – 45	45 -52	36 - 42

Як видно з таблиці 2.4, об'єм газів лабораторних зразків запобіжних ЕВР – 918 л/кг близький до значення такої запобіжної ЕВР, як пореміт ПП-IV-36 – 895 кг/л. Об'єм отруйних газів в перерахунку на умовний СО дослідної рецептури запобіжної ЕВР дорівнює 10 – 25 кг/л, що близький до пореміту ПП-IV 36: 7,9 – 27,0 кг/л та перевищує показники тротиловмісних аналогів, а саме: амонітів ПЖВ - 20, Т - 19, Ф - 5, що є непоганим результатом з огляду на екологічні проблеми, пов'язані із забрудненням навколишнього середовища.

Розрахункові оцінки показують, що утворення шкідливих газів під час підривання зарядів запобіжних ЕВР у перерахунку на умовний СО зменшується у 2 рази в порівнянні зі штатними тротилвмісними запобіжними ВР.

Важливим показником для ЗВР є КБ. Якщо відомий КБ кожного з компонентів ВР та їх співвідношення у складі ВР, розраховується КБ компонентів.

Елементарний склад рецептури запобіжної ЕВР представлений вуглецем, воднем, киснем, азотом, натрієм, хлором.

Продукти вибуху запобіжних ЕВР складаються з наступних газів: CO_2 , H_2O , N_2 , CO , NaCl , HCl . Значення КБ компонентів запобіжної ЕВР наведено в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6

КБ компонентів рецептури запобіжної ЕВР

Найменування компонентів	КБ компонентів
Аміачна селітра	20,0
Натрієва селітра	47,1
Вода	0,0
Емульгатор	-238,9
Масло індустріальне	-348,2
Хлористий амоній	-44,9

Згідно з даними, наведеними в таблиці 2.6, визначили КБ запобіжних ЕВР з різним вмістом NaCl .

Результати досліджень залежності КБ ЕВР від вмісту утвореного під час вибухового перетворення NaCl зображено на рис. 2.3.

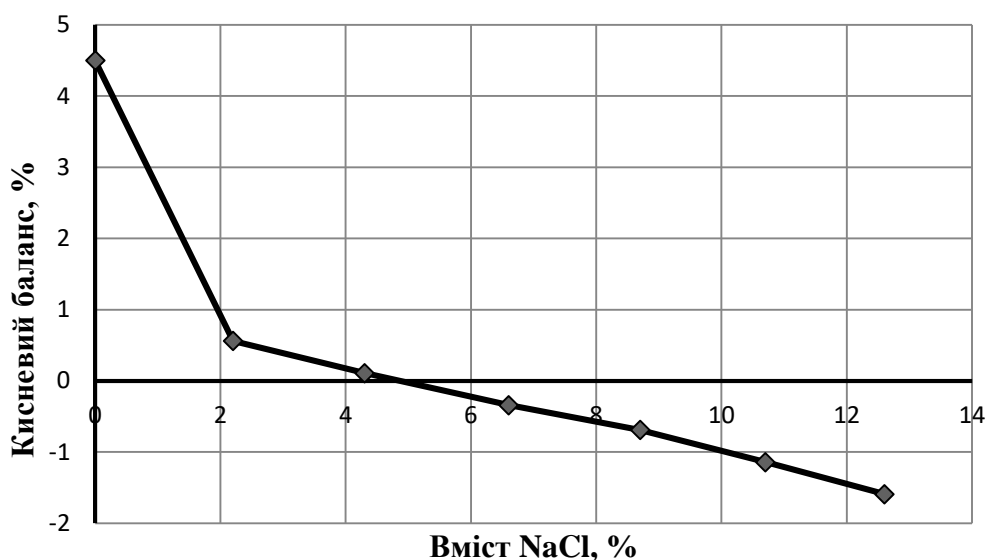


Рис. 2.3 Залежність кисневого балансу від вмісту NaCl, що утворюється

З рис. 2.3 видно, що зі зміною вмісту NaCl від 0 до 12 % КБ змінюється від +4,5% до -1,59 %.

КБ повинен відповідати вимогам, що ставляться до всіх ЗВР – бути близьким до нуля [22]. Рецептатура з вмістом NaCl в інтервалі від 8 до 9% має КБ від -0,5% до -1%. Ці значення найбільш прийнятні при виборі рецептури запобіжної ЕВР та сприяють меншому утворенню отруйних газів.

Відомо, що надлишок полум'ягасника позначається на детонаційних властивостях ВР. При розробці рецептури, а саме при виборі кількості інертної домішки також враховували наявність води в складі емульсії. Беручи до уваги залежність теплоти вибуху, об'єму газоподібних продуктів, кисневого балансу від вмісту NaCl, робимо висновок: вміст NaCl, що утворюється під час іонообмінної хімічної реакції, повинен не перебільшувати 8-9 %.

Для вибору рецептури запобіжної ЕВР використовували теоретичні розрахунки енергетичних, вибухових, екологічних показників дослідної рецептури запобіжних ЕВР. Обрану рецептуру наведено в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7

Рецептура базового складу запобіжної ЕВР

Найменування компонентів та основних показників	Вміст компонентів (%) та характеристики основних показників
Емульсія	83
Гранульована аміачна селітра	9
Хлористий амоній	8
Скляні мікросфери (більше 100%)	2 - 5
Теплота вибуху, кДж/кг	2305
Температура вибуху, град. К	2054
Питомий обсяг газу, л/кг	918,6
КБ, %	-0,68

Використання пористої аміачної селітри обумовлено необхідністю компенсації впливу негативного за КБ хлористого амонію, збільшенням питомої теплоти вибуху запобіжної ЕВР, а також дозволяє знизити вміст води в рецептурі.

У ролі сенсibilізатора використовуються мікросфери із скла (розмір 30 – 100 мкм), які не є вибуховим матеріалом та необхідні для збільшення чутливості ЕВР до ініціювання. Наявність пор у емульсійній матриці призводить до локального розігріву (появі «гарячих точок») матеріалу емульсії при проходженні ударної хвилі. Механізми формування «гарячих точок» різноманітні, та можуть бути від адіабатичного стиснення мікробульбашки газу до розігріву матеріалу емульсійної матриці при затіканні в пору за рахунок щільного внутрішнього тертя або формування завдяки несиметричного підходу ударної хвилі в пору кумулятивного мікроструменя, що б'є по протилежній стінці пори. Внаслідок чого температура та тиск біля мікросфери збільшується. При збільшенні кількості локальних точок ініціювання виділення енергії за рахунок екзотермічної реакції є достатнім для підтримки детонаційного процесу в заряді ЕВР з обмеженим розміром [64].

Орієнтовну кількість мікросфер було визначено з досвіду виготовлення запобіжних ЕВР марок пореміту та емулініту та наведено в табл. 2.7.

Відомо було, що густина запобіжної ЕВР та швидкість детонації можливо суттєво знизити, збільшуючи кількість сенсibilізатора – скляних мікросфер [65, 66]. Але достеменно не була відома відповідь на такі питання: яка концентрація скляних мікросфер для обраної рецептури дослідної запобіжної ЕВР буде найбільш якісна та рентабельна, які детонаційні характеристики (швидкість детонації та критичний діаметр) достатні для практичного застосування та забезпечення необхідних фізико-хімічних, вибухових та запобіжних властивостей дослідних зразків ЕВР.

Таким чином, під час проведення експериментальних досліджень визначали кількість скляних мікросфер необхідних для сенсibilізації запобіжної ЕВР та внесли корективи в обрану дослідну рецептуру.

2.2 Методика оцінки тиску на межі «заряд запобіжної емульсійної вибухової речовини» та «гірська порода»

Результати вибухового руйнування гірської породи сильно впливають на доцільність та технологічну ефективність подальшої переробки сировини. У зв'язку з цим, головною метою вибухового руйнування масиву гірських порід при видобутку корисних копалин є досягнення визначеного гранулометричного складу [67, 68]. Одним з негативних явищ при підриванні шпурових зарядів у гірських породах є подрібнення породи (від мікрочастинок до частинок наномаштабних розмірів) в зоні, що прилягає до заряду [69]. Основна проблема полягає в "негативних" ефектах, які неминуче проявляються на межі ВР-ГП. Зважаючи на це виникає переконання, що на контакті ВР-ГП завжди буде надмірне подрібнення породи, при цьому об'єм і міра подрібнення залежатимуть як від фізико-механічних її властивостей, так і від вибухових характеристик вибухової речовини.

Результати аналізу руйнування породи в ближній зоні вибуху з урахуванням властивостей ГП, конструкції заряду ВР, фізико-хімічних та вибухових характеристик заряду ВР не завжди можуть бути достатнім аргументом на користь вибору того або іншого сценарію руйнування [70]. Додатковим і необхідним чинником для уявлення про механізм руйнування можуть бути оцінки ударно-хвильових параметрів на межі ВР - ГП з урахуванням виключення контакту ВР з гірською породою. Такий підхід дає можливість понизити бризантну дію ВР. Практика свідчить про ефективність такого підходу [71].

Передбачається, що в руйнуванні породи до дрібнодисперсних фракцій у ближній зоні вибуху основну роль відіграє термопружна напруга. Роль фази пластичності, в стані якої знаходилася порода, полягає в тому, що пластичність "знімає" термопружну напругу. Виникнення термонапруги можливе тільки при охолодженні породи, коли вона вже знаходиться в пружному стані. В останньому випадку термопружна напруга стає такою, що розтягує та знижує поріг тиску ударної хвилі, що призводить до терморуйнування. Викладені міркування дозволяють вважати термопружну напругу одним з можливих, а може бути і головним механізмом руйнування гірської породи у ближній зоні вибуху [72].

Зі збільшенням відстані від заряду ВР температура нагріву знижується і, починаючи з деякої відстані, термопружні сили виявляються не в змозі викликати руйнування гірничої породи. Все, що відбувається з гірничою породою в такій концепції, чітко розділяється на два послідовні в часі процеси: перший - нагрів ударною хвилею, другий - руйнування термопружною напругою. Обидва явища добре відомі та для обох є теоретичні моделі, що дозволяє розглядати їх в сукупності [69]. Отже, зона дії термопружної напруги, здатної надмірно подрібнити породу, буде обмежена деяким діапазоном напруги, починаючи від максимального значення на межі «продукт вибуху» - «порода» до деякого мінімального значення, при якому надмірне подрібнення породи ще можливе.

При розробці методики оцінки тиску на межі «заряд запобіжної емульсійної вибухової речовини» та «гірська порода» були використані зразки таких гірських порід: піщанику, аргеліту, вапняку, кам'яного вугілля та коксівного вугілля [72].

Визначення ударно-хвильових параметрів зразків гірничих порід здійснювалося шляхом пошуку рівняння стану, заснованого на ударній адіабаті кожного дослідженого зразка породи.

Ударну адіабату зручно відображати лінійною залежністю [73]:

$$D = S + bu \quad (2.1)$$

де D – швидкість ударної хвилі; S та b – коефіцієнт; u – масова швидкість частки речовини або породи за фронтом ударної хвилі.

Експериментальні дослідження проводилися з використанням методики, наведеної в роботах [73, 74]. Ударні адіабати піщанику, аргеліту, вапняку, кварцу отримано згідно з роботами [73-75] в Інституті проблем хімічної фізики РАН: $D = 4123 + 1,035u$ (для аргеліту); $D = 2928 + 2,365u$ (для піщанику); $D = 4745 + 1,672u$ (для вапняку); $D = 3536 + 1,301u$ (для кварцу).

Експериментальне визначення лінійної залежності (2.1) для газового та коксівного вугілля, криві гальмування продуктів детонації ЭВВ "ЕРА" Р- 3 та запобіжної експериментальної ЕВР для вугільних шахт отримані згідно з методиками, наведеними в роботі [73].

Окрім цього, були визначені детонаційні та ударні адіабати ЕВР марки "ЕРА" Р- 3 та експериментальних зразків запобіжних ЕВР IV класу (табл.2.8). Початкові параметри ударних хвиль наводилися без урахування хвиль розвантаження лише для порівняння вибухових речовин. ЕВР марки "ЕРА" Р- 3 застосовується для проведення вибухових робіт на нерудних кар'єрах, запобіжна ЕВР призначена для ведення вибухових робіт у вугільних шахтах, небезпечних за вибухом газу та вугільного пилу.

Таблиця 2.8

Теоретичні вибухові характеристики деяких ВР

ВР	Характеристики	
	Тиск в точці Жуге, $P_{ж}$, 10^9 Па	Масова швидкість часток за фронтом ударної хвилі u , м/с
ЕВР марки «ЕРА»Р-3	5,03	1335
Запобіжна ЕВР IV класа	4,94	1280

Згідно з випробуваннями проведеними в Інституті проблем хімічної фізики РАН для запобіжної ЕВР IV класу: $D = 1890 + 1,9 u$. На рис. 2.4 тиск та швидкість за фронтом обох хвиль P^* , u^* лежать на перетині ударної адіабати породи (OD), рис. 2.5, та продуктів детонації (АС).

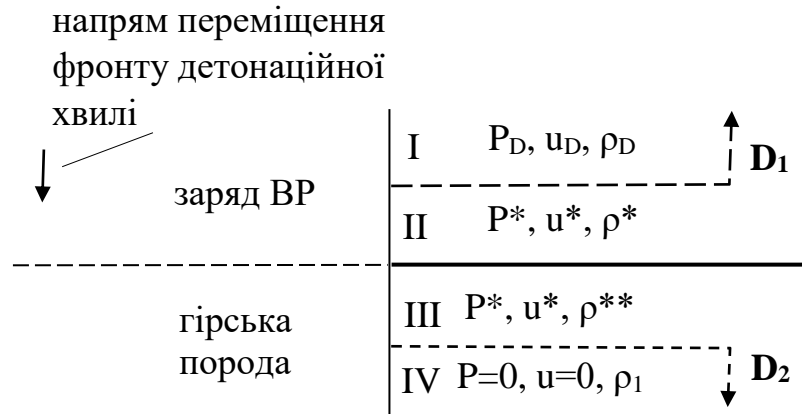


Рис. 2.4 Плоскі хвилі в системі ВР – порода

де D_1, D_2 – швидкість ударної хвилі у ВР та породі;

I – стан за фронтом детонаційної хвилі з тиском P_D , густиною ρ_D та масовою швидкістю часток за фронтом хвилі u_D ;

II – стан у ВР за фронтом відбитої ударної хвилі від поверхні породи (межі розділу) з відповідними значеннями тиску P^* , масової швидкості часток за фронтом ударної хвилі u^* та , густина середовища за ударною хвилею, що поширюється від межі розділу ρ^* ;

III – стан в породі за фронтом ударної хвилі, що відповідає, тиску P^* , масовій швидкості часток u^* та густина ρ^{**} ;

IV - початковий стан породи, що відповідає початковим параметрам (тиску P , масовій швидкості часток u та густиною ρ_1).

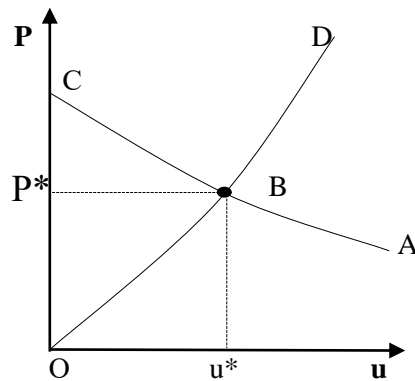


Рис. 2.5 Загальний вигляд діаграми в координатах тиск-масова швидкість

Для визначення P^* та u^* проводились аналітичні розрахунки з використанням таких виразів [73-75]:

$$\rho_D (D_1 - u_D) = \rho^* (D_1 - u^*), \quad (2.2)$$

$$P^* - P_D = \rho_D (D_1 - u_D)(u_D - u^*), \quad (2.3)$$

$$\rho_1 D_2 = \rho^{**}(D_2 - u^*), \quad (2.4)$$

$$P = \rho_1 D_2 u^*, \quad (2.5)$$

$$P^* = \rho_1 (a + b u^*) u^*, \quad (2.6)$$

$$P^* = A \rho^* k, \quad (2.7)$$

Початковому тиску в породі на межі ВР-ГП відповідають точки перетину ударної адіабати породи з ізоентропами продуктів детонації вибухових речовин: ЕВР марки "ЕРА" Р- 3, запобіжної ЕВР IV класу [72].

Як показали результати експериментів у координатах «D-u», ударні адіабати вугілля (газового, коксівного) мають незначні відхилення (до 54%) від деякої усередненої кривої 1, зображеної на рис. 2.5.

Таким чином, для наближеної оцінки тиску на межі ЕВР - кам'яне вугілля досить знати величину тиску в точці Чепмена-Жуге. На рис. 2.6 зображено ударні адіабати ЕВР (1 – ЕРА Р – 3; 2 – запобіжна ЕВР IV класу), «P - u» - діаграми гірських порід. Область тисків, при яких досліджувалися ударно - хвилеві параметри, не перевищувала 30 ГПа.

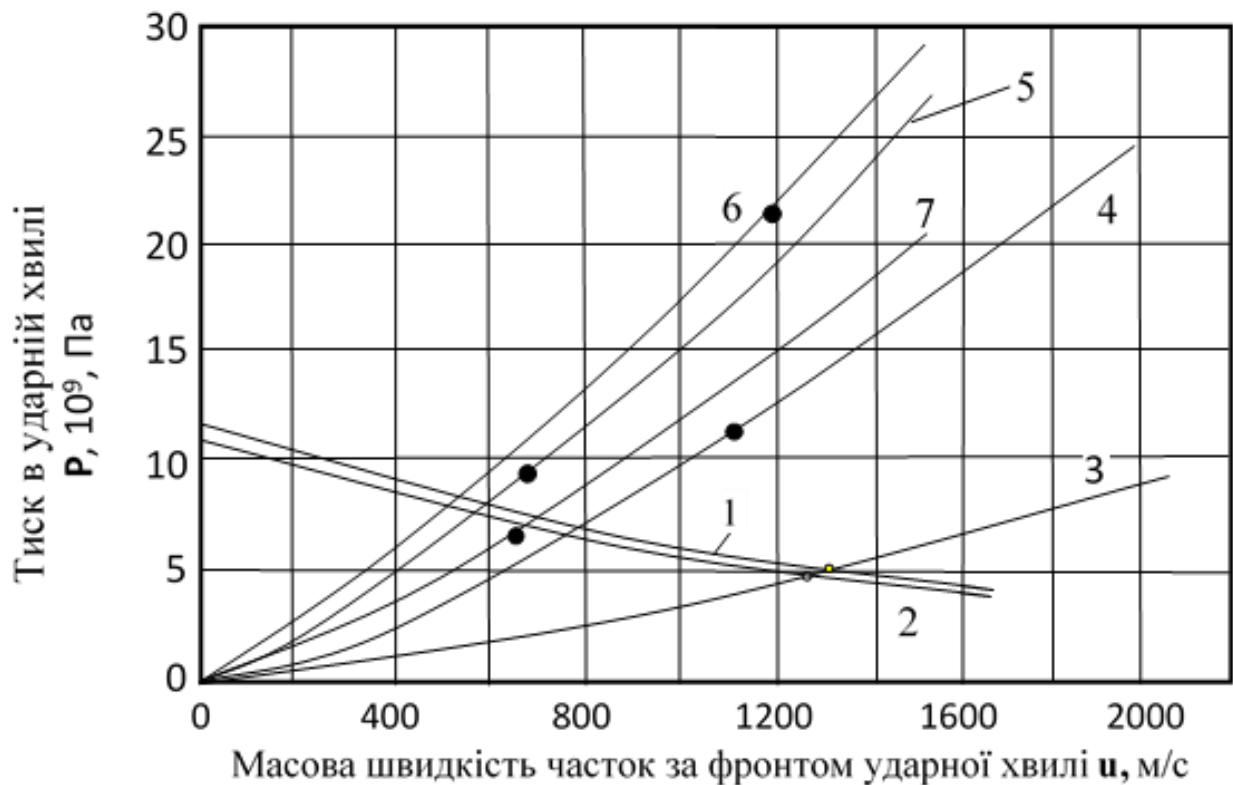


Рис. 2.6 Ударні адіабати гірських порід та ізоентропи продуктів детонації ЕВР

1 – адіабата для ЕВР «ЕРА Р – 3»; 2 - адіабата для запобіжної ЕВР; 3 – усереднена адіабата для газового та коксівного вугілля; 4 – кварц, 5 – піщаник, 6 – аргіліт, 7 - вапняк.

На рис. 2.6 точки перетину кривих 1 та 3, 2 та 3 відповідають параметрам ударного стиснення на границі ЕВР – вугілля. Точка перетину кривих 2 та 3 співпадає з точкою Чепмена – Жуге запобіжної ЕВР IV класу.

Тиск на межі ВР – ГП наведено в таблиці 2.9.

Таблиця 2.9

Тиск в ударній хвилі на межі ВР – ГП

Найменування ВР	Гірська порода	Тиск в ударній хвилі, 10 ⁹ , Па	Масова швидкість часток за фронтом ударної хвилі, м/с
ЕРА Р – 3	вугілля	5,0	1440
	Кварц	7,1	790
	піщаник	8,2	600
	аргіліт	8,6	510
	вапняк	7,5	690
Запобіжна ЕВР	вугілля	4,9	1405
	кварц	7,0	770
	піщаник	7,9	580
	аргіліт	8,4	470
	вапняк	7,3	650

З табл. 2.9 видно, що за показником тиск в ударній хвилі на межі ВР – ГП запобіжне ЕВР подібне до ЕВР марки ЕРА Р – 3.

Тобто якщо ЕВР марки ЕРА Р – 3 протягом тривалого часу зарекомендувала себе як якісна вибухівка, то це свідчить про подібну корисну енергію вибуху, що буде створювати запобіжне ЕВР. Тиск на межі «заряд запобіжної ЕВР» та «вугілля» дорівнює $4,9 \cdot 10^9$ Па близький за значенням до точки Чепмена-Жуге.

2.3 Дослідження механізму утворення додаткових шкідливих газів у продуктах вибуху в масиві гірських порід

У зв'язку зі складними гірничо – геологічними умови залягання вугільних пластів під час їх розробки відбувається прояв різних фізико – хімічних ефектів,

пов'язаних з десорбцією газів та займанням МПС [76-78], миттєвими викидами вугілля, породи та газу [79-81], іншими газодинамічними явищами. Техногенні газодинамічні явища формуються в результаті дії фізичних та хімічних процесів [82-85] та проявляються при певних поєднаннях технологічних факторів, геологічних умов формування корисних копалин та параметрів фізичного впливу [86- 88].

Нині, маючи знання про елементарний склад будь-якої ВР, можна з досить високою вірогідністю провести розрахунок концентрації отруйних газів при вибуху у повітрі. Кінцевими продуктами детонації ВР є отруйні гази, у складі яких оксиди азоту та оксид вуглецю відносяться до шкідливих компонентів. Особливо велику небезпеку вони представляють, перебуваючи в рудниковій атмосфері підземних виробок. Згідно з даними [19], основними газами, що входять до складу продуктів вибуху ЕВР є CO_2 , CO , H_2O , H_2 , N_2 , CH_4 , NH_3 , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 . Кількість шкідливих газів зразків запобіжної ЕВР розрахована при проведенні термохімічних розрахунків рецептури запобіжної ЕВР та була наведена в табл. 2.3.

Експериментально встановлено [89], що при підриванні в гірських породах шпурових зарядів ВР склад продуктів вибуху завжди відрізняється від складу продуктів, що утворюються під час вибуху заряду в повітрі.

У процесі вибухового руйнування гірських порід утворюється мережа радіальних тріщин, в які під тиском проникають продукти вибуху. Під дією механічних навантажень свіжоутворені поверхні тріщин вступають у реакцію з газами вибуху. Ці процеси протікають за час 10^{-4} с. Механічні парамагнітні центри (наприклад, радикали), володіючи високою реакційною здатністю, реагують з молекулами газу, утворюючи нові сполуки [90].

Так при підриванні шпурових зарядів у вугіллі діоксид вуглецю перетворюється на оксид [19].

Дослідженнями встановлено [19, 52, 89, 91], що на склад продуктів вибуху впливає густина заряду ВР, величина КБ (чим більше надлишок або недостача кисню і чим вище температура вибуху, тим більше утворюється шкідливих газів),

наявність сенсibiliзуючих або флегматизуючих компонентів, полум'ягасників, дисперсність вибухових часток, неповнота хімічного перетворення, умови розльоту продуктів вибуху, хімічний склад, концентрація добавок, властивості гірських порід та інші фактори. Відомо також [92], що в ідеальному варіанті продуктами детонації заряду ВР є термодинамічні найбільш стійкі сполуки, склад і кількість яких можна оцінити з задовільною точністю.

З аналізу експериментальних результатів [152, 89, 91, 92, 93] можна зробити висновок, що склад продуктів вибуху залежить не тільки від хімічного складу ВР, умов підривання, а й від фізико-хімічних властивостей порід, вплив яких значно сильніший, ніж вплив складу ВР на сумарну кількість отруйних газів та нових молекул газу в продуктах детонації ВР.

Але оскільки в продуктах вибуху з'являється не тільки додаткова кількість шкідливих, а й нових газів, то, на думку спеціалістів [19, 92], утворення додаткових шкідливих газів у продуктах детонації шпурових зарядів ВР відбувається у вторинних хімічних реакціях. Для реалізації таких реакцій необхідні відповідні фізичні умови, які забезпечили б руйнування первинних стійких молекул в продуктах вибуху. Таким умовам можуть відповідати відповідні значення тиску та температури.

Хімічний процес утворення газів при шпуровому підриванні можна розділити на такі основні стадії.

Перша – утворення газів тільки в результаті вибуху заряду ВР; друга – у результаті реакції в ударно-стиснутих продуктах детонації з повітрям у зазорі між поверхнею патрона ВР та стінкою зарядної камери (без урахування оболонки заряду); третя – утворення нових молекул газу в результаті реакції продуктів детонації з поверхневими атомами тріщин (каталітичні реакції).

Фізико-хімічна картина першої стадії утворення газів вибуху цілком передбачувана та підпорядковується основним законам хімічної термодинаміки, підтверджується дослідними даними та досить надійно моделюється. Сценарій другої стадії може мати місце при наявності повітряного зазору між стінками камери та патронами ВР. Розрахункова схема динамічних параметрів системи

«заряд ВР – повітряний проміжок – порода» представлена на рис. 2.7. Численні оцінки проводилися для порід, які не мають пористості. Застосування методики чисельного розрахунку параметрів ударного стиснення та коефіцієнтів, що входять у рівняння, обмежене та не вимагає високої точності опису процесу, наприклад, обчислень положення фазових меж випаровування, плавлення та ін.

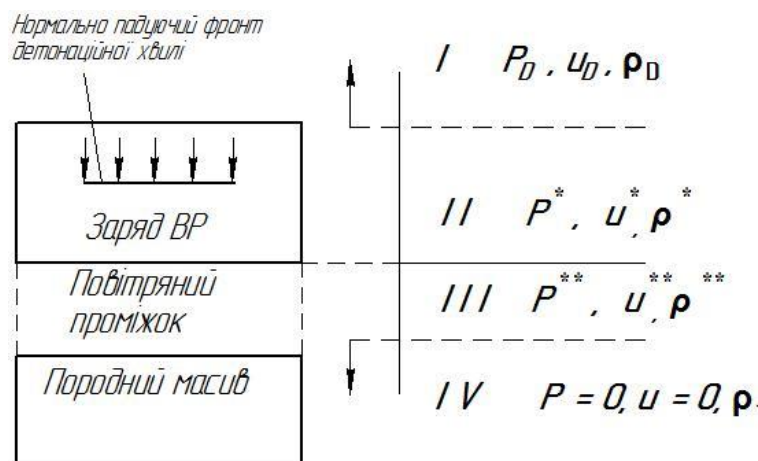


Рис. 2.7 Хвилі в системі ВР – середовище

Розглядалося два середовища: продукти детонації в суміші з повітрям (N_2 , O_2), що заповнюють тріщини в породі, та безпосередньо продукти детонації в зарядній камері. Характеристики ВР: запобіжні ЕВР IV класу – $\rho_0 = 1100 \text{ кг/м}^3$; $D = 4050 \text{ м/с}$; тротил – $\rho_0 = 1600 \text{ кг/м}^3$; $D = 6800 \text{ м/с}$.

Провели термодинамічні розрахунки. У розрахунках не враховуються хімічні елементи, що утворюють додаткові хімічні сполуки. Наприклад, одним з таких елементів може бути сірка, яка входить до складу порід.

Рівняння стану конденсованої речовини засноване на його ударній адіабаті, яка в певному для даної речовини діапазоні тисків може бути виражена лінійною залежністю швидкості ударної хвилі D від масової швидкості частинок середовища за фронтом хвилі u :

$$D = a + \lambda u, \quad (2.8)$$

де a та λ – коефіцієнти.

Тиск розраховують, використовуючи вираз:

$$P = \rho_n(ai + \lambda u^2) \quad (2.9)$$

де ρ_n – початкова щільність породи.

Після розрахування за методикою [94] тиску P , масової швидкості u , густини ρ , коефіцієнтів a та λ визначили параметри ударно – хвильових продуктів вибуху та гірських порід.

Тиск та швидкість за фронтом обох хвиль P^* , u^* (рис. 2.7) повинні лежати на перетині ударних адіабат речовини та матеріалу (OD), продуктів вибуху (AC), побудованих в (P - u) площині (рис. 2.6). Аналітичні розрахунки проводилися з використанням відомих виразів (2.2) – (2.7).

Ударні адіабати деяких речовин та продуктів детонації ВР наведені на рис. 2.8.

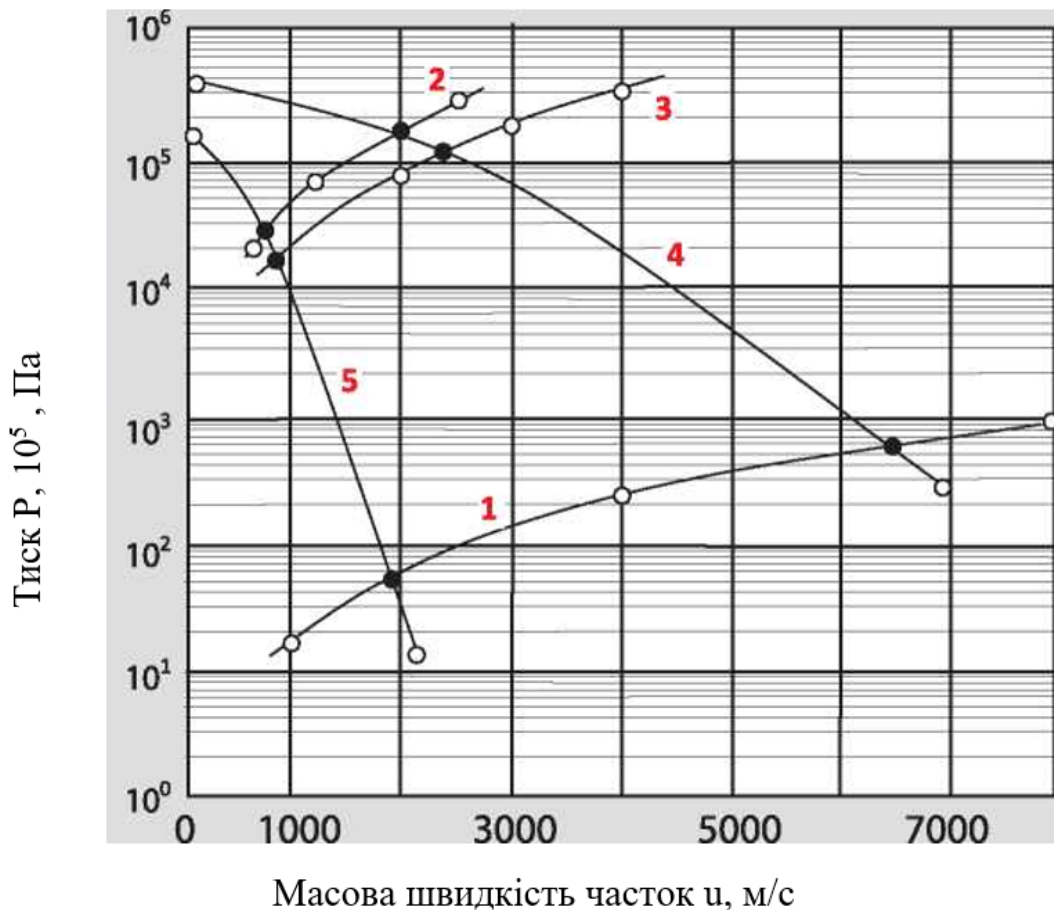


Рис. 2.8 Ударні адіабати: повітря (1), продуктів вибуху (2), води (3), ізоентропи продуктів детонації тротилу (4) та запобіжної ЕВР (5).

У табл. 2.10 наведено розрахункові значення параметрів ударного стиснення повітря, води та продуктів вибуху ВР.

Таблиця 2.10

Значення тиску та масової швидкості для ударної хвилі

Середовище	Запобіжна ЕВР		Тротил	
	Тиск на межі ВР – середовище, Р, 10 ⁹ Па	Швидкість на межі ВР – середовище, u, м/с	Тиск межі ВР – середовище, Р, 10 ⁹ Па	Швидкість на межі ВР – середовище u, м/с
Повітря	0,045	2100	0,53	6350
Вода	1,12	950	13,0	2200
Продукти вибуху	1,25	740	10,7	2000

Вибір повітря та води обумовлений тим, що вони є найбільш вірогідним середовищем, які заповнюють пористий простір гірських порід. Третім середовищем є продукти детонації. Провели оцінку параметрів ударного стиснення (тиск та температура) обраного середовища з метою подальшої оцінки продуктів вибуху [95]. Для оцінки фізико – хімічних параметрів ударно – стислих середовищ та визначення утворених компонентів (молекул) у залежності від початкових термодинамічних умов, використали їх ударні адіабати (табл. 2.11).

Згідно з даними табл. 2.11 незначне збільшення CO з 4,388 до 6,239 %, зменшення CO₂ з 8,09 до 7,21 %, утворення NO та збільшення N₂ 26,232 до 28,135 % свідчать про те, що вторинні хімічні реакції в продуктах вибуху в межах об'єму зарядної камери не можуть розглядатися як привід різкого збільшення кількості шкідливих газів.

Збільшення газів NO та CO можливо пояснити такою реакцією [95]:



При збільшенні температури рівновага зсувається вправо.

Склад утворених продуктів за фронтом відбитої ударної хвилі в стиснених газах вибуху запобіжної ЕВР розраховано з допомогою програми для термохімічних розрахунків «Lethal force».

Таблиця 2.11

Склад утворених продуктів за фронтом відбитої ударної хвилі в стиснених газах вибуху запобіжної ЕВР

Стан продуктів вибуху	Тиск, 10^9 Па	Температура, °С	Дані розрахунку основних компонентів в продуктах вибуху
Продукти вибуху за фронтом детонаційної хвилі	4,0	1780	CO ₂ (8,09%) H ₂ O (52,7%) N ₂ (26,232%) NaCl (8,74 %) HCl (0,062%) CO (4,388%)
Додатковий вплив на стислі продукти вибуху за фронтом відбитої ударної хвилі	4,9	2530	CO ₂ (7,21%) H ₂ O (49,847%) N ₂ (28,135%) NaCl (8,02%) HCl (0,034 %) CO (6,239%) NO (0,515%)

Оцінки вказують, що в обсязі зарядної камери в продуктах вибуху, за якими проходить відбита від стінок камери ударна хвиля, утворюються додатково шкідливі гази, що поширюються в повітрі, також відбувається утворення додаткової кількості шкідливих газів, однак в першому та в другому випадку мова не може йти про збільшення їх кількості в кілька разів. Отже, однією з найбільш імовірних причин збільшення кількості шкідливих газів можна вважати

каталітичні реакції продуктів вибуху з компонентами атомарно свіжих поверхонь новостворених тріщин [95].

З даних джерел [19, 52, 89, 91-93] відомо про існування третьої стадії хімічної реакції, та можна зробити висновок про те, що каталітична активність гірських порід залежить не тільки від термодинамічних параметрів, але й від покриття поверхні породи, її структурних особливостей, мінерального складу, щільності розподілу активних поверхневих станів, енергетичного потенціалу, квантових ефектів та інших фізичних явищ та властивостей.

Один з можливих сценаріїв руйнування хімічного зв'язку розглянули на прикладі системи, що складається з двохатомних молекул (CO , N_2 , HCl , H_2 та ін.) та зв'язку CH у багатоатомних молекулах, які знаходяться в просторі, обмеженому жорсткими поверхнями. Уявили досліджувану систему у вигляді статистичної моделі та припустили, що при зближенні будь-якої молекули з зарядом або з поверхнею, що має електричні заряди, частина молекул потрапляє в поле впливу заряду [95].

Якщо енергія молекули досить велика для того, щоб вона могла наблизитися на деяку критичну відстань до іона, то на деякій відстані відбувається розрив зв'язків, причому у цього процесу може бути кілька шляхів. Імовірні механізми утворення додаткових шкідливих газів у продуктах детонації можуть бути пов'язані з явищем переходу хімічного зв'язку в нестабільний стан в полі впливу кулонівського центру як каталізатора [96].

Таким чином, в дослідженнях стійкості хімічних зав'язків між молекулами поверхні породи та молекулами продуктів вибуху основною причиною, яка ініціює перший початок хімічних реакцій, є точковий заряд або локальна група точкових зарядів (іонів). Використавши такий кулонівський центр у фізико-математичній моделі зроблено оцінку особливості поведінки хімічного зв'язку в динаміці. На рис. 2.9 зображено закономірність зміни енергії зв'язку молекули N_2 як функції відстані від іона та величини його заряду.

Припустили також, що розвиток хімічних реакцій у новоутворених тріщинах зруйнованих порід обумовлений, головним чином, впливом параметрів,

що визначають каталітичні властивості порід, до яких відноситься поверхня та особливості її стану. Активність локальних зон на поверхні обумовлена присутністю електричних зарядів. У цьому випадку для виникнення хімічних реакцій не потрібна додаткова стимуляція будь якими зовнішніми впливами.

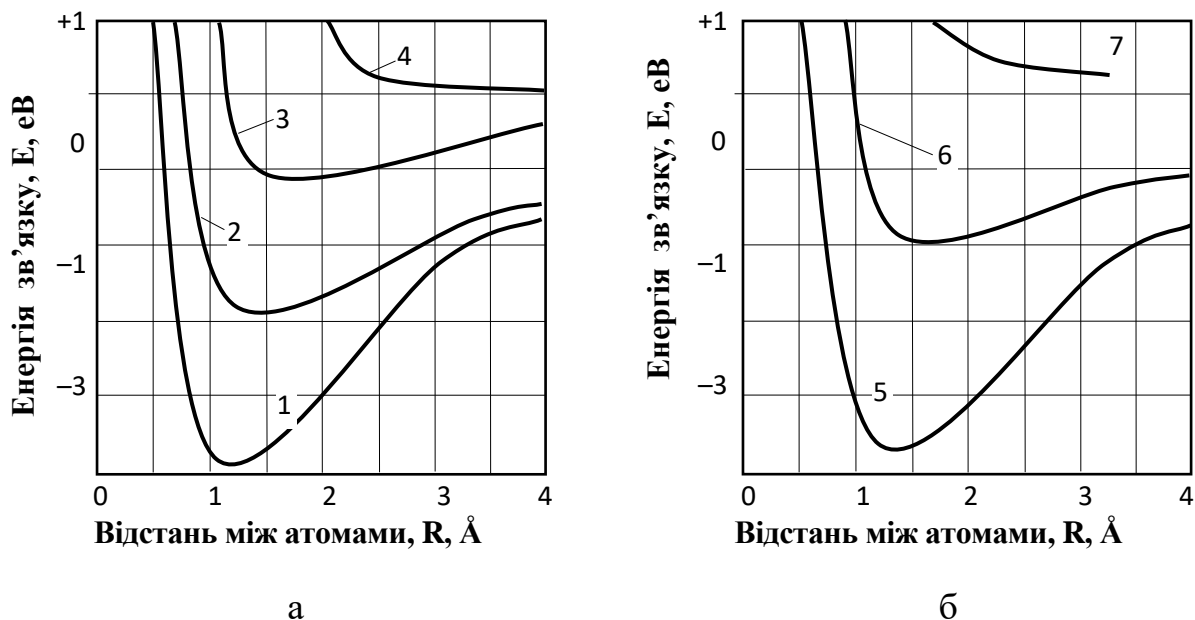


Рис. 2.9. Залежність зміни потенційної енергії $E(R)$ молекули N_2 : а – від величини негативного заряду Z (відстань H від заряду до хімічного зв'язку $2,5 \cdot 10^{-10}$ м); б – від відстані заряду H до хімічного зв'язку при $Z = (-4)$; 1 – не збуджена молекула; 2, 3, 4 – молекула в полі заряду $Z (-2)$, (-4) і (-8) відповідно; 5, 6 і 7 – молекула знаходиться від заряду відповідно на відстані H : 10^{-9} , $5 \cdot 10^{-10}$ та $1,5 \cdot 10^{-10}$ м.

З рис. 2.9 видно, що відстань від іона, на якому відбувається розпад зв'язку N_2 , зростає зі збільшенням заряду іона, що підтверджують зміни енергетичних кривих $E(Z, R)$ в присутності іона. У полі заряду мінімум функції $E(Z, R)$ зменшується в порівнянні з функцією $E(R)$.

У механізмі утворення додаткових шкідливих газів при підриванні вугілля, на наш погляд, необхідно враховувати ефект переходу частини органічної маси вугілля в радикали та газ [97], особливо в процесі вибухового руйнування. При руйнуванні вугілля поширення фронту тріщини утворення становить

360 – 900 м/с, продуктів вибуху в тріщинах – 300 – 400 м/с при тиску газів (25 – 50) 10^5 Па, що може свідчити про збільшення ймовірності хімічних процесів. Компоненти проникаючого газового потоку при таких параметрах активно взаємодіють з електричними зарядами на твердих поверхнях, в результаті чого з'являються нові хімічні сполуки. Крім цього, кількість газів, що утворюються з органічної маси вугілля, у кілька разів збільшує концентрацію вугільних газів та інших рухомих компонентів, які беруть участь у реакціях з продуктами вибуху. При руйнуванні вугілля формуються нові хімічно активні поверхні, що являють собою в цілому велику внутрішню поверхню фазових перетворень.

Таким чином, в результаті виконаних досліджень встановлено, що однією з причин утворення додаткових шкідливих газів є каталітичні властивості гірських порід, що залежать від функціонального покриття поверхні породи, її структурних особливостей, мінерального складу, густини розподілу активних поверхневих станів та енергетичного потенціалу. Основною причиною утворення додаткових шкідливих газів є неповне проходження хімічних реакцій під час вибухового перетворення.

Встановлено, що для розриву хімічного зв'язку необхідною та достатньою умовою є наявність заряду, вплив його поля на зв'язок молекули в процесі зближення молекули на деякі критичні відстані до заряду. В цілому активність хімічних реакцій на поверхнях новоутворених тріщин зростає зі збільшенням температури системи.

Перспективи розвитку виробництва запобіжних ЕВР з новим комплексом характеристик головним чином пов'язані з розробкою технологій, здатних ефективно управляти мікроструктурою та фізичними властивостями емульсій і домішок, що вводяться до складу запобіжних ЕВР. При руйнуванні гірських порід вибухом утворюється мережа нормальних та радіальних тріщин, у які під тиском проникають продукти вибуху.

Функціональний покрив свіжоутворених поверхонь тріщин характеризується високою хімічною активністю, оскільки обірвані зв'язки,

поверхневі дефекти місця виходу дислокацій реакцій несуть на собі електричні заряди та є каталізаторами хімічних реакцій.

Саме з такими активними центрами в першу чергу вступають в реакцію газу вибуху [98, 99]. Механічні парамагнітні центри (радикали, іони) характеризуються високою реакційною здатністю [100, 101], легко реагують з молекулами продуктів вибуху, утворюючи нові стійкі хімічні сполуки [102-105].

У даному розділі розглянуто геотехнічну систему, що складається з геологічних об'єктів та фізико-хімічних процесів. Об'єктами є масив гірських порід та заряди ВР, а процесами – утворення газів вибуху та хімічні реакції між цими газами і компонентами поверхні тріщин (атомами, іонами, радикалами).

Явище утворення додаткових отруйних газів негативно впливає на навколишнє середовище, проте розуміння причин, умов і механізму додаткового утворення отруйних газів поки не дає для практики будь-яких технічних рішень, спрямованих на ефективне та повне припинення процесу їх утворення.

Каталітичні реакції, що протікають на поверхнях свіжоутворених тріщин, є процесом природним, оскільки фізичні умови, у яких вони проявляються, принципово не можна змінити, параметри їх не можуть бути керовані.

Використання запобіжних ВР відбувається в шахтах небезпечних за викидами газу, пилу та в умовах утворення шкідливих сполук під час вибуху, тому розуміння механізму утворення додаткових шкідливих газів у продуктах вибуху в масиві гірських порід приводить для більш якісного вибору необхідної рецептури ВР.

Застосування запобіжних ЕВР у підземних умовах обмежує утворення додаткових обсягів отруйних газів, тому що менша кількість продуктів вибуху в каталітичних реакціях з породою буде виробляти відповідно меншу кількість додаткових отруйних газів.

2.4 Розрахунковий аналіз запобіжних властивостей дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин

МаКНДІ встановили розрахунки, які дозволяють до проведення експериментів аналітично визначити кількісну оцінку характеристики рівня запобіжності та працездатність.

При побудові емпіричних залежностей використовувались результати спеціально спланованих експериментів з модельними сумішами, підібраними так, щоб кореляційний зв'язок між визначальними параметрами ВР у відібраних складів були мінімальними [106].

Для розрахунку характеристик ЗВР використовувалися такі визначальні параметри ВР:

- розрахована теплота вибуху – Q , кДж/кг, що характеризує потенційну енергію вибуху ВР;
- розрахований питомий об'єм газоподібних продуктів вибуху – v , л/кг;
- швидкість детонації при вибуху зарядів ВР, D км/с, як параметр, що характеризує енергію ВР;
- густина ВР, ρ , кг/м³.

Емпіричні співвідношення для розрахунку запобіжних властивостей ВР при вибуху в МПС наведені нижче.

В якості кількісної оцінки характеристики рівня запобіжності розраховується маса заряду ВР, при якій у заданих умовах підривання спостерігається 50 % займання (m_{50}).

Емпіричні залежності були отримані для підривання зарядів у каналі мортири без забивки (пряме ініціювання):

$$m_{50} = 1,41 \cdot 10^{20} \cdot Q^{-5} \cdot \beta^{-1,93} \quad (2.10)$$

$$\beta = D / (0,63 \cdot \rho^{0,7} \cdot Q^{0,5}) \quad (2.11)$$

Використовуючи розраховані для запобіжної ЕВР дані: $Q = 2305$ кДж/кг, $D = 4000$ м/с; $\rho = 1100$ кг/м³, отримали значення $m_{50} = 1,22$ кг при підриванні заряду запобіжної ЕВР у каналі мортири у випадку прямого ініціювання.

Рівняння (2.10) дає похибку розрахунку не більше 20%, що достатньо для практики. Похибка пов'язана з тим, що при підриванні значний вплив на процес займання має явище позитивного та негативного каталізу. За значенням m_{50} можна оцінити значення граничного заряду $m_{гр.}$, тобто найбільшого заряду, при якому із заданою надійністю повинні бути відсутні займання.

При надійності $P = 0,975$ значення $m_{гр.} \approx 0,6 m_{50}$.

Отримали розрахункове значення $m_{гр.} = 0,732$ кг.

Емпіричні співвідношення для розрахунку працездатності ВР наведені нижче. Отримані співвідношення дозволяють оцінити основну характеристику працездатності запобіжних ВР на стендах та в практичних умовах: розширення бомби Трауцля, ΔV , см³.

Отримана емпірична залежність має такий вигляд:

$$\Delta V = 2,65 \cdot 10^{-2} \cdot Q^{1,25} \cdot \alpha^{0,55} \cdot \beta^{0,74}, \quad (2.12)$$

де $\alpha = v/Q$ – показник «газовості» ВР.

Отримали розрахункове значення $\Delta V = 301$ см³.

В Україні зараз в якості ВР IV класу найчастіше використовуються такі тротиловімісні, як амоніти марок ПЖВ – 20 та Т – 19. Аналіз основних запобіжних властивостей дослідної рецептури запобіжної ЕВР у порівнянні з тротиловімісними ВР IV класу наведено в табл. 2.12.

Таблиця 2.12

Основні розраховані запобіжні властивості деяких запобіжних ВР

Найменування запобіжних ВР	Основні розраховані запобіжні характеристики запобіжних ВР		
	m_{50} , кг	$m_{гр.}$, кг	ΔV , см ³
Т – 19	0,490	0,294	267
ПЖВ – 20	0,495	0,297	265
Запобіжна ЕВР	1,22	0,732	301

Розрахунок основних запобіжних властивостей дав можливість попередньо оцінити дослідну рецептуру запобіжної ЕВР перед проведенням експериментальних випробувань у МПС та ППС.

З даних табл. 2.12 видно, що за розрахованими основними запобіжними характеристикам запобіжна ЕВР переважає запобіжні амоніти марок ПЖВ – 20 та Т – 19. Значення m_{50} для запобіжної ЕВР майже у 2,5 рази перевищує значення m_{50} для тротиловмісних ЗВР.

Значення m_{50} для запобіжної ЕВР може бути меншим ніж розраховане якщо брати до уваги величину похибки та можливу неточність під час визначення теоретичних вибухових параметрів. Проте, незважаючи на цю неточність розрахунку, значення m_{50} та $m_{гр}$ для запобіжних ЕВР буде переважати аналогічні параметри для тротиловмісних ЗВР IV класу.

ВИСНОВКИ

У процесі дослідження в даному розділі обрано рецептури запобіжної ЕВР IV класу. Спочатку визначено, користуючись досвідом ДП «НВО «ПХЗ» із створення патронованих ЕВР II класу, склад емульсії, використаної при створенні базового складу запобіжної ЕВР. Емульсія складалася з ОФ, до складу якої входила аміачна селітра, натрієва селітра, вода та ГФ, що має у своєму складі суміш емульгатора і масла індустріального. Теплота вибуху обраної емульсії дорівнювала 2824 кДж/кг, КБ дорівнював +1,34 %.

Запобіжні властивості базової рецептури запобіжної ЕВР забезпечувались введенням до складу дослідної рецептури солі – інгібітору, що була отримана внаслідок іонообмінної реакції. При розрахунку рецептури запобіжної ЕВР використано два способи введення іонообмінних солей. Перший спосіб включав в себе введення до емульсійної основи ЕВР пари іонообмінних солей NaNO_3 та NH_4Cl , другий спосіб включав введення до емульсійної основи ЕВР пари іонообмінних солей NaNO_3 та NH_4ClO_4 з додаванням KCl . Провели термохімічні розрахунки двох рецептур. Після порівняння отриманих термохімічних

показників (теплота і температура вибуху, загальний обсяг газів, КБ) між двома рецептурами та з аналогічними термохімічними параметрами штатних тротиловмісних ВР, обрано рецептуру запобіжної ЕВР з NaNO_3 , що взаємодіє з NH_4Cl та утворює необхідну кількість полум'ягасника NaCl .

Під час досліджень встановили залежність теплоти вибуху запобіжної ЕВР від вмісту NaCl , залежність об'єму газоподібних продуктів вибуху від вмісту NaCl , залежність кисневого балансу від вмісту NaCl .

У ролі сенсibilізатора обрано мікросфери із скла, які не є вибуховим матеріалом та необхідні для збільшення чутливості ЕВР до ініціювання.

Розроблено методику оцінки тиску на межі «заряд запобіжної ЕВР» та «гірська порода». Згідно з цією методикою визначено для дослідної запобіжної ЕВР тиск в ударній хвилі при проходженні через різні гірські породи. Визначено ударну адіабату для запобіжної ЕВР. За показником тиск в ударній хвилі на межі ВР – ГП дослідна запобіжна ЕВР подібна до ЕВР марки ЕРА Р – 3. У свою чергу ЕВР марки ЕРА Р – 3 успішно використовується при проведенні вибухових робіт понад 10 років. Зважаючи на це, робимо висновок, що дослідна запобіжна ЕВР теж має достатній руйнівний вплив на гірські породи.

При підриванні в гірських породах зарядів ВР склад продуктів вибуху завжди відрізняється від складу продуктів, що утворюються під час вибуху в повітрі.

Питання охорони праці під час ведення підривних робіт у шахтах небезпечних за викидами газу, пилу та в умовах утворення шкідливих сполук під час вибуху є досить актуальним. Тому розглянули механізм утворення шкідливих газів у продуктах вибуху в масиві гірських порід для якісного вибору рецептури ВР для проведення підривних робіт у шахтах.

Встановлено, що однією з причин утворення додаткових газів є каталітичні властивості гірських порід. А також визначено: зі збільшенням температури продуктів детонації зростає швидкість хімічних реакцій, що веде до кількісної зміни складу утворених газів.

Виконані теоретичні дослідження в даному розділі дають можливість сформулювати такий пункт наукової новизни дисертації: *«Уперше встановлено для запобіжних емульсійних вибухових речовин IV класу ударну адіабату та з використанням графічного методу визначено тиск на межі вибухової речовини з гірською породою, при чому в точці перетину ударної адіабати ЕВР з ударною адіабатою кам'яного вугілля величина тиску відповідає 95-97% тиску в точці Жуге даної запобіжної ЕВР».*

Зробили висновок, що застосування запобіжних ЕВР у підземних умовах обмежує утворення додаткових обсягів отруйних газів, тому що менша кількість продуктів вибуху в каталітичних реакціях з породою буде виробляти відповідно і меншу кількість додаткових газів.

Після визначення вибухових властивостей виконано розрахунок основних запобіжних властивостей (маса заряду ВР, при якій в умовах підривання спостерігається 50% займання, працездатність запобіжної ЕВР), що дало можливість попередньо оцінити дослідну рецептуру запобіжної ЕВР перед проведенням експериментальних випробувань в МПС та ППС. Розраховані основні запобіжні властивості запобіжних ЕВР кращі ніж аналогічні властивості тротиловмісних ВР.

За результатами досліджень у даному розділі опубліковано статті [72, 90].

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАПОБІЖНИХ ЕМУЛЬСІЙНИХ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

3.1 Компонентний склад та технології виготовлення запобіжних емульсійних вибухових речовин

Після вибору рецептури запобіжної ЕВР розпочали розробку технології виготовлення патронованих запобіжних ЕВР. Основою запобіжних ЕВР є емульсія. Тому спочатку провели приготування складових частин емульсії: ГФ і ОФ. При приготуванні ГФ у лабораторних умовах використовували масло індустріальне МНИ 15 та емульгатор Lubrizol різних марок, попередньо змішуючи в співвідношенні 50:50 та нагріваючи до температури 40 °С. Для виготовлення ГФ використовували сировину з відповідними характеристиками, табл. 3.1 і табл. 3.2.

Таблиця 3.1

Фізико-хімічні параметри індустріального масла

Найменування показника	Характеристики
Кінематична в'язкість при 40 °С, Па·с	28-30
Густина при 20 °С, кг/м ³ , не більше	880
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С, не нижче	200

Таблиця 3.2

Фізико-хімічні параметри емульгатора

Найменування показника	Характеристики
Вміст масла, %, не більше	60,0
Вміст емульгатора, %, не менше	40,0
Густина при t = 15 °С, кг/м ³	900 – 950
Кінематична в'язкість при t = 100 °С, Па·с	Не більше 500

Токсичність ГФ обумовлена токсичністю компонентів, що входять до її рецептури. За ступенем шкідливої дії на організм людини ГФ відноситься до 4-го класу небезпеки - речовина малотоксична [38].

Для визначення динамічної в'язкості використовували віскозиметр Пінкевича (ВПЖ-2) та віскозиметр RV DV II фірми Брукфільд (7 шпіндель, 20 об/хв.). Підготування та послідовність проведення випробувань здійснювалась згідно з інструкцією щодо роботи з даним пристроєм. Дослідження проводили згідно з методикою [107]. За кінцевий результат вимірювань в'язкості ГФ прийняли 20 Па·с. При приготуванні ОФ у лабораторних умовах використовували суміш натрієвої селітри, аміачної селітри та води. Дані компоненти після завантаження в ємність для приготування нагрівали до температури 90 °С та перемішували до повного розчинення селітри. У табл. 3.3 наведено склад ОФ та деякі параметри, які замірялися під час приготування.

Таблиця 3.3

Характеристики ОФ

Найменування Показників	Характеристики
Вміст NH_4NO_3 , %	68
Вміст NaNO_3 , %	17
Вміст H_2O , %	15
Водневий показник рН	3,5
Густина, ρ , кг/м^3	1450
Температура кристалізації, $t_{\text{кр.}}$, °С	60

Визначення температури кристалізації полягало в спостереганні за зміною температури проби ОФ в часі та встановленні температури, при якій кристалізується основна маса попередньо розчиненого продукту. За результат випробувань прийняли середнє арифметичне двох паралельних визначень: 60 °С [108]. Створення ОФ з такою температурою кристалізації технологічно зручно виконати для подальшого виготовлення ОФ у промислових умовах. Визначення

густини ОФ провели згідно з методикою [109] при температурі 80 ± 5 °С. Для визначення водневого показника використовували прилад рН-метр фірми «Mettler toledo». Значення густини ОФ та водного показника наведено в табл. 3.3.

За ступенем небезпеки при виготовленні ОФ згідно з ГОСТ 19433, відноситься до класу 5, підкласу 5.1, категорії 1, групи 3.

Після вибору рецептури емульсії з використанням методики розрахунку термодинамічних характеристик ВР у лабораторних умовах провели відпрацювання технології виготовлення емульсії як основи для отримання патронованих запобіжних ЕВР. Емульсія, яка використовується для приготування запобіжних ЕВР повинна забезпечувати твердообразність та достатнє вмішування скляних мікросфер. Тому в'язкість повинна дорівнювати близько 100 Па·с. Більш детальний підбір цього значення буде встановлено під час експериментальних досліджень.

Згідно з даними таблиці 2.1 співвідношення компонентів обраної рецептури емульсії таке : ГФ дорівнює 6% , ОФ дорівнює 94%. Емульсію для патронованих запобіжних ЕВР отримували шляхом диспергування ОФ в ГФ. Змішування цих двох компонентів емульсії відбувалося в спеціальній нержавіючій ємності з допомогою міксера «Eurostar». В залежності від кількості обертів змішувача, часу змішування, температури змінювалася в'язкість емульсії, густина емульсії під час зміни кількості обертів та часу змішування змінювалася несуттєво.

В'язкість є одним з параметрів, що використовується при оцінюванні стабільності ЕВР. Тому, проводячи тестування в'язкості, досліджували та визначали реологічні властивості емульсії. Для визначення в'язкості емульсії використовували ротаційний віскозиметр [110].

Згідно з даними [111, 112] в'язкість рідини зменшується із зростанням температури. Проведено дослідження щодо визначення технологічних параметрів приготування емульсій: вплив на значення в'язкості, швидкості та часу перемішування (рис. 3.1), температури (рис. 3.2).

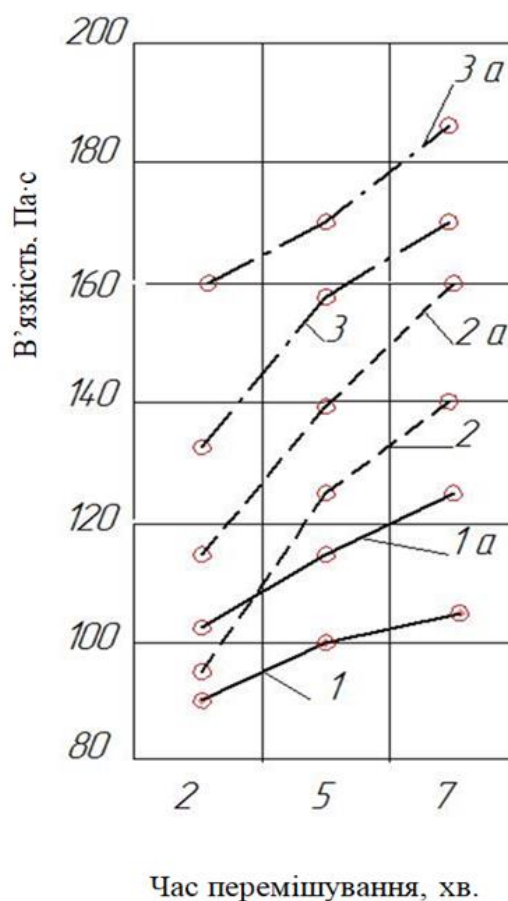


Рис. 3.1 Залежність зміни в'язкості емульсії від часу та швидкості перемішування: 800 об/хв: 1 –70 °С, 1 а –20 °С;
 1000 об/хв: 2 –70 °С, 2 а – 20 °С;
 1200 об/хв: 3 –70 °С, 3 а – 20 °С.

Зважаючи на отримані дані на рис. 3.1, видно, що значення в'язкості емульсії зростає при збільшенні кількості обертів змішувача.

Оптимальним режимом змішування для приготування емульсії був обраний режим при швидкості обертів мішалки 800 об/хв, тому що він забезпечував необхідну для подальшого приготування запобіжної ЕВР в'язкість емульсії, яка повинна дорівнювати близько 100 Па с.

На рис. 3.2 зображено залежність впливу в'язкості емульсії від її температури.

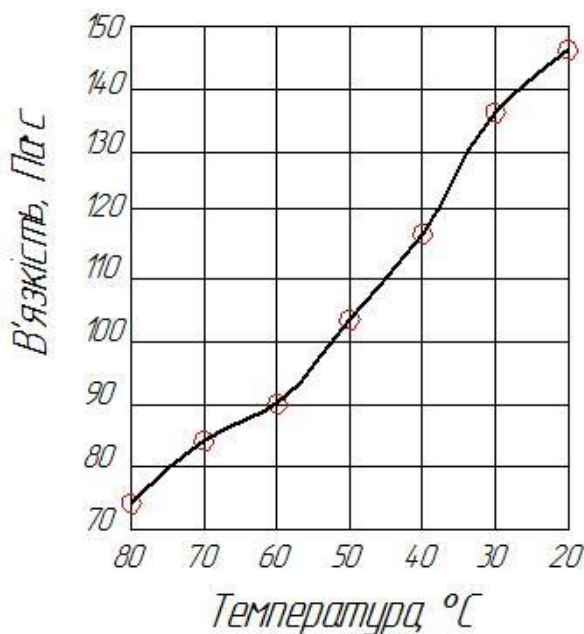


Рис. 3.2 Залежність в'язкості емульсії від її температури при швидкості перемішування 800 об/хв

З огляду на отримані дані на рис. 3.2, видно, що значення в'язкості емульсії зростає також при збільшенні часу перемішування. Температура емульсії під час приготування повинна дорівнювати 70 °C, а під час приготування запобіжної ЕВР температура емульсії має бути не меншою 50 °C для забезпечення зручності вмішування скляних мікросфер.

На рис. 3.1 видно, що при збільшенні швидкості перемішування (до 1200 об/хв), часу перемішування, а також при зниженні (рис. 3.2) температури в'язкість емульсії зростає майже вдвічі.

Використовуючи отриману залежність зміни в'язкості емульсії від часу та швидкості перемішування і закономірність зміни в'язкості емульсії зі зменшенням температури, провели виготовлення емульсії для патронування запобіжних ЕВР при таких технологічних параметрах: швидкість перемішування – 800 об/хв, час перемішування – 5 хвилин, температура емульсії під час приготування 70 °C.

Емульсія, отримана в лабораторних умовах, мала вигляд в'язкої рідини жовтого кольору, рис 3.3, характеристики емульсії наведено в табл. 3.5.



Рис. 3.3 Зовнішній вигляд емульсії, виготовленої в лабораторних умовах

Таблиця 3.4

Характеристики емульсії

Найменування показників	Результати випробувань при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	Результати випробувань при $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$
Густина, ρ , кг/м^3	1390	1370
В'язкість, μ , $\text{Па}\cdot\text{с}$	140	90
Водневий показник, pH	4,2	4,1

Для прогнозування стабільності емульсії при зберіганні провели дослідження згідно з методикою оцінювання стабільності при температурному циклуванні ВР [113]. Зразки емульсії заморожували до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ та витримували при цій температурі протягом 24 годин; потім після заморожування цей зразок протягом наступних 24 годин витримували при температурі $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ці термічні впливи вважали за один цикл. Зразки емульсії витримали 8 циклів термічних впливів. Емульсія витримала термічне циклування, якщо її зразки не мають тріщин.

Вигляд зразків емульсії після термічного циклування зображено на рис. 3.4.



Рис. 3.4 Вигляд зразків емульсії після термічного циклування (8 циклів)

Зі зразками, зображеними на рис. 3.4, після 8 циклів термічних перепадів змін не відбулося, тріщини не виявлено. За результатами випробувань дослідна емульсія характеризується високою стабільністю.

Для визначення розмірів крапель емульсії був використаний мікроскоп «Leica DMILM».

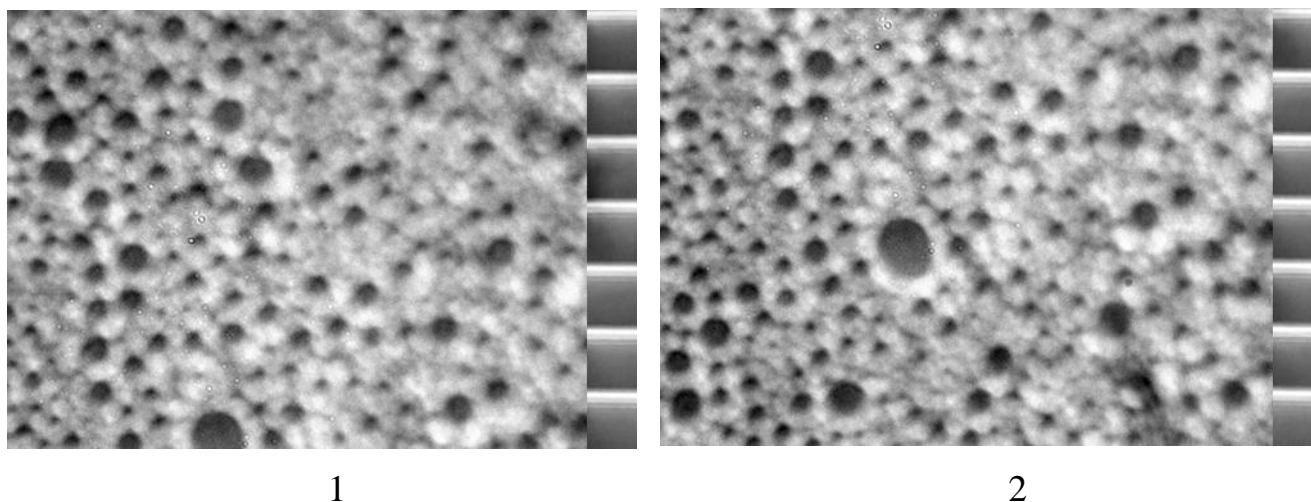


Рис. 3.5 Дослідна емульсія початкова (1) та після 8 циклів температурного циклування при -20°C та $+40^{\circ}\text{C}$ (2). Одна поділлка лінійки – $5 \cdot 10^{-6}$ м.

Після циклування мікроструктура емульсії не мала дефектів (рис. 3.5), мінімальний розмір крапель майже не змінився.

Термодинамічні характеристики емульсії визначали на установці ДТА фірми «Linseis» [113]. Результати термічного аналізу наведено на рис. 3.6.

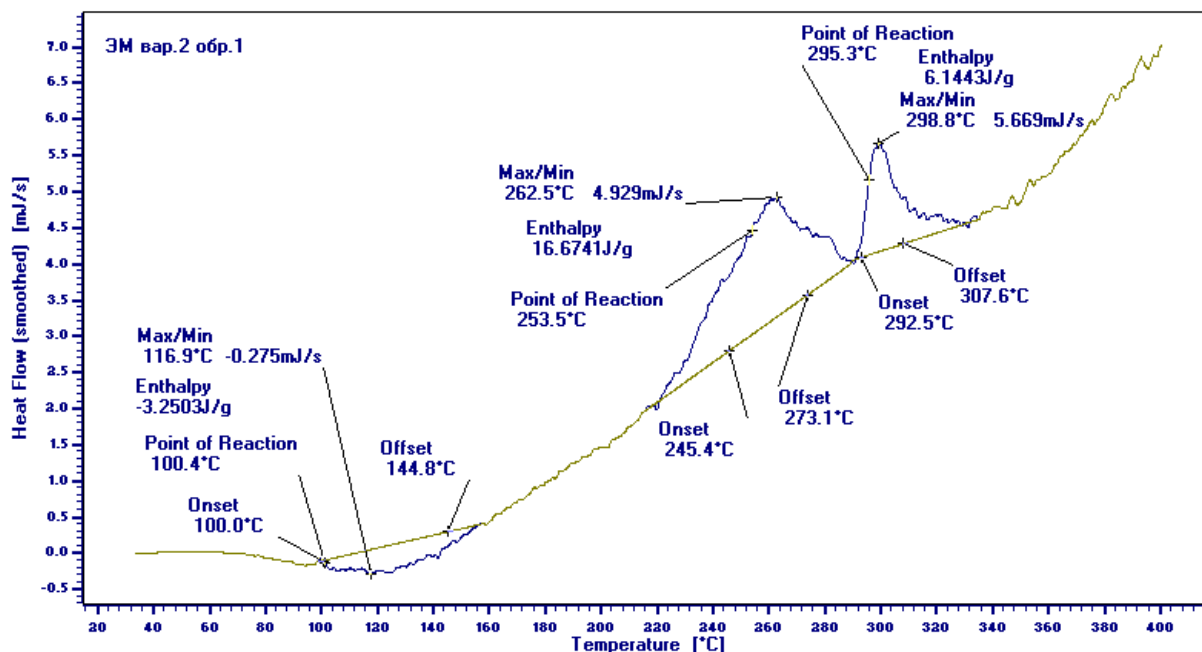


Рис. 3.6 ДТА характеристика емульсії для патронованих запобіжних ЕВР

На рис. 3.6 видно, що криві ДТА мають три піки. Перший відповідає поглинанню енергії – відбуваються ендотермічні ефекти, обумовлені видаленням води та ледких органічних сполук, та має невелику площу. Другий та третій піки – піки розкладання аміачної та натрієвої селітр, супроводжуються виділенням енергії – відбуваються екзотермічні ефекти. Ці два піки розтягнуті та асиметричні, що свідчить про повільні, поступові процеси.

Параметри термічних перетворень дослідних зразків емульсії наведено в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Параметри термічних перетворень дослідних зразків емульсії

Параметри	Пік 1	Пік 2	Пік 3
Початок перетворення, °C	100,0	245,4	292,5
Мах, °C	116,9	262,5	298,8
Точка реакції, °C	100,4	253,5	295,3
Кінець перетворення, °C	144,8	273,1	307,6

З даних аналізу видно, що емульсія є термоактивною речовиною приблизно в діапазоні від 40 до 310 °С.

Емульсія не є ВР, не має вибухових властивостей, але, як відомо [38], на стадіях виготовлення та зберігання встановлені деякі причини, які можуть призвести до несанкціонованого вибуху. Наприклад, однією з причин вибуху може бути хімічна несумісність компонентів. Тому виготовлення емульсії необхідно проводити окремо від приміщень, де зберігається сенсibilізатор.

За ступенем шкідливого впливу на організм людини емульсія відноситься до 3-го класу небезпеки (речовина помірно небезпечна).

3.2 Розробка технології виготовлення патронованих запобіжних емульсійних вибухових речовин

Виготовлення запобіжної ЕВР відбувалося в лабораторних умовах. Дозування компонентів проходило у відсотковому співвідношенні згідно з табл. 2.2 (рецептура 1) в порядку наведеному нижче.

До готової емульсії встановленої маси, зображеної на рис. 3.3, додали наважку аміачної селітри, попередньо перемішували з допомогою міксера «Eurostar» зі швидкістю 100 об/хв протягом 5 хвилин при температурі 70°C. Аміачна селітра за фізико-хімічними показниками повинна відповідати вимогам ГОСТ 2 – 2013.

Додали наважку амонію хлористого, попередньо перемішували з допомогою міксера «Eurostar» зі швидкістю 50 об/хв на протязі 10 хвилин при температурі 60 °С. Амоній хлористий по фізико-хімічним показникам повинен відповідати вимогам ГОСТ 2210 – 73.

Додали скляні мікросфери, дозування мікросфер здійснювалося порційно, поступово вмішуючи мікросфери в емульсійну масу при температурі не менше 50 °С, не допускаючи утворення пилу. Для визначення розмірів мікросфер використовувався мікроскоп Leica DMILM (рис. 3.7).

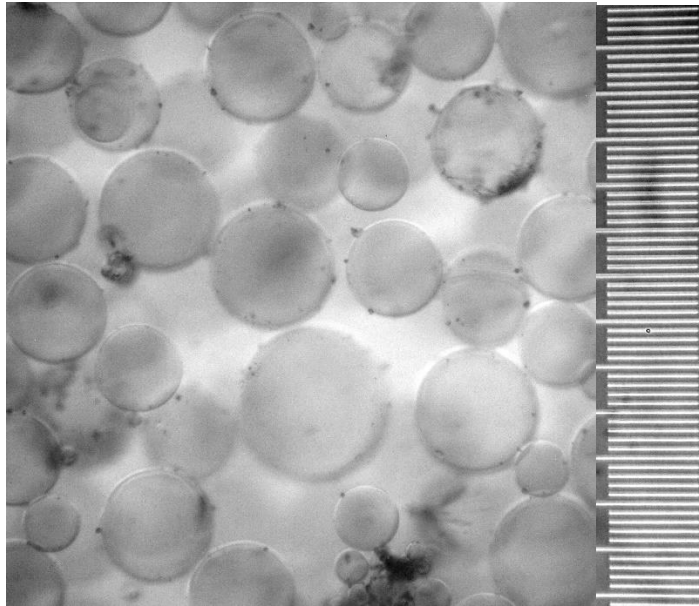


Рис. 3.7. Скляні мікросфери. Одна поділлка лінійки – $10 \cdot 10^{-6}$ м.

Розмір скляних мікросфер дорівнює 30 – 100 мкм. Насипна густина дорівнювала згідно з паспортом на скляну мікросферу 100 – 140 кг/м³.

Після того, як дозували в гарячу емульсію селітру аміачну, амоній хлористий та скляні мікросфери, попередньо перемішавши ці компоненти, провели кінцеве перемішування.

Кінцеве перемішування відбувалось у змішувачі СПУ – 2 при швидкості 50 об/хв протягом 5 хвилин. Згідно з попереднім досвідом вибору технологічних параметрів марки ЕРА [38], перемішування маси ЕВР проводили різними типами мішалок: якірної, планетарної, лопастної. Під час перемішування маси ЕВР з допомогою лопастної та якірної мішалки маса ВР змішується лише в центрі ємності, а по периферії утворюється застійна зона. Більш рівномірне перемішування маси ЕВР відбувається з допомогою планетарної мішалки, яка встановлена в змішувачі СПУ – 2.

Після проведення кінцевого перемішування провели експериментальні дослідження технологічних параметрів запобіжних ЕВР, що безпосередньо впливають на детонаційні характеристики запобіжної ЕВР.

Експериментальними дослідженнями встановлено залежність зміни густини і в'язкості запобіжної ЕВР від кількості скляних мікросфер при температурі 50 °С (рис. 3.8, рис. 3.9).

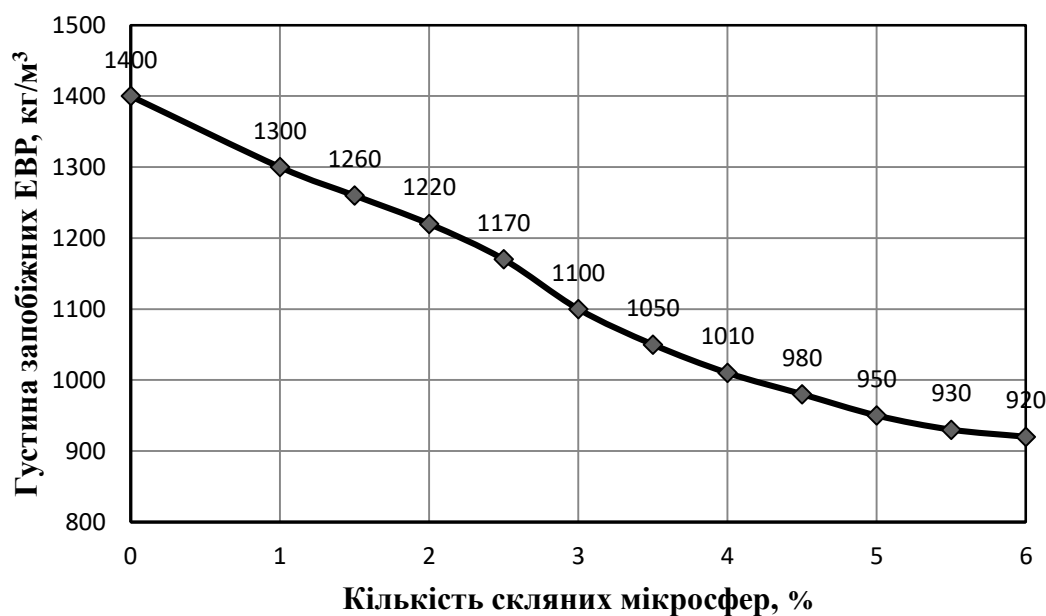


Рис. 3.8 Зміна густини запобіжних ЕВР від кількості скляних мікросфер при температурі 50 °С

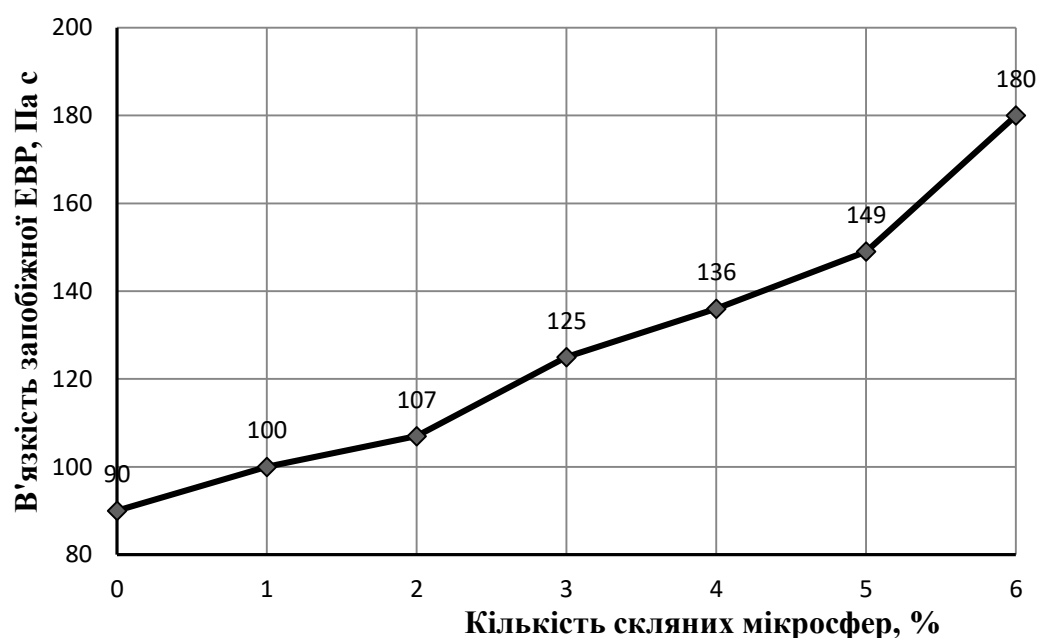


Рис. 3.9 Зміна в'язкості запобіжної ЕВР від кількості скляних мікросфер при температурі 50 °С

Згідно з даними рис. 3.8 та рис. 3.9 значення густини та в'язкості запобіжних ЕВР збільшується пропорційно збільшенню кількості скляних мікросфер.

Густина дослідної запобіжної ЕВР згідно зі світовим досвідом виготовлення запобіжних ЕВР повинна знаходитися в межі значень: 1100-1150 кг/м³ [33]. На рис. 3.8 видно, що з додаванням мікросфери в кількості від 1 до 3 % густина запобіжної ЕВР зменшується від 1300 до 1100 кг/м³, після додавання мікросфери в кількості від 3,5 % до 4,5 % густина зменшується від 1050 до 980 кг/м³, а вже при кількості мікросфер від 4,5 до 6 % значення густини змінюється мінімально. Подібна ситуація відбувається, як видно на рис. 3.9, і зі зміною в'язкості при додаванні мікросфер в кількості від 1 до 6%. На підставі експериментальних досліджень та, враховуючи те, що скляні мікросфери є досить дорогою сировиною і кількість їх в рецептурі значно впливає на формування ціни запобіжної ЕВР встановили кількість мікросфер, необхідних для введення до складу запобіжної ЕВР, і це дорівнює 3%.

Після змішування всіх компонентів готова маса дослідної запобіжної ЕВР зображена на рис. 3.10.



Рис. 3.10 Зовнішній вигляд маси дослідної запобіжної ЕВР

З допомогою мікроскопа «Leica DMILM», попередньо розчинивши зразок запобіжної ЕВР у нефрасі, провели визначення ступеня деформації скляних мікросфер після змішування в СПУ – 2 (рис. 3.11).

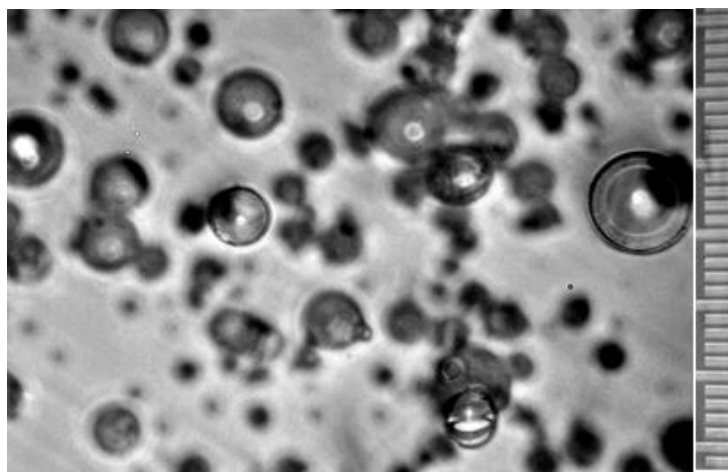


Рис. 3.11 Скляні мікросфери після змішування в СПУ – 2. Одна поділка лінійки – 10 мкм

Одним з головних чинників при виборі змішувача СПУ – 2 було те, що під час змішування мікросфер в емульсію зберігається структура скляних мікросфер.

На рис. 3.11 видно, що мікросфери в процесі виготовлення запобіжної ЕВР цілісні. Рівномірність розподілу мікросфер під мікроскопом визначити було проблематично. З отриманої маси провели патрунування запобіжної ЕВР в оболонку (рис. 3.12). В якості оболонки використовували полімерну плівку, яка є безпечна при взаємодії з ЕВР (клас небезпеки 4) та застосовувалась при використанні патрунованих ЕВР марки «ЕРА» при підричних роботах у шахтах.



Рис. 3.12 Зразки патрунованих запобіжних експериментальних ЕВР

Термохімічні розрахунки запобіжних ВР з урахуванням полімерної оболонки провели в програмі «Lethal force», результати наведено в таблиці 3.7.

З даних табл. 3.7 видно: КБ дорівнює – 0,56 % та є негативним, продукти розкладання не містять у своєму складі отруйних окислів азоту.

Таблиця 3.6

Термохімічні характеристики запобіжних ВР з урахуванням полімерної оболонки

Розрахункові показники	Значення
Теплота вибуху, кДж/кг	2302
Температура вибуху, град. К	2049
Питомий обсяг газу, л / кг	919,2
КБ,%	-0,56
Продукти розкладання	-
CO ₂ , %	8,03
H ₂ O, %	52,6
N ₂ , %	26,112
NaCl, %	8,74
HCl, %	0,06
KCl, %	-
CO, %	4,1
NO _x , %	-

Технологічні характеристики дослідних запобіжних патронуваніх ЕВР у порівнянні із закордонними аналогами запобіжних ЕВР IV класу наведено в табл. 3.8.

Зразки запобіжної ЕВР досліджувались з метою визначення фізико – хімічних властивостей, вибухових властивостей, запобіжних властивостей.

Таблиця 3.7

Технологічні характеристики патронів запобіжних ЕВР

ВР	Діаметр патрона, мм	Маса патрона, кг	Густина патрона, кг/м ³	В'язкість патрованої ЕВР, Па·с
Пореміт ПП-IV-I (Pl)	36	0,3	1100–1200	80
Емулініт РМ (Ru)	32	0,3	1150–1210	100
Дослідна запобіжна ЕВР (Ua)	36	0,3	1100–1150	120

Як видно з даних табл. 3.8, патрони дослідної запобіжної ЕВР виготовлені з характеристиками близькими до характеристик закордонних аналогів запобіжних ЕВР (пореміт ПП-IV-I, емулініт РМ), які вже досить довгий час використовуються у виробничих умовах шахт, що небезпечні за викидами газу та пилу й мають позитивні відгуки при застосуванні.

При розробці рецептури та створенні дослідних зразків запобіжних ЕВР необхідно після кожної технологічної операції визначити хімічну та фізичну стабільність, безпечність при виготовленні та в процесі поводження з цими ВР.

Аналіз фізико-хімічних властивостей зразків запобіжних ЕВР спрямовано на вирішення таких задач, як:

- визначення чутливості зразків запобіжних ЕВР до механічної дії (до удару та тертя);
- визначення чутливості зразків запобіжних ЕВР до детонаційного імпульсу;
- визначення хімічної стабільності зразків запобіжних ЕВР;
- проведення диференціального термічного аналізу зразків запобіжних ЕВР.

Для проведення оцінки основних термодинамічних параметрів вибухового перетворення використовуються такі показники: теплота вибуху, температура, швидкість детонації, об'єм газоподібних продуктів, тиск продуктів вибуху.

Теплоту вибуху, температуру, об'єм газоподібних продуктів визначають розрахунковим способом згідно з реакцією вибухового перетворення. Це дозволяє знизити обсяг експериментальних досліджень.

Для визначення параметрів швидкості детонації та тиску продуктів вибуху дослідних зразків запобіжних ЕВР використання розрахункових методів є недостатнім. Тому для отримання достовірних характеристик, що описують процес детонації, необхідне застосування експериментальних методів досліджень.

На швидкість детонації ЕВР впливає густина та фізико-хімічна структура емульсійної матриці.

Середній розмір часток для емульсії, що використовуються при створенні запобіжних ЕВР, складає $1-10 \cdot 10^{-6}$ м. Зі зменшенням розміру часток збільшується поверхня міжфазної взаємодії між окислювальною та горючою фазами емульсії, що також сприяє стійкому та стабільному утворенню структури емульсії протягом тривалого часу. У випадку порушення міжфазної стабільності вибухові властивості ЕВР погіршуються до перетворення її в речовину, не здатну до сприйняття детонаційного імпульсу.

Дослідженнями [114] міжфазної молекулярної стабільності емульсії ЕВР доведено, що технологія її виготовлення на основі емульгаторів дозволяє отримувати дрібнодисперсну окислювальну фазу у безперервному вуглеводневому середовищі з розміром крапель насиченого розчину окислювальної фази $\sim 2,5 \cdot 10^{-6}$ м, що має час зберігання більше шести місяців. Це дозволяє розглядати структуру емульсії дослідних зразків запобіжних ЕВР як стійку систему, яка забезпечує постійні вибухові характеристики на заданому рівні впродовж зазначеного терміну її стабільності. Також на вибухові властивості запобіжних ЕВР впливає присутність у складі інгібіторів. Зростання кількості інгібітору призведе до погіршення детонаційних властивостей. Тому потрібно

витримувати баланс між наданням запобіжних властивостей ЕВР та збереженням вибухових властивостей, достатніх для руйнування гірських порід.

Результати експериментальних випробувань вибухових та запобіжних властивостей згідно з розробленими методиками, повинні відповідати відомим аналогам ЗВР IV класу.

Діапазон густини запобіжних ЕВР, сенсibiliзованої скляними мікросферами, знаходиться в досить вузькому інтервалі значень, у межах якого забезпечувалися задані властивості ВР. Порушення фізичної стабільності, внаслідок якої густина запобіжних ЕВР змінюється і виходить за проміжок критичних значень, може призвести до погіршення або аж до повної втрати вибухових властивостей ЕВР.

Велике значення для вирішення практичних питань має такий параметр як працездатність ВР, способи визначення якої є, наприклад, в оглядах [52, 54]. У роботі [115] використано метод Трауця (розширення в свинцевій бомбі)-найбільш простий метод визначення відносної працездатності, що ґрунтується на утворенні воронки вибуху.

Отриману залежність у роботі [115] можливо рекомендувати для розрахунку відносної працездатності ЕВР.

Аналіз вибухових властивостей зразків запобіжних ЕВР спрямовано на вирішення таких задач, як:

- визначення швидкості детонації зразків запобіжних ЕВР;
- визначення здатності зразків запобіжних ЕВР до передачі детонації;
- визначення критичного діаметра зразків запобіжних ЕВР;
- визначення бризантності зразків запобіжних ЕВР;
- визначення працездатності зразків запобіжних ЕВР.

При проведенні експериментальних досліджень з визначення фізико-хімічних, вибухових властивостей дослідних зразків патронуванних запобіжних ЕВР використовувались методики, розроблені для визначення фізико – хімічних та вибухових властивостей ЕВР.

Здатність до вибухового перетворення ВР, які розробляються і досліджуються в цій роботі, визначається експериментально за допомогою відомих стандартних методик, які передбачають використання вітчизняних або закордонних приладів і апаратури.

Застосування єдиних методик випробувань вибухових матеріалів на чутливість до зовнішніх впливів (температури, тиску) і визначення їх фізичних, хімічних і вибухових характеристик обумовлено необхідністю порівняння отриманих результатів, можливістю їх контролю, поширення та інтерпретації отриманих даних для аналогічних матеріалів, умов випробувань, проведення технологічних процесів і т.д.

Надання запобіжних властивостей дослідним зразкам ЕВР без погіршення вибухових властивостей є одним з пріоритетних завдань досліджень.

Аналіз запобіжних властивостей зразків запобіжних ЕВР спрямовано на вирішення таких задач, як:

- визначення підпалювання дослідних зразків запобіжних ЕВР;
- визначення запобіжних властивостей дослідних зразків при підриванні їх у метаноповітряній та пилоповітряній суміші.

При проведенні експериментальних досліджень з визначення запобіжних властивостей дослідних зразків патронування запобіжних ЕВР використовувалась методика з визначення підпалювання ЗВР, розроблена на ДП «НВО «ПХЗ».

Для більшості інженерних розрахунків приймається вірогідність 0,95.

Коефіцієнт Стюдента ($K_{ст} = 1,96$) знаходять з таблиць. Допустиме відхилення (q) рекомендується для всіх дослідів вибирати в межах 5-7%. Коефіцієнт варіації W (%) визначають за формулою

$$W = [S / \chi_{ср}] \cdot 100, \quad (3.1)$$

де S – середнє квадратичне відхилення (стандартне відхилення);
 $\chi_{ср}$ – середнє значення з n визначень, $\chi_{ср} = (k_1 + k_2 + k_3 + \dots + k_n) / n$.

Використовуючи теорію ймовірностей, кількість випробувань N (або випробуваних зразків) визначають за формулою

$$N = K_{ст}^2 (W / q)^2 \quad (3.2)$$

Збіжність експериментальних даних з теоретичними розрахунками склала 90,1%.

3.3 Визначення фізико-хімічних властивостей зразків патронованих запобіжних емульсійних вибухових речовин

У технології виготовлення запобіжної ЕВР використовувалась вода та натрій хлористий. Зі збільшенням вмісту води та натрію хлористого зменшується теплота вибуху, як видно із термохімічних розрахунків при виборі рецептури. Це у свою чергу призводить до зниження чутливості до детонаційного імпульсу та механічних впливів. Якщо зниження чутливості до механічних впливів на заряд ВР позитивно впливає на безпеку при застосуванні, то при недостатній величині ініціюючого імпульсу, реакції вибухового перетворення ЕВР з великим вмістом полум'ягасника можуть не досягти стаціонарного режиму детонації до переходу її в дефлаграційний режим. Через те, що специфіка використання запобіжних ЕВР полягає у використанні їх у шахтах небезпечних за викидами газу та пилу, тому протікання дефлаграційних процесів (вигорання) не допустиме. Забезпечення чутливості запобіжної ЕВР до детонаційного імпульсу важливе, але ускладнене присутністю в рецептурі речовин, що призначені для зниження детонаційних властивостей. Дослідження чутливості запобіжної ЕВР до детонаційного імпульсу проводилися з метою визначення величини ініціюючого імпульсу необхідного для збудження стійкої детонації в зразках запобіжної ЕВР.

Випробування проводились згідно з методикою [116], розробленою ДП «НВО «ПХЗ». Методика встановлює метод випробування з визначення чутливості ВР до ударної дії вибуху. Метод полягає у визначенні ініціюючого імпульсу, при якому відбувається збудження зразка ВР, що випробовується.

На рівній поверхні ґрунту майданчика випробування встановлюють сталеве кільце висотою 50 мм з внутрішнім діаметром 100 мм та товщиною стінок 3,5 мм. Зверху на кільце встановлюють сталеву контрольну пластину товщиною 1 мм ,на

яку у вертикальному положенні встановлюють наповнену ВР картонну трубку діаметром 32 мм та висотою 200 мм. Густина зразка ЕВР складає 1050–1150 кг/м³.

У відкритий торець наповненої ВР картонної трубки у верхню частину ВР по центру встановлюють капсуль-детонатор (електродетонатор) на глибину, що дорівнює його довжині.

Випробування проводять три рази, якщо тільки до цього не відбудеться детонація зразка.

Результати випробування оцінюють, виходячи з характеру руйнування або деформації контрольної пластини .

Схема випробування зображена на рис. 3.13 [30].

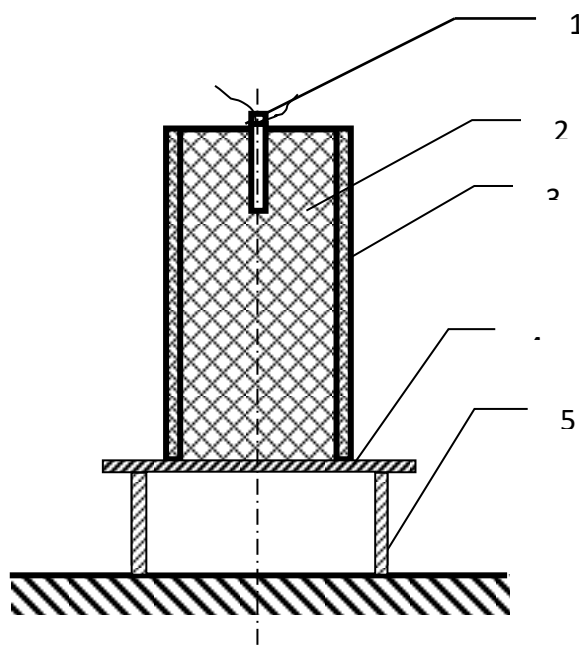


Рис. 3.13 Випробування чутливості ЕВР до детонаційного імпульсу:

1 – електродетонатор; 2 – дослідна ВР; 3 – картонна трубка; 4 – сталеві пластини; 5 – сталеве кільце.

Результат випробування розглядається як «позитивний», та вважається , що в дослідній ВР була ініційована детонація, якщо під час випробування контрольна сталеві пластини розірвана або пробита.

Тріщини на контрольній пластині не свідчать про чутливість дослідної ВР до дії капсуль-детонатора.

Інший результат розглядається як «негативний», та дослідна ВР вважається нечутливою до дії капсуль-детонатора.

Результати дослідження чутливості дослідних зразків запобіжних ЕВР до детонаційного імпульсу наведені в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8

Результати дослідження чутливості дослідних зразків запобіжних ЕВР до детонаційного імпульсу

Найменування засобу ініціювання	Результат ініціювання
ЕД №8 ГОСТ 9089	Позитивний
ЕДКЗ-ОП за ГОСТ 21806-76	Позитивний
Лазерне ініціювання	Позитивний

При «позитивному» результаті встановлено, що в дослідних зразках ВР була ініційована детонація, під час випробування контрольна сталева пластина розірвана.

Для виконання умов у точці Чепмена-Жуге при наявності енергетичних втрат у зоні хімічної реакції необхідно, щоб швидкість втрат і швидкість тепловиділення в ході реакції знаходилися в стані рівноваги [117, 118].

Встановлено, що для ініціювання зарядів запобіжної ЕВР із вмістом хлористого натрію не більше 8% можливе використання ЕД №8 за ГОСТ 9089, ЕДКЗ-ОП за ГОСТ 21806-76 .

Виходячи з того, що в умовах шахт небезпечних з газу і пилу, як правило, використовуються електродетонатори ЕДКЗ-ОП, дослідна запобіжна ЕВР має достатню чутливість для безвідмовної роботи в заданих промислових умовах .

Також зразки запобіжних ЕВР чутливі до лазерного ініціювання первинних ВР, що характеризуються високою світлочутливістю, потужністю, відносною безпекою в застосуванні і чутливістю до теплових і різних механічних впливів. Ця технологія в Україні доки перебуває на стадії розробки, але є досить перспективним напрямом [119-122].

Випробування з визначення чутливості ЕВР до удару, тертя проводилися з метою визначення граничного порогу чутливості, який є показником для

визначення рівня безпеки при зберіганні, транспортуванні та застосуванні запобіжних ЕВР.

Дослідження виконувалися відповідно до методик [123, 124], розроблених ДП «НВО «ПХЗ». Випробування проводилися з дослідними зразками запобіжних ЕВР, густина в патронах складала $1050 \div 1150 \text{ кг/м}^3$. Визначення чутливості дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин до удару виконувались згідно з методикою [123], яка встановлює способи визначення чутливості ЕВР до удару. Метод визначення чутливості ЕВР до удару, наведений в методиці [123], подібний до методу, наведеного в Національному стандарті України ДСТУ EN 1631-4 «Вибухові речовини для цивільного застосування. Бризантні вибухові речовини. Частина 4. Визначення чутливості до удару». Схема дослідження зображена на рис. 3.14-3.15 [30].

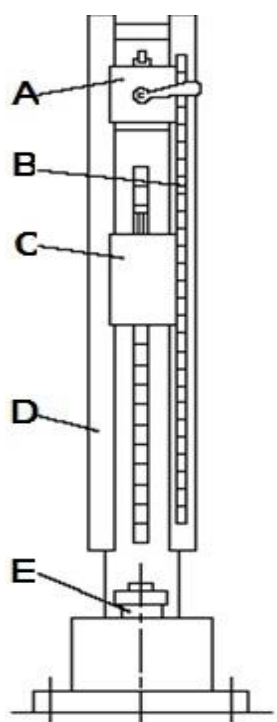


Рис. 3.14 Схема копра: А – захоплюючий і скидаючий пристрій; В – градуйована шкала; С – падаючий вантаж; D – направляюча колона; Е – наковальня.

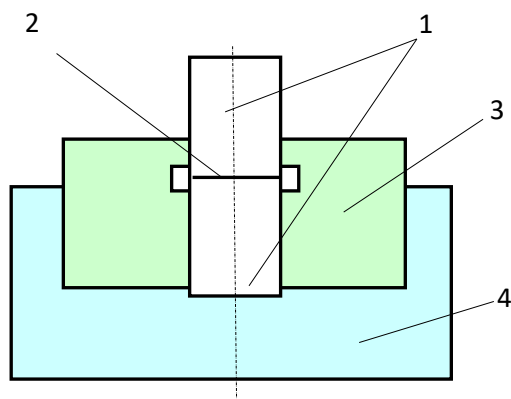


Рис. 3.15 Схема ударного пристрою із зразком ВР [30]: 1 – ролики; 2 – зразок; 3 – втулка; 4 – піддон.

Методика встановлює порядок визначення чутливості ВР до удару вантажем (далі по тексті до удару), що падає, на копрі БАМ.

Методика заснована на визначенні нижньої межі чутливості ВР до удару, який встановлюється при скиданні вантажу масою 1 кг, 5 кг або 10 кг із зазначеної висоти на наважку речовини об'ємом 40 мм^3 .

При проведенні випробувань визначають величину граничної енергії удару в Дж, яка і характеризує чутливість речовини до удару.

Випробування речовини проводять в такому порядку:

а) обирають енергію удару для проведення першого випробування.

Перше випробування проводять при передбачуваній граничній енергії удару або при енергії удару 10 Дж. Енергія удару при випробуванні створюється вантажем, що падає із заданої висоти.

Для створення різної енергії удару використовують вантажі масою 1; 5; 10 кг. Висота падіння вантажу встановлюється по лінійці, закріпленій на копрі.

Використовують:

- вантаж масою 1 кг – при висотах падіння 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 м;
- вантаж масою 5 кг – при висотах падіння 0,15; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 м;
- вантаж масою 10 кг – при висотах падіння 0,35; 0,4; 0,5 м.

Для проведення випробувань підбирають масу і висоту падіння вантажу, необхідні для створення вибраної енергії удару.

Вантаж встановлюють на відповідній висоті падіння.

б) в ударний пристрій поміщають навішування випробовуваної речовини об'ємом 40 мм³ (зразок). Ударний пристрій із зразком встановлюють на копер.

При випробуванні ВР зразок поміщають в ударний пристрій.

Зразок гелевидної і пастоподібної речовини виштовхують з циліндричної мірної трубки пластмасовим або дерев'яним стержнем, що має діаметр робочої частини 3,5 мм.

в) проводять випробування зразка.

Випробування зразка проводять у такому порядку:

- закривають захисний ящик копра;
- скидають вантаж на встановлений ударний пристрій із зразком, натиснувши ручку захватно-пускового облаштування вантажу. При цьому стопор відскоку звільняє вантаж, і він по направляючих рейках копра падає із заданої висоти і ударною голівкою робить удар по торцю сталевого циліндра ударного пристрою, що виступає.

Потім вантаж відскакує вгору і за допомогою стопора відскоку закріплюється на зубчастій рейці копра.

При проведенні випробування фіксують наявність або відсутність звуку «вибуху», а також наявність або відсутність займання зразка;

г) роблять оцінку проведеного випробування.

Якщо для зразка ЕВР отримане значення граничної енергії удару рівне або нижче 2 Дж, то результат випробування ВР розглядається як «позитивний» та ВР вважається дуже небезпечною для перевезення в тому вигляді, у якому вона випробовувалась

Якщо для ВР отримане значення граничної енергії удару більше 2 Дж, то результат випробування розглядається як «негативний».

Контрольні випробування полягають у визначенні чутливості до удару еталонної речовини, чутливість до удару якого відома. У ролі такої еталонної речовини використовують гексоген.

Проводять випробування до тих пір, доки для випробовуваної речовини не буде визначена величина граничної енергії удару.

Визначення чутливості дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин до тертя проводились згідно з методикою [124]. Методика встановлює порядок визначення чутливості речовин до фрикційних впливів (до тертя) на фрикційному приладі БАМ, а також порядок визначення того, чи є речовина занадто небезпечною для перевезення.

Схема проведення дослідів, наведена на рис. 3.16 [124].

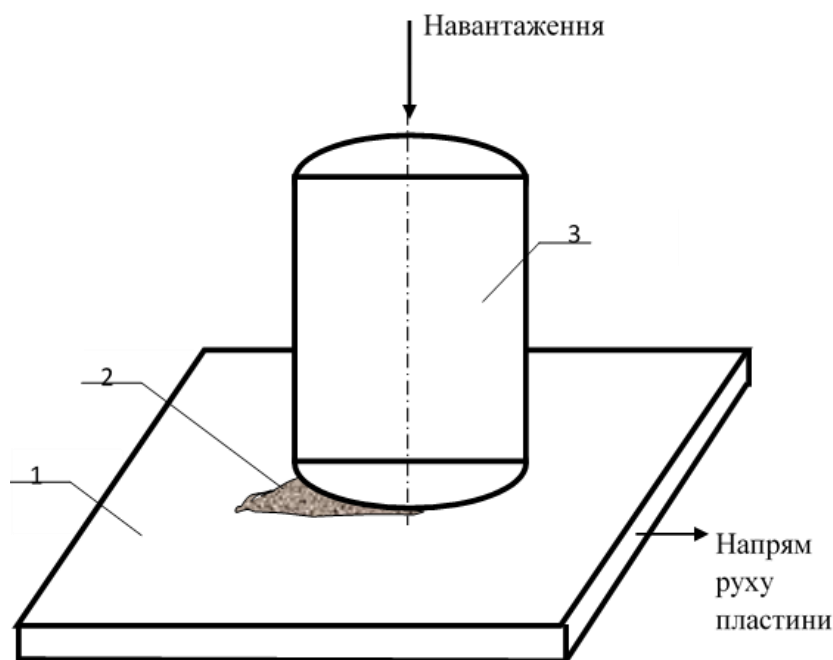


Рис. 3.16 Схема проведення дослідів з визначення чутливості дослідних зразків ЕВР до тертя на фрикційному пристрої БАМ: 1 – фарфорова пластинка; 2 – наважка ВР (зразок); 3 – фарфоровий шпindel

Метод визначення чутливості ЕВР до тертя, наведений в методиці [124], подібний до методу, наведеного в Національному стандарті України ДСТУ EN 1631-3 «Вибухові речовини для цивільного застосування. Бризантні вибухові речовини. Частина 3. Визначення чутливості до тертя».

Випробування проводять на фрикційному приладі БАМ.

Метод полягає у визначенні граничного навантаження, тобто найбільш низького навантаження, при якому хоча б в одному з не менш ніж шести випробувань спостерігається результат «вибух».

Випробування ВР проводять в такому порядку:

а) на встановлену фарфорову пластину поміщають зразок випробовуваної речовини об'ємом 10 мм^3 ;

б) на зразок встановлюють фарфоровий шпindel, жорстко закріплений в завантажувальному облаштуванні приладу;

в) на фарфоровий шпindel і зразок, що знаходиться під ним, створюють навантаження, вибране для проведення випробування.

Випробування першого зразка проводять при передбачуваному граничному навантаженні або при навантаженні 360 Н.

Навантаження на фарфоровий шпindel і зразок, що знаходиться під ним, створюють шляхом підвішування необхідного вантажу на гачок, встановлений у необхідний паз плеча для вантажу.

Міняючи використовуваний вантаж (масу підвішеного вантажу) і пази на плечі для його підвішування, можна отримати навантаження на зразок від 5 до 360 Н.

г) проводять випробування зразка.

Здійснюється тертя зразка між фарфоровою пластиною і фарфоровим шпинделем при навантаженні, вибраному для проведення випробування.

При проведенні випробування спостерігають за поведінкою зразка ВР.

д) роблять оцінку проведеного випробування.

Якщо при первинному поодинокому випробуванні, що проводиться при навантаженні нижче 360 Н, спостерігається результат «розкладання» або

«відсутність реакції», то при цьому навантаженні випробування тривають до тих пір, поки їх число не досягло шести.

Якщо в ході шести випробувань, що проводилися при навантаженні 360 Н, був отриманий результат «розкладання» або «відсутність реакції», то результат випробувань фіксується як «граничне навантаження більше 360 Н».

Результати фізико-механічних випробувань зразків ЕВР були узагальнені та представлені в табл. 3.9. Для отримання порівняльної оцінки наведені довідкові значення порога чутливості тротилу до механічних впливів.

Таблиця 3.9

Результати фізико – механічних випробувань зразків запобіжних ЕВР

Найменування показників	Запобіжні ЕВР	Тротил
Чутливість до удару (на копрі БАМ, згідно МТ-2-2000 [59]), Дж	>60	>28
Чутливість до тертя (на фрикційному приладі БАМ, згідно МТ-3-2000 [60]), Н	>350	>210

З наведених у табл. 3.9 даних видно, що дослідні зразки запобіжних ЕВР володіють більш низькою чутливістю до механічних впливів у порівнянні з тротилом. Граничний поріг чутливості ЕВР до удару і до тертя майже у два рази нижчий, ніж для тротилу.

Визначення хімічної стабільності дослідних зразків патронованих запобіжних емульсійних вибухових речовин проводились згідно з методикою [125].

Методика полягає у визначенні хімічної стабільності ВР манометричним методом. Метод засновано на визначенні часу, необхідного для саморозкладу дослідної ВР з газовиділенням, тобто для зміни тиску від атмосферного до надмірного 100 мм.рт.ст. Час, необхідний для цього, є мірою стійкості ВР.

Випробування проходили в такому порядку:

а) встановлювали контейнер з пробірками до термостату з температурою 120°C.

в) контролювали зміну тиску в пробірках, викликану газовиділенням (при розкладанні дослідної наважки, до надмірного 100 мм.рт.ст.) Фіксували час, за який відбулась зміна тиску від атмосферного до надмірного. Цей час буде мірою хімічної стабільності речовини.

Результати випробування з дослідження хімічної стабільності зразків запобіжної ЕВР у порівнянні з амонітом ПЖВ-20 зображені в таблиці 3.10.

Таблиця 3.10

Дослідження хімічної стабільності зразків запобіжної ЕВР у порівнянні з амонітом ПЖВ-20

Параметри	Показання манометра, мм.рт.ст.										
	765	775	785	795	805	815	825	835	845	855	865
Запобіжна ЕВР, час, хв.	8	11	15	20	23	25	28	30	33	35	37
ПЖВ – 20, час, хв.	10	14	18	21	24	27	30	32	34	36	39

З даних табл. 3.10 видно, що запобіжна ЕВР має показники хімічної стабільності подібно до показників хімічної стабільності амоніту ПЖВ – 20, що довгий час використовується під час підривних робіт, пройшовши численні випробування та показавши себе надійною ВР.

Випробування з проведення диференціально термічного аналізу (ДТА) дослідних зразків патронування ЗВР проводилось згідно з методикою [113]. Методика призначена для визначення термічної стабільності зразків ВР методами термічного аналізу.

Випробування проводять на установці ДТА фірми «Linseis» (Німеччина). Робота установки заснована на принципі вимірювання енергії ендотермічних та екзотермічних фізичних або хімічних реакцій, що проходять в дослідному зразку під час нагрівання.

Результати термічного аналізу наведені на рис. 3.17.

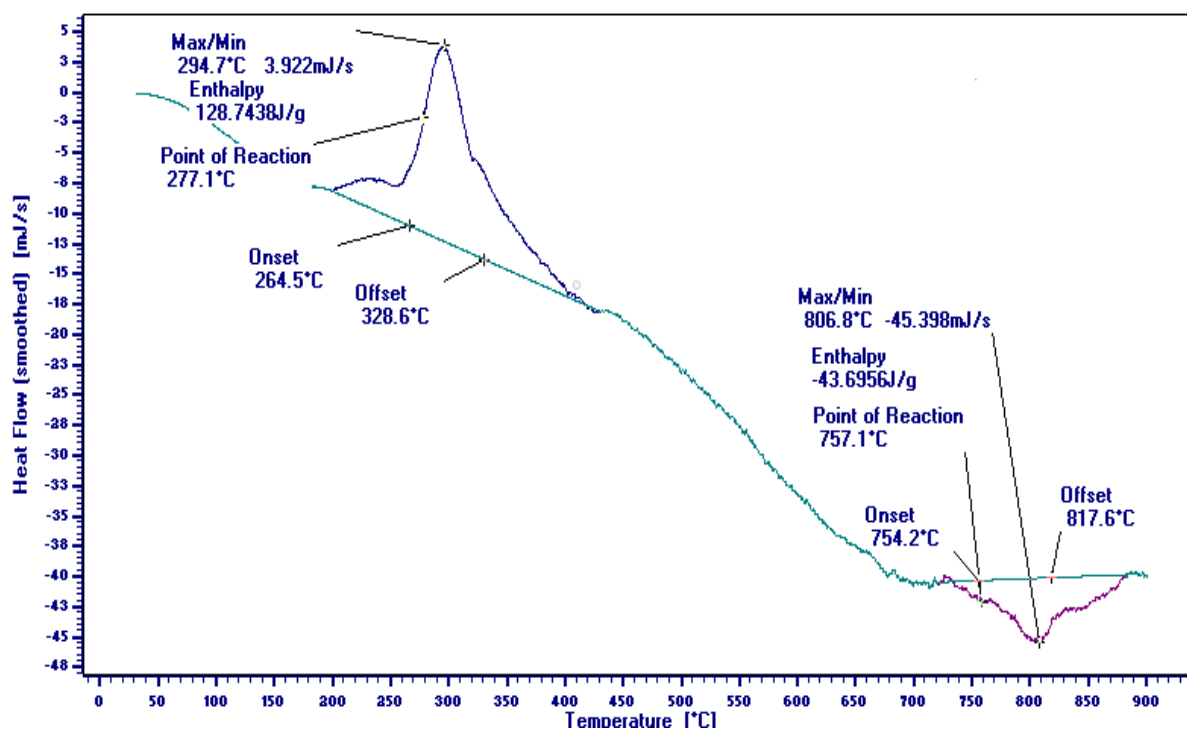


Рис. 3.17 ДТА запобіжної ЕВР

Результати випробувань оформлюють у вигляді графіка.

З графіка, отриманого під час ДТА, визначають температуру початку (Onset) и кінця (Offset) розкладання, точку реакції (Point of Reaction), температуру розкладання (Max/Min) та енергію поглиненого або виділеного тепла – ентальпію (Enthalpy).

З даних аналізу видно, що запобіжна ЕВР є термоактивною речовиною приблизно в діапазоні від 40 до 820 °С.

Встановлено, що криві мають два піки. Перший – відповідає виділенню енергії. Значення зміни температури вказує на процеси, пов'язані з окислювальними процесами, внаслідок чого відбувалося розкладання аміачної селітри в діапазоні температур 264 – 328 °С.

Параметри ДТА дослідних зразків запобіжної ЕВР наведені в табл. 3.11.

Таблиця 3.11

Параметри ДТА дослідних зразків запобіжної ЕВР

Параметри	Пік 1	Пік 2
Початок перетворення, °С	264,5	754,2
Мах, °С	294,7	757,1
Точка реакції, °С	277,1	806,8
Кінець перетворення, °С	328,6	817,6

Як видно з рис. 3.18, на другому піку процес розкладання починається в температурному діапазоні 754,2 – 817,6 °С з ентальпією – 43 кДж/г. Компоненти, які входили до складу емульсії мають температури плавлення та розкладання, що не перевищують 400 °С. NH_4Cl , який додавався в масу після приготування емульсії, має температуру розкладання 337 °С. Робимо висновок, що другий пік пов'язаний з поглинанням енергії, викликаного розкладанням солі NaCl , утвореної в процесі іонообмінної реакції між NaNO_3 та NH_4Cl . Температура розкладання NaCl 800,8 °С, ентальпія утворення знаходиться в діапазоні 40 – 45 кДж/г [126, 127].

Дані досліджень ДТА підтверджують теоретичні оцінки рецептури запобіжної ЕВР та свідчать про утворення в процесі хімічних перетворень NaCl в дрібнодисперсному вигляді, що використовується як один із основних полум'ягасників разом з присутньою в рецептурі водою.

ВИСНОВКИ

У даному розділі була розроблена і обґрунтована в лабораторних умовах технологія виготовлення дослідних зразків запобіжної ЕВР. У процесі виготовлення зразків запобіжної ЕВР визначили технологічні характеристики ГФ, ОФ, емульсії. Використовуючи отриману під час дослідження залежність зміни в'язкості емульсії від часу та швидкості перемішування, закономірність зміни

в'язкості емульсії із зменшенням температури, обрали технологічні параметри для процесу виготовлення запобіжної ЕВР.

Запропоновано технологічні режими технології змішування емульсії із сипучими компонентами (аміачною селітрою, хлористим амонієм, скляними мікросферами). Проведено експериментальні дослідження технологічних параметрів запобіжних ЕВР та встановлено залежність зміни густини та в'язкості запобіжної ЕВР від кількості скляних мікросфер. З отриманої маси проведено патрунування запобіжної ЕВР в полімерну оболонку, після чого виготовлені зразки запобіжних ЕВР пройшли випробування по дослідженню фізико-хімічних властивостей та визначено таке:

1. Патруновані запобіжні ЕВР чутливі до детонаційного імпульсу від електродетонаторів (ЕД № 8, ЕДКЗ – ОП) та можуть бути використані в шахтах небезпечних за газом та пилом, чутливість до зразків запобіжної ЕВР забезпечує стабільну детонацію без виникнення дефлаграційних процесів.

2. Патруновані запобіжні ЕВР характеризуються низькою чутливістю до механічного впливу (чутливість до удару більше 50 Дж, чутливість до тертя більше 360 Н).

3. Показник хімічної стійкості запобіжної ЕВР подібний до аналогічного показника тротилової ЗВР.

4. Іонообмінні хімічні реакції, що протікають під час додавання до емульсійної матриці хлористого амонію, призводять до утворення дрібнодисперсної солі NaCl. Утворення цієї речовини підтверджується даними ДТА продуктів вибуху. Згідно з температурними піками на кривій ДТА видно, що в процесі хімічного перетворення відбувається утворення солі полум'ягасника NaCl з характерною для цієї речовини температурою розкладання – 806,8 °С.

За результатами досліджень у даному розділі опубліковано статті [8, 119].

Виконані експериментальні дослідження дають підставу сформулювати перше наукове положення: *«Додавання хлористого амонію до вихідного складу компонентів емульсійної матриці призводить до утворення у продуктах вибуху до 8% дрібнодисперсної солі NaCl, що знижує теплоту вибуху, суттєво зменшуючи ймовірність заpalення метаноповітряної та пилоповітряної суміші, і, таким чином, підвищує запобіжні властивості патронуванних емульсійних вибухових речовин у вугільних шахтах».*

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИБУХОВИХ ТА ЗАПОБІЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДОСЛІДНИХ ЗРАЗКІВ ЗАПОБІЖНИХ ЕМУЛЬСІЙНИХ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

4.1 Визначення вибухових властивостей дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин

У роботі експериментально визначено швидкість детонації дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин.

Детонація ЕВР багато в чому визначається її густиною, яка може змінюватися в широкому діапазоні згідно з методикою [126]. Чутливість до ініціюючого імпульсу в дослідних зразках запобіжних ЕВР досягається введенням до складу скляних мікросфер. Наявність пор у ЕВР призводить до розігріву матеріалу емульсії при проходженні ударної хвилі та появи «гарячих точок». Метод визначення швидкості детонації, наведений в методиці [126], подібний до методу, наведеного в Національному стандарті України ДСТУ EN 1631-14 «Вибухові речовини для цивільного застосування. Бризантні вибухові речовини. Частина 2. Визначення швидкості детонації».

Під час адіабатичного стиснення під впливом ударної хвилі кожна скляна мікросфера розміром $(30 - 70) \cdot 10^{-6}$ м є середовищем, яке ініціює займання навколишньої ВР. Зростання температури і тиску в заряді запобіжної ЕВР забезпечує передачу імпульсу для стиснення шару ВР, внаслідок чого відбувається формування розповсюджуючого в заряді фронту детонаційної хвилі. При збільшенні кількості локальних точок ініціювання виділення енергії за рахунок екзотермічної реакції є достатнім для підтримки детонаційного процесу в заряді ЕВР.

Теоретично чиста емульсія (без сенсibilізатора) здатна до екзотермічного перетворення у формі детонації, але експериментально можливість детонації

емульсійної матриці без сенсibilізатора не має доказів для зарядів діаметром до 400 мм [126].

Швидкість детонації чистої емульсії оцінюється в 6400-7200 м/с [127]. Оцінки температури ударного розігріву при швидкості ударної хвилі 6000 м/с дають значення порядку 600–700 °С [128], що вказує на значну тривалість часу реакції. Час реакції при детонації чистої емульсії, отриманої екстраполяцією експериментальних даних ЕВР з низьким вмістом мікросфер з [126], веде до значень $6 \cdot 10^{-6}$ м с.

Експериментально перевірялося припущення того, що можлива значна зміна детонаційних характеристик ЕВР при зміні його початкової густини (або вмісту сенсibilізатора).

У даному розділі наводяться результати визначення детонаційних характеристик запобіжних ЕВР у тонких оболонках з поліетилену. Досліджувався вплив вмісту мікросфер на параметри детонації запобіжної ЕВР при підвищенні їх масової частки з 2,5 до 5%. Швидкість детонації вимірювалася в зарядах довжиною 10 d (10 діаметрів патрона) за допомогою 2 контактних датчиків, розташованих у кінці заряду з відстанню між датчиками 30 – 50 мм. Це дозволяє контролювати стаціонарність процесу. При ініціюванні у всіх дослідах використовувався КД № 8.

Для визначення ефективного діапазону густини запобіжної ЕВР, при якому режим детонації сягатиме оптимальних значень, були проведені вимірювання швидкості детонації. Дослідження виконувалися відповідно до методики визначення швидкості детонації запобіжних емульсійних вибухових речовин з використанням багатоканального прибору «Explometr» [130]. Метод засновано на вимірюванні інтервалу часу при проходженні фронту детонаційної хвилі на фіксованій відстані.

Вимір інтервалів часу здійснюється таймером.

Світловий сигнал від фронту детонаційної хвилі передається по світловолокну кабелю на таймер і є сигналом, що керує запуском і зупинкою таймера. Схема проведення експерименту наведена на рис. 4.1 [30].

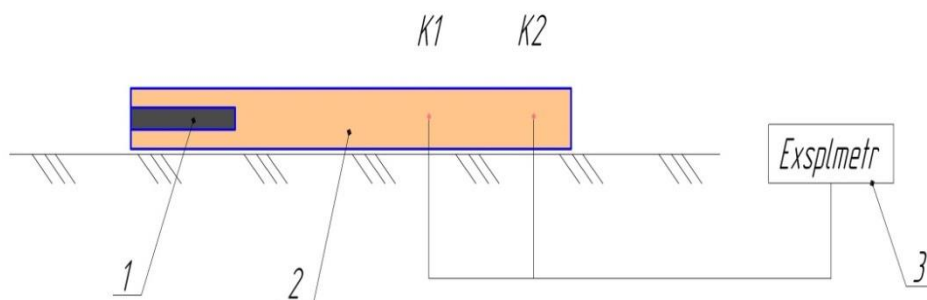


Рис. 4.1. Схема виміру швидкості детонації заряду ЕВР в шпурі: 1 – капсуль-детонатор КД №8; 2 – заряд зразка запобіжного ЕВР в полімерній оболонці; 3 – пристрій виміру швидкості детонації «Explometr»; K1 и K2 – світловоди таймера № 1 та № 2, встановлені в заряді запобіжного ЕВР [30].

На майданчику випробування підготовлений заряд діаметром 36 мм укладають в горизонтальному положенні на ґрунті.

У кришку з отвором, призначеним для капсуль-детонатора (електродетонатора), вставляється капсуль-детонатор (електродетонатор).

Зонд першого світлопровода встановлюється в точці K1 бічною поверхнею заряду ЕВР на відстані 160 мм від КД № 8. Другий зонд встановлюється в точці K2 на відстані 100 мм від першого світлопровода. Відстань між світлопроводами (R) є базою для обчислення швидкості детонації. Оптичні з'єднувачі використовуваних світлопроводів відповідно до порядкового номера встановлюються в гнізда для оптичних зондів приладу «Explometr».

При збудженні детонації в заряді ЕВР світлопроводи реєструють у вигляді світлових імпульсів фронт світлової хвилі, що послідовно проходить повз них. Ці імпульси включають і зупиняють таймер виміру часу на відповідних вимірювальних ділянках. Час (t) між двома імпульсами відповідає часу проходження детонаційної хвилі між світлопроводами. Швидкість проходження детонаційної хвилі по заряду ВР на вимірюваній ділянці детонації визначається автоматично як відношення R/t.

При визначенні залежності швидкості поширення детонаційної хвилі від густини ЕВР на відкритих зарядах ЕВР в полімерній оболонці (діаметр патронів 36 мм; густина запобіжної ЕВР становила від 1100 до 1150 кг/м³). Отримані при проведенні випробувань значення швидкості детонації (D) ЕВР на рис. 4.2, рис. 4.3.

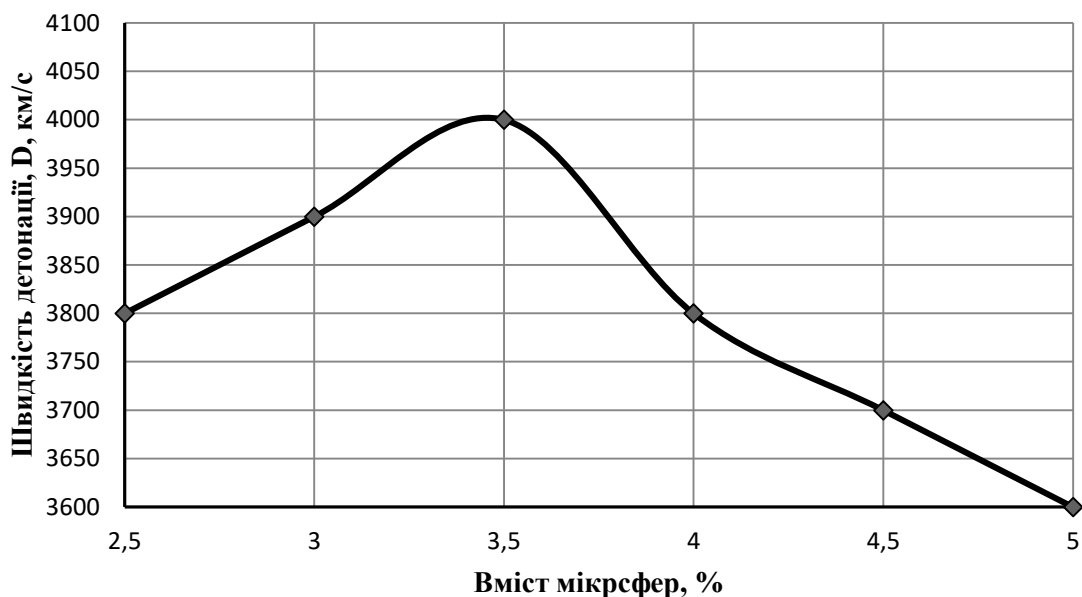


Рис. 4.2 Залежність швидкості детонації від вмісту мікросфер

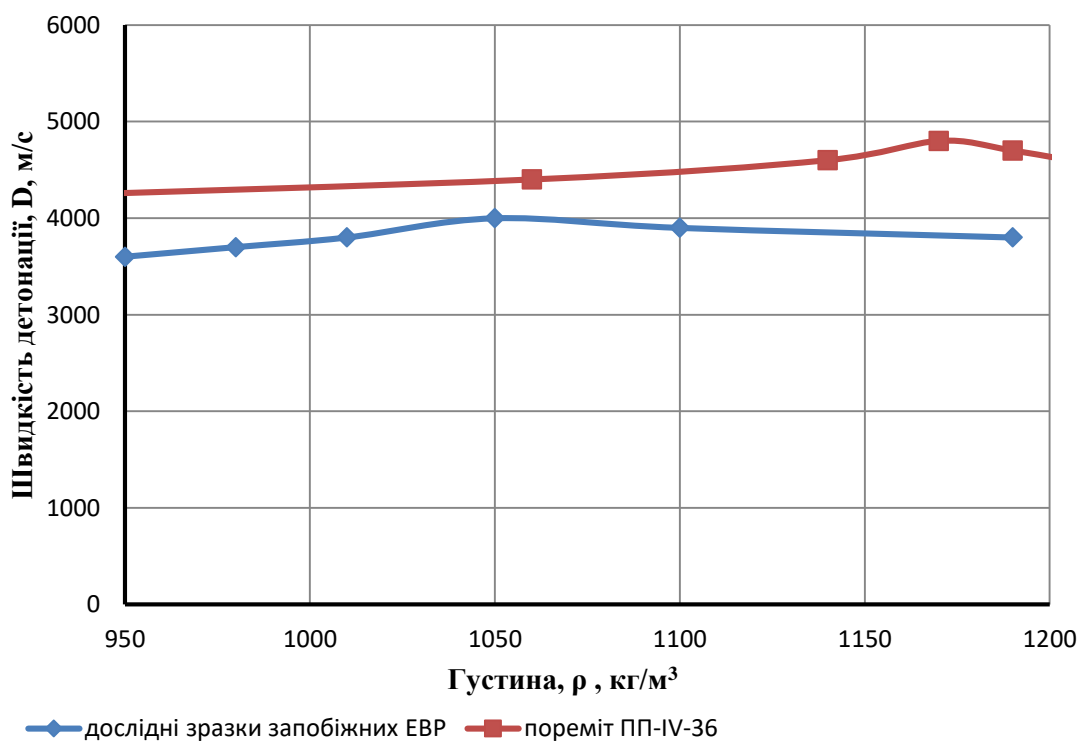


Рис. 4.3 Залежність швидкості детонації від густини дослідних зразків запобіжних ЕВР та пореміта ПП-IV-36

Залежність швидкості детонації D від вмісту мікросфер має екстремальний характер (рис. 4.2). Зі збільшенням вмісту мікросфер швидкість детонації збільшується до деякого максимального значення (рис. 4.3), що залежить від густини ВР, природи і дисперсності мікросфер, а потім починає знижуватися.

Зниження швидкості детонації в запобіжних ЕВР, можливо, обумовлено додатковою витратою енергії ЕВР на компенсацію втрат при нагріванні більших «інертних» газових включень.

Залежність, наведена на рис. 4.3 показує, що максимум швидкості детонації зразків запобіжної ЕВР досягається у вузькому діапазоні щільності: $1050 - 1100 \text{ кг/м}^3$.

Дослідні дані із швидкості поширення детонаційної хвилі у відкритому заряді ЕВР діаметром 36 мм при різній щільності, що наведена на рис 4.3, можуть бути описані математичною залежністю:

$$D = -20,502 \cdot \rho^2 + 44,443 \cdot \rho - 20,128 \quad (4.1)$$

Вплив різних чинників (кількість, густина, дисперсність і природа сенсibilізатора) на швидкість детонації запобіжних ЕВР дозволили встановити, що з ростом густини емульсійної ВР швидкість детонації спочатку зростає, імовірно, за рахунок збільшення питомої енергії вибуху. При подальшому збільшенні густини відбувається падіння швидкості детонації (рис. 4.3). Імовірною причиною такої поведінки емульсійних складів є значне збільшення часу реакції і зони реакції при наближенні густини ЕВР до критичного значення [32]. На рис. 4.3 була наведена залежність швидкості детонації від щільності для дослідних зразків запобіжних ЕВР в порівнянні з аналогічними показниками для пореміту ПП-IV-36.

Слід зазначити, що найбільша швидкість детонації пореміту ПП-IV-36 досягається, коли значення густини потрапляє в інтервал від 1150 до 1200 кг/м^3 . Значення швидкості детонації та густини пореміту ПП-IV-36 подібні до аналогічних значень для дослідних запобіжних ЕВР. Тому це є ще одним доказом, що розроблена рецептура запобіжної ЕВР забезпечує необхідні детонаційні властивості.

Рівняння (4.1) не враховує вплив розмірів окремих осередків появи реакції на параметри детонації, але дозволяє якісно охарактеризувати залежність зміни швидкості детонації від щільності запобіжної ЕВР.

З рис. 4.2 видно, що запобіжна ЕВР має найбільшу швидкість детонації при вмісті мікросфер від 3 до 3,5 %. Причому швидкість детонації при вмісті мікросфер 3 % дорівнює 3900 м/с, а при вмісті мікросфер 3,5% - 4000 м/с. Зважаючи на високу вартість скляних мікросфер, доцільно додавати мікросфери в кількості 3%.

Враховуючи вище наведені залежності, встановили, що швидкість детонації дослідних зразків дорівнює 3900 м/с при густині маси дослідних зразків 1100 кг/м^3 та при вмісті скляних мікросфер в кількості 3%.

З метою оцінювання вибухових властивостей дослідних зразків запобіжної ЕВР при появі в них детонації внаслідок передачі енергії ударною хвилею через інертне повітряне середовище на заданій відстані, провели дослідження щодо визначення здатності до передачі детонації.

Експериментальні дослідження питання передачі детонації має велике значення при виборі конструкції та оцінки параметрів детонаційних ланцюгів, що складаються з окремих зарядів. Численні дослідження доводять, що однією з причин виникнення неповноти детонації шпурових зарядів, сформованих патронуваними ВР, є ущільнення заряду та порушення його безперервності з утворенням між патронами інертного середовища [19].

Внаслідок ущільнення може відбутися зниження чутливості до ударно – хвильового впливу. Для визначення здатності до передачі детонації між дослідними зразками патронуваної запобіжної ЕВР використовувались заряди діаметром 36 мм. Дослідження проводилось згідно з методикою визначення здатності запобіжних емульсійних вибухових речовин до передачі детонації [131].

Метод визначення передачі детонації, наведений в методиці [131], подібний до методу, наведеному в Національному стандарті України ДСТУ EN 1631-11 «Вибухові речовини для цивільного застосування. Бризантні вибухові речовини. Частина 14. Визначення передачі детонації».

Визначення здатності до передачі детонації від одного заряду до іншого передбачає випробування патронованих ВР для оцінки чутливості до ударної хвилі. Метод випробування засновано на збудженні детонації одного заряду ВР вибухом іншого заряду, що знаходиться на деякій відстані.

Схема проведення випробування наведена на рис. 4.4.

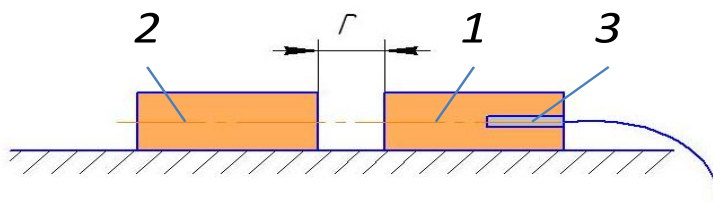


Рис. 4.4 [30] . Випробування по визначенню передачі детонації: 1 – активний заряд; 2 – пасивний заряд; 3 – капсуля-детонатор № 8.

Заряди дослідних зразків ВР (активний та пасивний) знаходяться в полімерній оболонці та мають діаметр 36 мм.

Перед проведенням випробування заряди дослідних зразків ВР розміщують на твердому ґрунті. Після укладання патронів на ґрунті в один із патронів (бойовик) вставляють капсулю-детонатор, який повинен бути заглиблений у патрон на всю довжину.

Підривають патрон-бойовик та відмічають чи відбулася передача детонації до другого патрона – пасивного (без капсуля-детонатора) патрону.

Проводять декілька підривів та визначають максимальну відстань між торцями патронів, при якому відбувається передача детонації.

Про передачу детонації судять із відсутності залишків ВР, залишків оболонок пасивного заряду, а також за наявністю поглиблення та слідів вибуху в ґрунті на місці розміщення заряду.

Провели декілька підривів та визначали максимальну відстань між торцями патронів, при якому відбувається передача детонації.

Про передачу детонації судили через відсутність залишків ВР, залишків оболонок пасивного заряду, за наявністю слідів вибуху в ґрунті на місці

розміщення заряду. Ініціювання відбувалося з допомогою КД № 8. Отримані результати наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Передача детонації патронованих запобіжних ЕВР

Номер зразка	Густина активного та пасивного патронів, кг/м ³	Швидкість детонації в пасивному патроні, м/с	Відстань між патронами, мм	Повнота детонації
1	1100 ;1070	4032	40	Відсутня
2	1060 ;1100	3802	40	Відсутня
3	1070;1080	4084	30	Відсутня
4	1080;1100	3935	30	Відсутня
5	1110;1120	4105	20	Повна
6	1120;1080	3890	20	Повна
7	1100;1120	4184	20	Повна
8	1110 ;1050	3745	20	Повна
9	1100 ;1070	4032	20	Повна
10	1050 ;1100	3902	20	Повна
11	1060 ;1070	4034	20	Повна
12	1110 ;1080	4032	20	Повна
13	1040 ;1100	3902	20	Повна
14	1090 ;1100	4004	20	Повна
15	1100 ;1080	4012	20	Повна
16	1040 ;1100	3702	20	Повна
17	1060 ;1080	4004	20	Повна
18	1110 ;1080	4050	20	Повна
19	1030 ;1090	3852	20	Повна
20	1070 ;1080	4064	20	Повна

Згідно з даними табл. 4.1 дослідні зразки патронованих запобіжних ЕВР мають передачу детонації на відстані 20 мм зі швидкістю детонації в межах

4000 м/с. Передача детонації між патронами тротиловмісних запобіжних ВР ІV класу Т – 19, ПЖВ-20, Ф – 5 складає 40 – 50 мм. ВР на основі емульсії ЕРА Р-3 та пореміту ПП-ІV-36 мають передачу детонацію між патронами на відстані 20 мм, що забезпечує належну повноту детонації під час вибухових робіт у шахтах. Тобто, хоча ЕВР мають меншу відстань між патронами при передачі детонації ніж тротиловмісні штатні аналоги, але детонаційні властивості ВР на основі емульсії забезпечують належну якість при вибухових роботах. При проведенні випробувань дослідні заряди були відкритими, отже, передача детонації в шпурі буде на суттєво більшій відстані.

Визначення критичного діаметра дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин має одне з першочергових завдань при визначенні вибухових властивостей дослідних зразків запобіжних ЕВР.

Критичний діаметр детонації зарядів є найважливішою характеристикою ВР, що визначає можливість безвідмовного і ефективного використання їх при підрильних роботах, а також дозволяє прогнозувати поведінку ВР в умовах, близьких до критичних для поширення детонації. Нерідко в шахтах відбувається виникнення критичних умов поширення детонації в циліндричних відкритих зарядах конденсованих високощільних пористих ВР. Також критичний діаметр детонації є важливим показником вибухових характеристик, що визначають межу між стаціонарним і нестаціонарним режимом поширення детонації в заряді.

Відомо, що при нестаціонарному режимі детонації загальний час і повнота завершеності хімічних реакцій, що протікають за фронтом детонаційної хвилі, будуть залежати від швидкості розкладання та згоряння часток. Тривалість такого процесу визначається розміром часток ВР, рівномірністю їх змішування і наявністю фази вторинних реакцій.

Випробування патронованих запобіжних ЕВР проводилось згідно з методикою визначення критичного діаметра детонації [132] із застосуванням зарядів телескопічної форми.

Метод випробування засновано на визначенні мінімального діаметра, при якому заряди дослідної ВР здатні стабільно детонувати.

Схема випробувань зображена на рис. 4.5 [132].

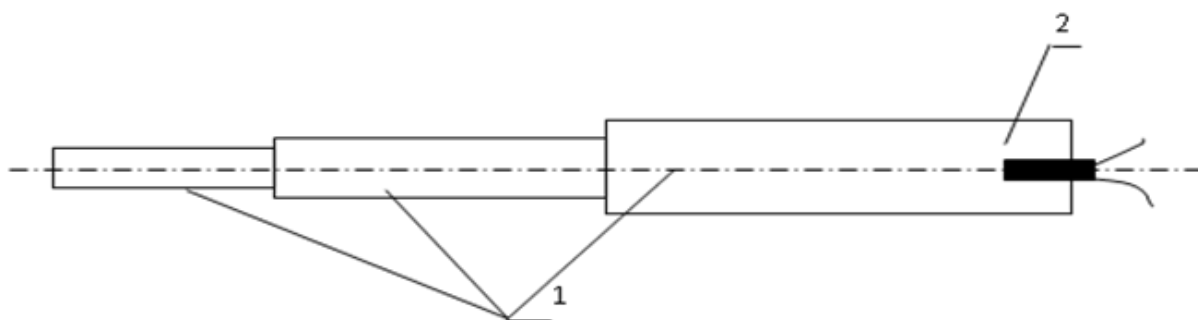


Рис. 4.5 Схема проведення випробувань з визначення критичного діаметра детонації ЕВР з використанням заряду телескопічної форми: 1 – заряди, що досліджують; 2 – капсуля – детонатор.

Для проведення випробувань готується серія зарядів циліндричної форми в поліетиленовій оболонці різних діаметрів, кожний завдовжки не менше 5 діаметрів заряду.

Підготовлені до підривання циліндричні заряди укладаються на майданчику для випробувань впритул один до одного в порядку збільшення діаметрів відповідно до схеми, наведеної на рис. 4.5, так, щоб вісь одного заряду служила продовженням осі іншого. У відкритий торець підготовленого до підривання заряду кладуть капсулю-детонатор і виконують підривання.

Про повноту детонації дослідного заряду судять через відсутність на місці вибуху залишків ВР і її оболонки і за наявності воронки на ґрунті.

За критичний діаметр детонації телескопічних зарядів приймається такий мінімальний діаметр заряду, при якому спостерігається стійка детонація дослідної ВР. Як наведено в роботі [133]: випробування проводилися для зразків ЕВР із густиною від 950 до 1170 кг/ м³. Проведені експериментальні дослідження дозволили встановити величину критичного діаметру їхньої детонації в залежності від параметрів густини заряду та вмісту мікросфер. Результати випробувань наведені на рис. 4.6, 4.7.

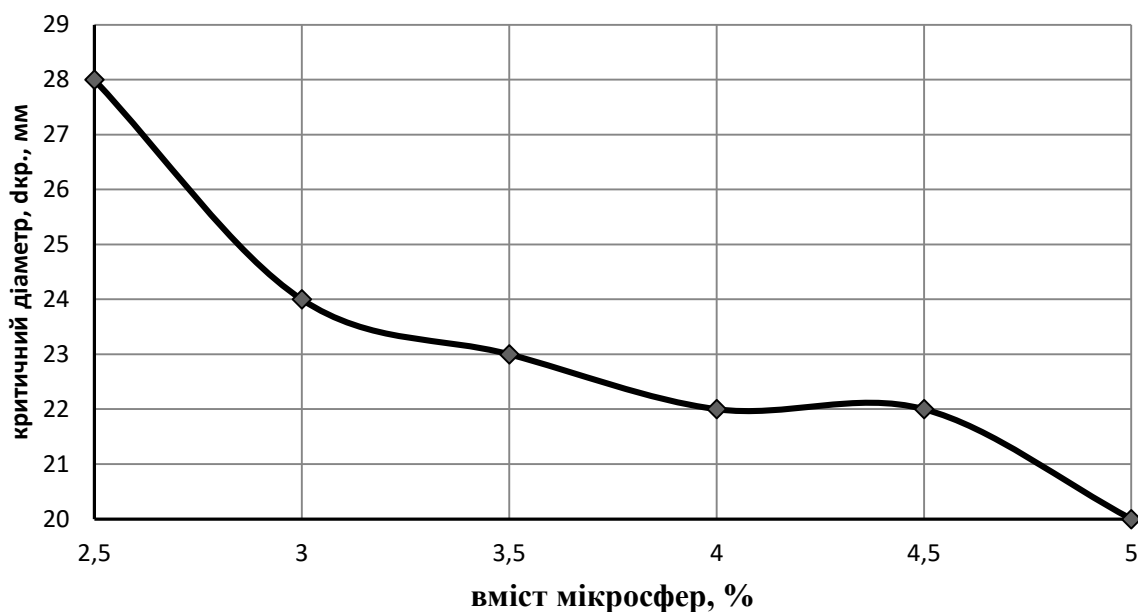


Рис. 4.6 Залежність критичного діаметру запобіжної ЕВР від вмісту мікросфер

Проведені випробування (рис. 4.6) свідчать, що зі зростанням вмісту мікросфер зменшується критичний діаметр детонації $d_{кр}$. дослідної запобіжної ЕВР.

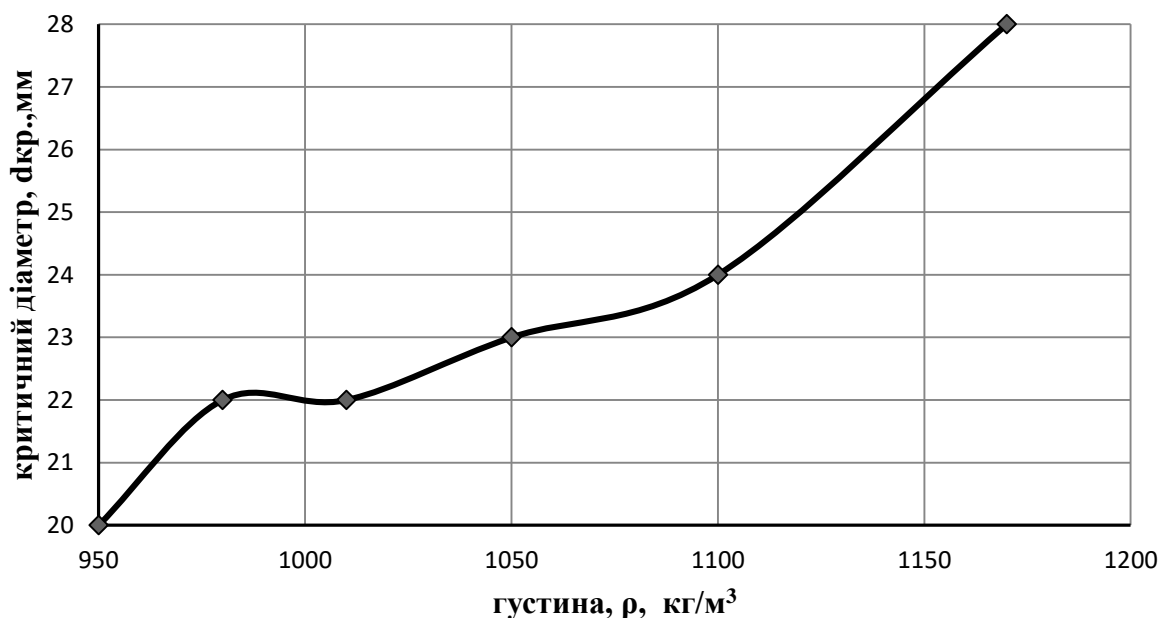


Рис. 4.7. Залежність критичного діаметру від густини дослідних зразків запобіжних ЕВР.

Як видно з представлених на рис. 4.6 даних, величина мінімального критичного діаметра, при якому ще можливий розвиток стійкого процесу детонації, становить ~ 22 мм.

При збільшенні густини ЕВР від 950 до 1170 кг/м³ критичний діаметр детонації заряду збільшується майже на 30 %.

Дослідні дані з визначення критичного діаметра при різній густині (рис 4.7) можуть бути описані математичною залежністю:

$$d_{кр.} = 77,49 \cdot \rho^2 + 132,1 \cdot \rho - 76,21 \quad (4.2)$$

З експериментальних даних видно, що критичний діаметр змінюється немонотонно та має мінімум при $\rho = 950$ кг/м³, в цій точці $d_{кр.} = 20$ мм. Немонотонна зміна критичного діаметру досліджувалась в працях [134]. Відомо, що емульсія без сенсibilізатора має дуже низьку чутливість до детонації. Введення сенсibilізатора підвищує чутливість, але при збільшенні кількості сенсibilізатора в ЕВР зменшується частка емульсії та, починаючи з деякого значення густини, значення $d_{кр.}$ починає зростати зі збільшенням кількості мікросфер.

Відомо, що при збільшенні вмісту відносно великих мікросфер збільшується час хімічних реакцій і хвиля розрідження у продуктах детонації зменшує критичний діаметр [50].

Таким чином, на основі експериментального визначення граничних параметрів поширення детонації у заряді запобіжної ЕВР встановлено, що для патронованих запобіжних ЕВР із густиною від 950 до 1170 кг/м³ значення критичного діаметра детонації зразків ЕВР буде задовольняти умові $d_{крЕВР} < d_{зар}$ при підриванні в шпурах стандартного діаметра ≥ 36 мм, що забезпечує необхідні умови для підтримки стаціонарного та сталого режиму детонації.

Отримані результати з визначення швидкості детонації доводять, що для запобіжних ЕВР оптимальний вміст мікросфер складає 3% при густині маси ВР 1100 кг/м³. Зважаючи на це, було обрано при вмісті мікросфер 3% та густині маси ВР 1100 кг/м³ значення критичного діаметра 24 мм, яке є достатнім для забезпечення ефективного використання при підривних роботах.

Для розуміння можливості використання запобіжних емульсійних вибухових речовин в шахтах, що небезпечні за газом та пилом, необхідно підтвердити ефективну подрібнюючу дію дослідних зразків.

Однією з важливих вибухових характеристик є бризантність, що характеризується мірою можливості ВР до локального подрібнюючого впливу на середовище, в якому відбувається вибух.

Дослідження бризантності проводилось згідно з методикою [135]. Метод випробування заснований на визначенні обтискання свинцевих циліндрів при дії на них продуктів вибуху заряду ВР, що має задані параметри (масу, густину та геометричні розміри).

Схему випробувань зображено на рис. 4.8.

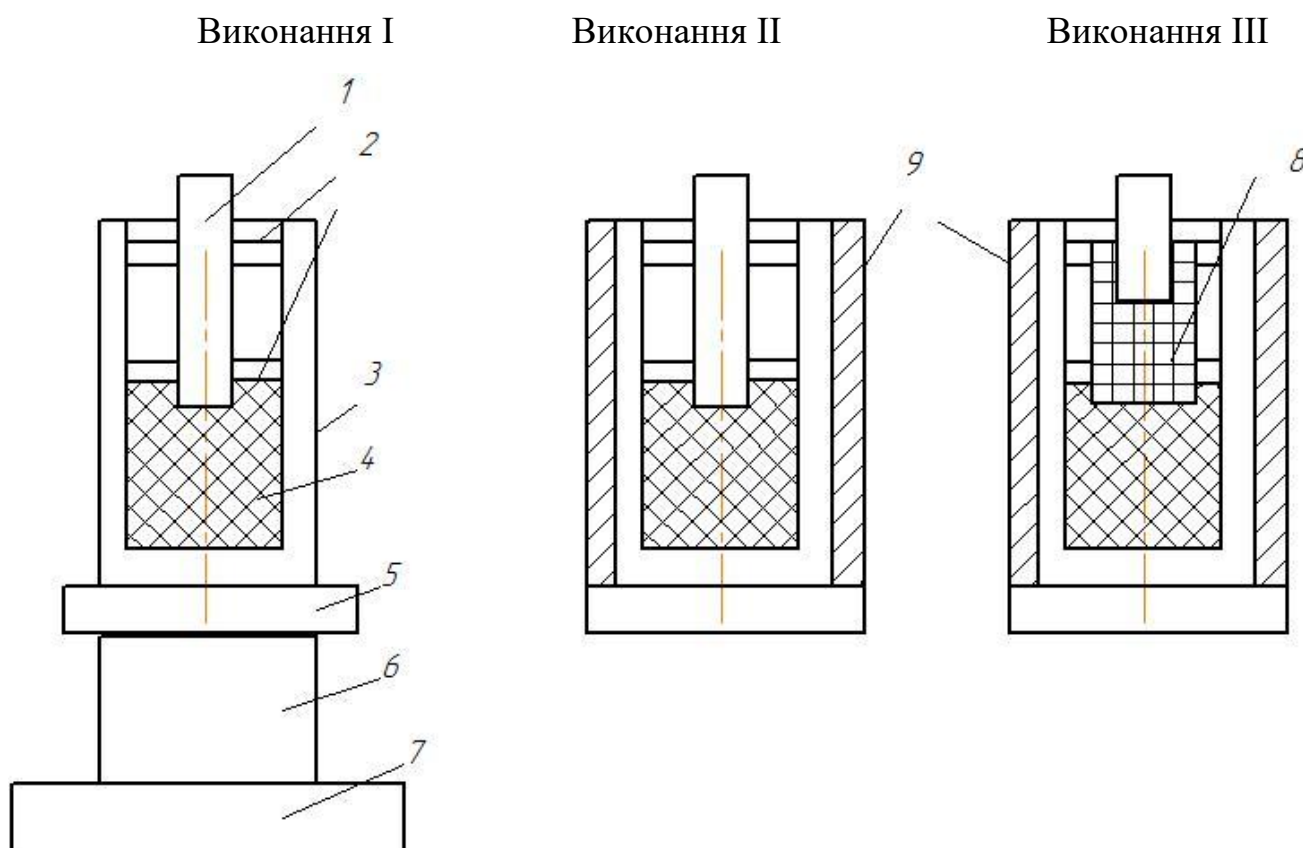


Рис. 4.8 Схема збирання заряду при визначенні бризантності по обтисненню свинцевих циліндрів: 1 – електродетонатор (капсуль - детонатор), 2 – картонний кружок, 3 – паперова гільза, 4 – дослідний заряд, 5 – сталевий диск, 6 – циліндр, 7 – плита, 8 – проміжний детонатор, 9 – кільце.

На майданчику для випробувань проводять монтаж збирання згідно з рис. 4.8. Встановлену систему центрують. Проводять підрив дослідного заряду.

У випадку відсутності детонації заряд ВР розташовують додатково в сталеве кільце згідно з рис. 4.8 (виконання II).

У випадку подальшої відсутності детонації ВР допускається випробувати ВР при ініціюванні від проміжного детонатора згідно з рис. 4.8 (виконання III).

Бризантність Δh_c , мм, у випадку обтискання свинцевих циліндрів обчислюють за формулою:

$$\Delta h_c = h_0 - h_k \quad (4.3)$$

де h_0 – висота свинцевого циліндру після проведення випробувань, мм;

h_k – висота свинцевого циліндру до проведення випробувань, мм.

Після проведення випробувань свинцеві циліндри ретельно вимірюють штангенциркулем.

Проводять не менше двох паралельних випробувань, за результатами яких розраховують середнє арифметичне значення, округляють до цілого числа. Розбіжність між результатами паралельних випробувань не повинно перевищувати 1 мм при довірчої ймовірності $P=0,95$.

Під час дослідження визначалось обтискання свинцевих циліндрів при дії на них продуктів вибуху заряду ВР.

Провели випробування з різною густиною патронів запобіжної ЕВР.

Після проведення випробувань свинцеві циліндри ретельно виміряли штангенциркулем.

Результати випробувань з визначення бризантності наведені на рис. 4.9.

Дослідні дані з визначення бризантності при різній густині (рис 4.9) можуть бути описані математичною залежністю:

$$B = - 884 \cdot \rho^2 + 2114,5 \cdot \rho - 1244 \quad (4.4)$$

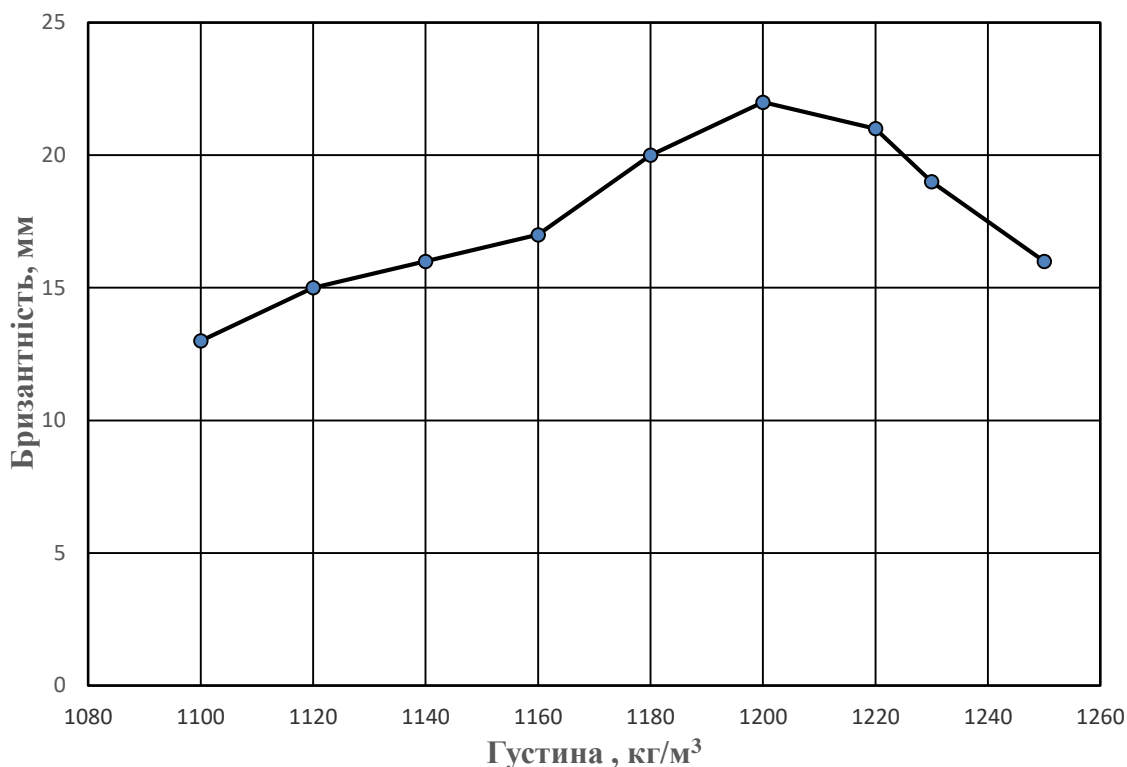


Рис. 4.9 Залежність бризантності від густини запобіжної ЕВР в патронах діаметром 36 мм

Як видно з рис. 4.9 бризантність запобіжної ЕВР зі збільшенням густини запобіжної ЕВР в патроні спочатку зростає, а потім починає знижуватись. Бризантність подібних запобіжних ЕВР пореміту та емулініту коливається в межах 12 –14 мм. Густина у патроні 1100 кг/м³ забезпечує бризантність дослідних зразків запобіжних ЕВР на рівні 13 мм, що підтверджено послідовними випробуваннями згідно з методикою [135]. Бризантність залежить від складу вибухової речовини, її густини, фізичного стану, ступеня подрібнення. Встановлено, що бризантність зростає зі збільшенням густини і швидкості детонації ВР.

4.2 Дослідження запобіжних властивостей дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин

Визначення горючих властивостей запобіжних емульсійних вибухових речовин відбувалося згідно з методикою [136]. Під горючими властивостями розглядалась здатність до підпалювання, що є важливим показником безпеки ЗВР. Методика досить повно моделює процес підпалювання патрона ВР у шпурі з непорушеною герметизацією зарядної камери у випадку згасання детонації (або ускладнення передачі її через пробку породи, вугілля або повітряний проміжок) шпурового заряду і у випадку аномального спрацьовування електродетонатора в патроні-бойовику. У її основу покладено метод визначення підпалювання ВР [137, 138]. Метод полягає у виборі оптимальної маси наважки запалюючого складу достатньої для підпалювання ВР з використанням манометричної бомби.

На рис. 4.10 зображено манометричну бомбу, на якій відбувалися дослідження підпалювання дослідних зразків запобіжних ВР.

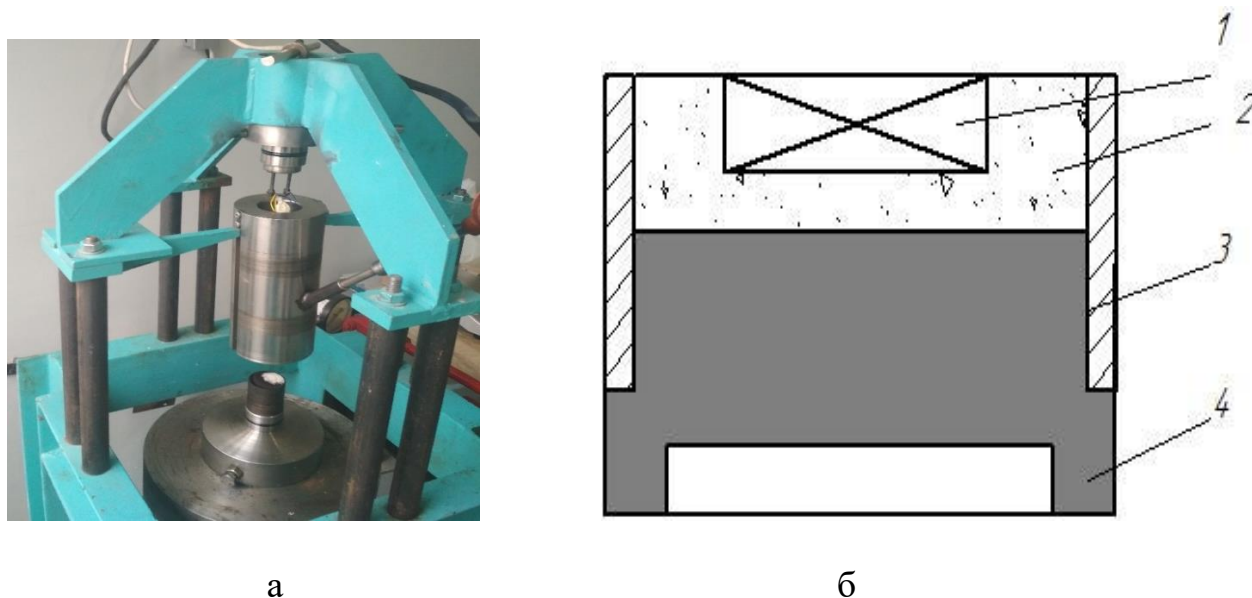


Рис. 4.10 Випробування зразка дослідної ВР для визначення підпалювання ВР в манометричній бомбі:

- а – зовнішній вигляд манометричної бомби;
- б – схема випробування: 1 – запалюючий склад; 2 – зразок ВР; 3 – матриця; 4 – піддон; 5 – вугільний пил.

Для проведення випробувань з визначення підпалювання ВР використовують вугільний пил, який отримують подрібненням вугілля з вмістом летучих речовин 29–35 %, золи – не більше 9%, вологи – не більше 2 %. Запресування вугілля у ВР проводять вручну. Маса вугілля повинна бути $13,5 \pm 0,5$ г. Товщина шару вугільного пилу між ВР та матрицею 4 ± 1 мм. При випробуванні зразків ВР у збірці (рис. 4.10) утворюють виїмку діаметром 35 ± 5 мм та глибиною 10 мм, після чого виїмку заповнюють ВР, що випробовується.

Запалюючий склад для підпалювання ВР складається з 50% колоксиліну марки «НХ» (вміст азоту 12%) та 50% аміачної селітри попередньо змішаними у змішувачі.

Манометрична бомба являє собою порожній циліндр з наскрізним внутрішнім каналом. Манометричну бомбу герметизовано верхніми та нижніми кришками з ущільнюючими кільцями. Виконано підпалювання запальника, для чого через місток розжарювання пропускають струм силою 0,4 А, напругою 12 В. Тривалість подачі струму 1 секунда. Про результат досліду свідчив огляд збірки після проведення випробування. У випадку позитивного результату (підпал ВР), повинно спостерігатися зростання тиску після згоряння запальника та відсутність залишків ВР. У випадку негативного результату (відмови підпалу), зростання тиску не спостерігається та вся дослідна ВР залишається незгорілою.

Не менш ніж через дві хвилини після підпалювання запальника роблять розгерметизацію манометричної бомби, вмикають вентилятор для провітрювання приміщення та ретельно очищають бомбу від залишків продуктів горіння ВР та запальника. Підпалювання зразка ВР визначають за зміною кількості маси запалюючого складу. Проводять не менше 25 дослідів, змінюючи масу запалюючого складу. За показник підпалювання приймають масу запалюючого складу, за допомогою якого можливо підпалити зразок ВР в манометричній бомбі з 50 % вірогідністю Π_{50} .

Після отримання результатів розраховують $\lg \Pi_{50}$ згідно формули 4.5.

$$\lg \Pi_{50} = \lg \Pi_0 + d \left(\sum_{i=0}^n \frac{in_i}{N} \pm \frac{1}{2} \right) \quad (4.5)$$

де $N = \sum_{i=0}^n n_i$ – загальна кількість результатів даного ряду, отриманих при зміні рівня маси запалюючого складу на одиницю;

d – постійна різниця десятинних логарифмів;

Π_0 – найменше значення маси запалюючого складу, на якому отримано обраний (з меншим N) ряд результатів;

Результати випробувань зразків запобіжних ЕВР наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Результати випробувань зразків запобіжних ЕВР на підпалювання

№ випробування	Вага запалюючого складу, г	Результати випробувань, г
1	3,64	Немає займання
2	4,09	Немає займання
3	4,09	Немає займання
4	4,09	Немає займання
5	4,09	Немає займання
6	4,09	Немає займання
7	4,09	Немає займання
8	4,09	Немає займання
9	4,09	Немає займання
10	4,09	Немає займання
11	4,09	Немає займання
12	4,09	Немає займання
13	4,09	Займання
14	3,64	Немає займання
15	4,09	Немає займання
16	4,09	Займання
17	3,64	Немає займання
18	4,09	Немає займання
18	4,09	Немає займання
20	4,09	Займання
21	3,64	Немає займання
22	4,09	Немає займання
23	4,09	Займання
24	3,64	Немає займання
25	4,09	Немає займання

З табл. 4.2 видно, що маса запалюючого складу, за допомогою якого можливо підпалити зразок ВР в манометричній бомбі з 50% вірогідністю дорівнює 4,09 г. Після розрахунків, згідно з методикою [136], розрахували показник підпалювання $\Pi_{50} = 4,315$ г.

Використовуючи експериментальне значення показника підпалювання ВР – Π_{50} отримаємо параметр тиску, при якому відбувається підпалювання зразка запобіжної ЕВР:

$$P_n = (79,784 \times \Pi_{50} - 23,759) \times 10^{-1} \quad (4.6)$$

де значення коефіцієнта підпалювання $\Pi_{50} = 4,315$.

Після проведення розрахунків визначили: $P_n = 32,05$, МПа.

Коефіцієнт кореляції залежних показників склав $r=0,95$, а розбіг даних не перевищував 5% від експериментальних значень. Значення Π_{50} та величину тиску, розраховану за рівнянням (4.6), вносимо в таблицю 4.3, у якій дані про тиск продуктів горіння при підпалюванні та значення підпалювання для відомих ЗВР наведені з роботи [13].

Таблиця 4.3

Підпалювання ЗВР

Показники підпалювання	Амоніт Т-19	Угленіт Е-6	Угленіт 12 ЦБ	Угленіт 13 П	Угленіт 10 П	Дослідні зразки запобіжних ЕВР
Підпалювання, Π_{50} , г	0,8	0,81	0,74	1,67	1,72	4,315
Тиск при підпалюванні ВР (P_6), МПа	4,5	4,5	3,5	10,9	11,3	32,05

Згідно з даними табл. 4.3 бачимо, що показник підпалювання дослідних зразків запобіжних ЕВР вище, ніж у тротиловмісних ЗВР, та більший тиск продуктів горіння при підпалюванні. Це свідчить про те, що використання запобіжних ЕВР забезпечить до поліпшення безпеки підривних робіт у вугільних шахтах небезпечних за газом та пилом.

Використання в складі дослідних зразків запобіжних ЕВР іонообмінних компонентів дозволило створити запобіжні ЕВР з поліпшеними властивостями проти вигорання [139].

Дослідження безпеки дії вибуху дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин у метаноповітряній суміші та в пилоповітряній суміші є найголовнішим завданням для встановлення доцільності підбору рецептури запобіжних ЕВР.

Після проведення теоретичних розрахунків запобіжних властивостей проведено експериментальне визначення запобіжних властивостей дослідних зразків запобіжних ЕВР.

Рівень запобіжності ВР, призначених для шахт, небезпечних за газом та пилом, встановлюють тільки експериментальним шляхом займання ПС зарядами ВР при різних найбільш небезпечних умовах їх підривання. Це основний вид випробування, якому піддаються ВР класів III - VI [33].

У процесі випробувань штучно відтворювали найбільш небезпечні ситуації, можливі при вибухових роботах у вугільних шахтах, згідно з ГОСТ 7140.

Випробування були спрямовані на визначення запобіжних властивостей. Основним обладнанням була лабораторна установка: штрек, що знаходиться на ДП «НВО «ПХЗ». Підривання заряду запобіжної ЕВР відбувалося в каналній мортирі: зображено на рис. 4.11, 4.12, де моделювалося торцеве оголення заряду.

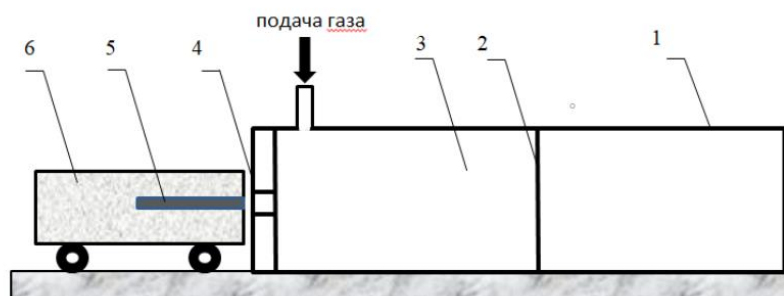


Рис. 4.12. Дослідний штрек [7] : 1 – стальна труба (дослідний штрек); 2 – дно штреку з отвором; 3 – діафрагма; 4 – камера (10 м³); 5 – заряд ВР; 6 – канална мортира.



а



б

Рис 4.12. Фотографія дослідного штреку: а – загальний вигляд штреку, б – вигляд каналної мортири

Було проведено випробування 20 патронів в умовах дослідного штреку в МПС згідно з ГОСТ 7140, масою кожного заряду 0,3 кг. При цьому не було запалення у 20 дослідів, що задовольняє вимогам ГОСТ 7140. Допускається отримання до 50% займань (9 займань з 20 дослідів).

При підриванні в каналі мортири енергія вибуху була спрямована на викид (через гирло каналу) розпечених продуктів вибуху (суміш газів, часток ВР, ЕД). Продукти вибуху розширювалися у вибуховій камері і змішувалися з МПС або ППС. Частина їх, здатна до окислення, догоряла в повітрі, що створювала нове, більш сильне полум'я, ніж те, яке при детонації вирвалося з каналу мортири [33].

Далі в умовах дослідного штреку провели випробування на безпеку дії вибуху в ППС.

Для створення вибухонебезпечної суспензії вугільного пилю (0,4 – 0,6 кг / м³) в дослідному штреку на відстані 8 – 11 м від днища встановили пилорозпилювальну мортиру (рис. 4.13), на дно якої помістили заряд ВР масою 0,05 кг з ЕД.

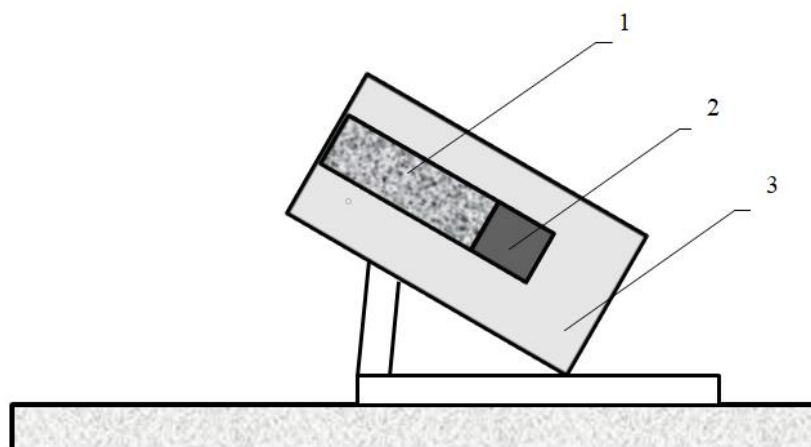


Рис. 4.13 Пилорозпилювальна мортира [7]: 1 – вугільний пил; 2 – заряд ВР; 3 – мортира.

Запобіжні ЕВР витримали випробування при масі заряду 0,7 кг згідно з ГОСТ 7140. Було проведено 5 дослідів згідно з ГОСТ 7140. При цьому не було жодного займання. У таблиці 4.4 наведені результати по запобіжності, яким повинен задовольняти IV клас ВР (при прямому ініціюванні).

Таблиця 4.4

Експериментальне дослідження рівня запобіжності ВР IV класу

Клас ВР	Дослідження в небезпечних умовах по	Результати, кг	
		m ₍₅₀₎	m _{пр}
При підриванні в каналній мортирі			
IV	Газу	0,3	-
IV	Пилу	-	0,7

Дослідні зразки запобіжних ЕВР відповідають нормативам запобіжності ВР IV класу згідно з ГОСТ 7140.

Зважаючи на наведені вище результати випробувань зразків в дослідному штреку, запобіжні ЕВР вважаються безпечними при застосуванні їх в шахтах, небезпечних за газом та пилом.

4.3 Оцінка економічного ефекту виробництва й впровадження запобіжної ЕВР і рекомендації щодо виготовлення патронованих запобіжних ЕВР IV класу

Економічна доцільність створення запобіжних ЕВР визначається за обраними критеріями, серед яких найважливішими є показники безпеки і економічності. Безпека створення та використання запобіжної вибухівки є первісною метою виробничих процесів та наукових досліджень. Показник другого критерію визначається за результатами попереднього техніко – економічного обґрунтування. Орієнтовна калькуляція собівартості запобіжної ЕВР наведена в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5

Калькуляція собівартості на 1 т запобіжної ЕВР IV класу

№	Найменування статей калькуляції	Вартість на виготовлення 1 т запобіжної ЕВР, грн. (без ПДВ)
Прямі матеріальні витрати		
1.	Сировина та матеріали	14382
2.	Допоміжні матеріали	8395
3.	Паливо та енергія на технологічні цілі	987
Прямі витрати на оплату праці		
4.	Заробітна плата виробничих працівників	2923
5.	Відрахування на соціальне страхування	643
	Всього прямих витрат на 1 т запобіжної ЕВР	27330

Розрахунок економічної доцільності створення та впровадження запобіжної ЕВР знаходиться на ДП «НВО «ПХЗ» та розсилці не підлягає.

Згідно з даними таблиці 4.5 розрахункова собівартість з 1 тонни запобіжної ЕВР IV класу дорівнює 27330 грн. Приблизна собівартість 1 тонни амоніту Т – 19 за даними маркетингових досліджень складає 33000 грн. Тобто

економічний ефект від впровадження запобіжних ЕВР складає 5670 грн на 1 тону ВР, що на 20,7 % менше в порівнянні з аналогічними за вибуховими та запобіжними властивостям тротиловмісних ЗВР, у тому числі з амонітом Т-19.

Економія в ціні не виправдана з огляду на захворюваність людей при виробництві тротиловмісних ВР та небезпекою виникнення аварій, пов'язаних з використанням у роботі вибухонебезпечного компонента – тротилу.

При створенні запобіжних ЕВР додатковий економічний ефект може бути отриманий також за рахунок зниження витрат підприємства на виплати при захворюваннях, пов'язаних з роботою робітників з отруйними речовинами (тротил). За ступенем шкідливого впливу на організм людини: амоніти токсичні. Тротил відноситься до 2 класу небезпеки (речовина високонебезпечна). Тротил викликає захворювання печінки (гепатит), професійну катаракту, здатний потрапляти в організм через неушкоджену шкіру. Виникнення професійних захворювань веде до додаткових виплат. Незважаючи на засоби безпеки, які застосовуються на підприємствах, пов'язаних з виробництвом вибухівки, наявність у приміщенні вибухонебезпечного компонента – тротилу ведуть до ризику виникнення аварій. Економічні наслідки цих аварій складно підрахувати. Тому економічна ефективність створення та впровадження запобіжних ЕВР досягається головним чином завдяки їх значній безпечності при створенні.

Отримані зразки запобіжних вибухових речовин виготовлені в лабораторних умовах ДП «НВО «ПХЗ» пройшли лабораторні випробування та підтвердили вибухові й запобіжні властивості на рівні IV класу. Під час відпрацювання технології виготовлення запобіжних ЕВР були встановлені певні залежності властивостей запобіжних ЕВР від технологічних параметрів. З огляду на це, обрано найбільш сприйнятливі режими та умови виготовлення дослідних зразків. Визначено такі технологічні характеристики:

- щільність маси дорівнює 1100 кг/м^3 ;
- в'язкість маси запобіжної ЕВР $125 \text{ Па}\cdot\text{с}$;
- діаметр патрона 36 мм;
- маса патрона 0,3 кг;

– насипна щільність скляних мікросфер 100 – 140 кг/м³.

Основні технологічні параметри та режими виготовлення запобіжних ЕВР наведені у «Рекомендаціях по виготовленню запобіжних ЕВР» (Додаток А). Конструкція патрона запобіжної ЕВР наведена в Додатку Б.

За результатами розробки рецептури запобіжної ЕВР у лабораторних умовах на ДП «НВО «ПХЗ» було складено звіт (Додаток В), у якому наведені рекомендації для подальшого впровадження технології виготовлення запобіжних ЕВР. На основі цих рекомендацій можливе подальше застосування рецептури та технології виготовлення запобіжних ЕВР для впровадження у виробничих умовах.

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження свідчать, що схема створення запобіжних ЕВР має багато спільного із запобіжними амонітами. У той же час розробка запобіжних ЕВР, особливо малого діаметра, вимагає чіткого розуміння впливу багатьох факторів на характеристики кінцевого продукту. Запобіжна ЕВР є багатокомпонентною системою, у якій є складні взаємодії. Створення високоефективних запобіжних ЕВР вимагає пошуку оптимальних значень за складом, густиною і хімічною стійкістю компонентів. Правильний підбір сенсibilізатора і геометрія заряду також відіграють важливу роль.

За результатами досліджень вибухових властивостей дослідних зразків запобіжних ЕВР встановлено:

1. Залежність швидкості детонації від вмісту скляних мікросфер та від густини дослідних зразків запобіжних ЕВР. Зі збільшенням вмісту мікросфер швидкість детонації збільшується до деякого максимального значення (4000 м/с), що залежить від густини ВР, природи і дисперсності мікросфер, а потім поступово починає знижуватися. Найбільш раціональне додавання скляних мікросфер до дослідних зразків запобіжних ЕВР (вміст скляних мікросфер у кількості 3% при густині маси ВР 1100 кг/м³) забезпечує швидкість детонації 3900 м/с.

2. Для дослідних зразків патронованих запобіжних ЕВР характерна передача детонації між патронами на відстань 20 мм.

3. Залежність критичного діаметра запобіжної ЕВР від вмісту скляних мікросфер та густина дослідних зразків запобіжних ЕВР. Величина критичного діаметра дослідних зразків патронованих запобіжних ЕВР при густині 1100 кг/м^3 становить 24 мм.

4. Залежність бризантності від густини запобіжних ЕВР у патронах діаметром 36 мм. Густина у патронах 1100 кг/м^3 забезпечує бризантність дослідних зразків запобіжних ЕВР на рівні 13 мм.

За результатами досліджень запобіжних властивостей дослідних зразків запобіжних ЕВР встановлено:

1. Дослідні зразки мають показник підпалювання вище, ніж у тротиловмісних ЗВР, та більший тиск продуктів горіння при підпалюванні. Це свідчить про те, що запобіжні ЕВР більш стійкі до підпалювання.

2. Під час проведення підривання дослідних зразків запобіжних ЕВР у дослідному штреку в МПС та ППС не відбулося жодного займання, що свідчить про безпечність використання запобіжних ЕВР та віднесенню їх до IV класу.

На підставі розрахунків економічної доцільності створення та впровадження запобіжних ЕВР IV класу встановлено: розрахунковий економічний ефект від впровадження запобіжних ЕВР складає 5670 грн. на тону ВР, що на 20,7% менше в порівнянні з аналогічними за вибуховими та запобіжними властивостями тротиловмісними ЗВР, у тому числі з амонітом Т-19. За результатами досліджень у даному розділі опубліковано [33,139].

Виконані експериментальні дослідження дають підставу сформулювати друге наукове положення: *«Залежність відносної бризантності та швидкості детонації від густини заряду запобіжної ЕВР IV класу виражається квадратичною функцією, що являє собою параболу, максимальне значення якої відповідає густині заряду 1100 кг/м^3 , що містить 3% скляних мікросфер».*

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, у якій наведено вирішення науково-технічної задачі використання в шахтах небезпечних за вибухами газу та пилу, запобіжних ЕВР з метою переходу на безтритилові ВР.

На підставі вперше встановлених характеристик вітчизняних дослідних зразків патронованих запобіжних ЕВР сенсibilізованих скляними мікросферами вирішено науково-технічну задачу забезпечення потрібної енергії вибуху при руйнуванні гірських порід, запобіжних властивостей на рівні IV класу та підвищення екологічної безпеки під час проведення підривних робіт у шахтах, небезпечних за вибухом газу та пилу .

Основні наукові й практичні результати роботи:

1. Виконано аналіз науково-технічних передумов для створення та впровадження нового виду екологічно безпечних запобіжних ЕВР. На підставі цього аналізу встановлено, що подальший розвиток та вдосконалення ЗВР повинно базуватися на ЕВР.

2. Розроблено рецептуру для базового складу запобіжної ЕВР. Вибір рецептури для подальшого виготовлення запобіжної ЕВР провели, беручи до уваги оптимальні значення кисневого балансу, теплоти вибуху, температури вибуху. Визначено продукти розкладання при вибуховому перетворенні запобіжних ЕВР.

Обрана рецептура за наведеними розрахунковими вибуховими показниками не поступається аналогічним показникам тритиловмісних ЗВР, а за показником екологічної безпеки, що відображає кількість викидів отруйних газів, переважає тритиловмісні ЗВР.

3. Прийнято за полум'ягасник використовувати NaCl, який утворювався в дрібнодисперсному вигляді внаслідок введення до емульсійної основи пари іонообмінних солей NaNO_3 та NH_4Cl . Кількість полум'ягасника, необхідна для забезпечення запобіжних властивостей, дорівнює 8%, що сприяє збереженню

вибухових властивостей потрібних для виконання корисної роботи під час руйнування гірських порід.

4. Під час теоретичних розрахунків рецептури запобіжної ЕВР встановлено такі залежності від вмісту NaCl: залежність теплоти вибуху запобіжної ЕВР, залежність об'єму газоподібних продуктів вибуху, залежність кисневого балансу.

5. Розроблено методику оцінки тиску на межі «заряд запобіжної емульсійної вибухової речовини» та «гірська порода». Визначено ударні адиабати дослідної запобіжної ЕВР. Тиск на межі «заряд запобіжної ЕВР» та «вугілля» дорівнює $4,9 \cdot 10^9$ Па.

6. Розраховано основні запобіжні властивості дослідної рецептури запобіжної ЕВР. Маса заряду запобіжної ЕВР, при якій в заданих умовах підривання повинні бути відсутні займання дорівнює 0,732 кг. Розрахункове значення розширення бомби Трауця 301 см^3 , що характеризує працездатність дослідної запобіжної ЕВР.

7. Визначено наступні залежності: залежність зміни в'язкості емульсії від часу та швидкості перемішування, залежність зміни в'язкості емульсії від зменшення температури, зміна густини та в'язкості запобіжної ЕВР від кількості скляних мікросфер, що є основою для розробки режимів виготовлення запобіжних ЕВР і видачі рекомендацій.

8. Проведено диференційний термічний аналіз запобіжної ЕВР, у результаті чого встановлено утворення під час іонообмінної хімічної реакції між NaNO_3 та NH_4Cl солі NaCl.

9. Визначено властивості дослідних зразків патронованих ЕВР згідно з обраними методиками проведення випробувань та встановлено для патронованих запобіжних ЕВР залежність швидкості детонації від вмісту мікросфер і густини запобіжної ЕВР, залежність критичного діаметра від вмісту мікросфер і густини запобіжної ЕВР, відповідність забезпечення запобіжних властивостей на рівні IV класу.

10. На підставі розрахунків економічної доцільності створення та впровадження запобіжних ЕВР IV класу встановлено: розрахунковий

економічний ефект від впровадження запобіжних ЕВР складає 5670 грн. на тонну ВР, що на 20,7 % менше в порівнянні з аналогічними за вибуховими та запобіжними властивостями тротиловмісних ЗВР, у тому числі з амонітом Т-19.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. НПАОП 0.00-1.66-13. Правила безпеки під час поводження з вибуховими матеріалами промислового призначення: затв. М-вом енергетики та вугіл. пром-ті України від 12.06.2013 р. № 355. Луганськ: ЛЕТЦ, 2013. 194 с.
2. Дубнов Л.В. Предохранительные взрывчатые вещества в горной промышленности. – М., Л.: Углетехиздат, 1953. 149 с.
3. Кукиб Б. Н., Росси Б.Д. Высокопредохранительные взрывчатые вещества. – Москва: Недра, 1980. 172 с.
4. Зенин В.И., Вайнштейн Б.И., Бабицкий В.Н. Основные положения новой классификации предохранительных ВВ. В кн.: Взрывное дело, 78/35. М.: Недра, 1977. С. 117-124.
5. Андреев К.К. Состояние и перспективы развития предохранительных ВВ во Франции. М.: Углетехиздат, 1963. 32 с.
6. Broadbent C.V., Greenham R.E. A Decade of Progress of Permitted Explosives. *World Coal*. 1977. Vol. 3, No 2. P. 26-28.
7. Соколов В.В., Терещук Р.М., Григор'єв О.Є. Технологія та безпека виконання підривних робіт: навч. посіб. для ВНЗ. Дніпро.: НГУ, 2017. 314 с.
8. Курляк А.В., Соколов В.В., Устименко Е.Б., Балакин О.А. Предохранительные эмульсионные взрывчатые вещества. Оценка рецептурных факторов влияния на свойства. *Сборник научных трудов НГУ*. Днепр, 2018. № 56. С. 42-49.
9. Калякин С.А. Взаимодействие кристаллов солей-ингибиторов с продуктами детонации взрывчатого вещества. *Физика и техника высокоэнергетической обработки материалов*. Днепропетровск, 2007. С. 10-19.
10. Толстых К.С., Бутуков А.Ю. Пути дальнейшего снижения травматизма при взрывных работах в угольных шахтах. *Уровень, динамика и причины производственного травматизма на угольных шахтах при ведении взрывных работ*. Макеевка, 1983. С. 3-5.

11. Казачков В.С. Применение статистических методов при определении поджигаемости предохранительных взрывчатых веществ. *Безопасность взрывных работ, улучшение проветривания в угольных шахтах*. Макеевка, 1983. С. 14-15.
12. Дубнов Л.В., Романов А.И. О возбуждении горения бризантных ВВ взрывным импульсом. *Взрывное дело*. 1963. № 529. С. 179-186.
13. Зенин В.И., Манжос Ю.В. Исследование путей предотвращения выгораний ВВ в шпурах. *Снижение травматизма при взрывных работах в угольных шахтах*. Макеевка, 1985. С. 30-38.
14. Манжос Ю.В. Влияние теплофизических свойств ВВ на их устойчивость против выгорания. *Снижение травматизма при взрывных работах в угольных шахтах*. Макеевка, 1990. С. 19-26.
15. Зенин В.И., Казачков В.С. Метод определения устойчивости предохранительных ВВ против выгорания. *Взрывное дело*. 1982. № 84/41. С. 97-103.
16. Галаджий Ф.М., Бондаренко В.Н. Определение склонности предохранительных ВВ к поджиганию от взрывного импульса. *Взрывное дело*. 1970. № 68/25. С. 131-134.
17. Совершенствование предохранительных взрывчатых веществ за рубежом / С.А. Щекотин и др. М.: ВНИИПИ, 1983. 98 с.
18. Худяков М.Я. Определение количества ядовитых газов при взрывных работах в шахтах. *Техника безопасности, охрана труда и горноспасательное дело*. 1973. № 8. С. 24-25.
19. Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С. Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1988. 358 с.
20. Светлов Б.Я. Ядовитые газы при взрывных работах. *Взрывное дело*. 1960. № 45/2. С. 101-117.
21. Калякин С.А., Грек В.А. Современное состояние взрывных работ и перспективы развития предохранительных взрывчатых веществ. *Взрывное дело в Украине. Современное состояние проблемы перспективы развития*: матер. научно-технич. конф. (г. Павлоград, 09-10 ноября 2006 г.). Павлоград: ПХЗ, 2006.

22. Соболев В.В. Технология и безопасность выполнения взрывных работ: учебник. Д.: Национальный горный университет, 2017. 314 с.

23. Калякин С.А. Современные принципы построения предохранительных ВВ. *Современные технологии ведения буровзрывных работ, их экологическая эффективность и техногенная безопасность*: матер. VII межд. научно-техн. конф. (Крым, 24-28 июня, 2008 г.). Крым, 2008.

24. Шиман Л.Н., Устименко Е.Б., Подкаменная Л.И., Кириченко А.Л., Касперский Й.Г. Опыт применения бестротилового эмульсионного взрывчатого вещества марки «ЕРА» на взрывных работах при зарядании скважин механизированным способом с использованием смесительно-зарядных машин. *Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського*. Кременчук, 2007. Вип. 5/(46). Ч. 1. С.113-117.

25. Кириченко А.Л., Шиман Л.Н., Устименко Е.Б., Подкаменная Л.И. Опыт механизированного зарядания скважин эмульсионных ВВ марки «ЕРА», в том числе с продуктами переработки твердого ракетного топлива. *Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського*. Кременчук, 2008. Вип. 1/(48), Ч. 1. С. 94-96.

26. Шиман Л.Н., Устименко Е.Б., Кириченко А.Л., Подкаменная Л.И. Формирование комбинированных скважинных зарядов ВВ при взрывных работах на дневной поверхности. *Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського*. Кременчук, 2008. Вип. 6/(53) Ч. 1. С. 114-117.

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

28. Устименко Е.Б., Шиман Л.Н., Кириченко А.Л. Особенности свойств ЭВВ для безопасного применения их при взрывных работах. *Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського*. Кременчук, 2009. Вип. 2/(55), Ч. 1. С. 86-89.

29. Куприн В.П., Коваленко И.Л. О детонационных характеристиках эмульсионных взрывчатых веществ и гранэммитов. *Информационный бюллетень УСИВ*. 2010. № 3. С. 7-11.

30. Шиман Л.Н. Безпека процесів виробництва та використання на гірничих підприємствах емульсійних вибухових речовин марки "ЕРА": дисер. докт. техн.

наук: 05.26.01 / Державний ВНЗ «Нац. гірничий ун-т». Дніпропетровськ, 2010. 412 с.

31. Евдокимов, Е.И., Колганов Е.В. Становление и развитие производства промышленных ВВ в России. *Горный журнал*. 2006. № 5. С. 9-12.

32 Аншиц А.Г., Аншиц Н.Н., Дерибас А.А., Караханов С.М., Касаткина Н.С., Пластинин А.В., Решетняк А.Ю., Сильвестров В.В. Скорость детонации эмульсионных взрывчатых веществ с ценосферами. *Физика горения и взрыва*. 2005. № 5., Т. 41. С. 119-127.

33. Курляк А.В., Соболев В.В. Взрывчатые и предохранительные характеристики опытного образца отечественного предохранительного ЭВВ IV класса. *Физико-технические проблемы горного производства*. 2020. № 22. С 185-196.

34. Дерибас А.А., Медведев А.Е., Решетняк А.Ю., Фомин В.М. Детонация эмульсионных взрывчатых веществ с полыми микросферами. *Доклады РАН*. 2003. № 6, Т.389. С.163-165.

35. Сахипов Р.Х., Соснин В.А., Филипов А.И., Дорин Н.Б. Исследование детонационных характеристик эмульсионных взрывчатых веществ типа «вода в масле». *Химическая физика процессов горения и взрыва: матер. IX Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву* (г. Суздаль, 19-24 ноября 1989 г.). Суздаль, 1989. С. 9-11.

36. Масаев Ю.А., Доманов В.П., Кузнецова К.В. Создание новых предохранительных ВВ основа безопасности взрывных работ. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2006. № 5. С. 33-34.

37. Доманов В.П., Соленцов Р.В. Безопасность применения и перспективы совершенствования взрывчатых веществ для угольных шахт Кузбаса. *Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности*. 2010. № 1. С. 121-124.

38. Шиман Л.Н., Устименко Е.Б., Голинько В.И., Соболев В.В. Безопасность процессов производства и применения эмульсионных взрывчатых веществ с компонентами утилизируемых вооружений. Днепропетровск: «Лира», 2013. 526 с.

39. Шевцов Н.Р., Таранов П.Я., Левіт В.В., Гудзь О.Г. Руйнування гірських порід вибухом: Підручник для вузів. 4-е видання перероб. і доп. Донецьк: ТОВ Лебідь, 2003. 272 с.

40. Морозов М.В., Манжос Ю.В. Исследование влияния различных добавок на взрывчатость угольной пыли. *Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів: збірка доповідей VII міжнародної наукової конференції аспірантів і студентів.* (м. Донецьк, 15-17 квітня, 2008 р.). Донецьк: ДонНТУ, 2008. Т.2. 262 с. (С. 140-141)

41. Сургай А.Н., Манжос Ю.В. Обеспечение безопасности взрывных работ в угольных шахтах. *Способы и средства создания безопасных и здоровых условий труда в угольных шахтах.* Макеевка, 2005. Ч. 2. С. 137-142.

42. Колганов Е.В., Соснин В.А., Илюхин В.С. Состояние и перспективы развития предохранительных взрывчатых веществ. *Взрывное дело.* 2007. №98/55. С.150-165.

43. Бутуков А.Ю., Манжос Ю.В., Варварок С.Г. Состояние взрывных работ на угольных шахтах Украины и меры повышения их безопасности. *Способы и средства создания безопасных и здоровых условий труда в угольных шахтах.* Макеевка, 2000. С.55-65.

44. Масаев Ю.А, Копытов А.И., Першин В.В. Направление повышения безопасности использования взрывчатых веществ в угольных шахтах. *Вестник КузГТУ.* 2012. № 3. С.74-77.

45. Светлов Б.Я., Яременко Н.Е. Теория и свойства промышленных взрывчатых веществ. М.: Недра, 1973. 208 с.

46. Murata T. Диффузионная теория горения метана. *Japan Sci. Rev. Engang Dsci.* 1952. № 4. P. 421-427.

47. Тимофеева А.М., Манжос Ю.В. Исследования возможностей обеспечения предохранительных свойств ЭВВ. *Инновационные перспективы Донбаса: матер. междунар. научн.-практ. конф.* (г. Донецк, 20-22 мая, 2015 г.). Донецк, 2015. С. 71-75.

48. Ishchenko O.K., Konoval V.M., Ishchenko K.S. Efficiency of preparation of mountain massat careers of building materials. *Scientific bulletin of NMU*. 2018. № 4. P. 92-99.

49. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ: учебное пособие для вузов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 397 с.

50. Куринной В.П. Теоретические основы взрывчатого разрушения горных пород: монография. Днепр: Экономика, 2018. 280 с.

51. Жданов Ю.В., Андержанов С.Р., Соснин В.А., Соснин А.В. Полимерные микросферы в эмульсионных взрывчатых веществах. *Вестник технологического университета*. 2016. № 19. С. 7- 10.

52. Ананьин А.А., Жуков Ю.Н., Янкилевич В.М., Соколов Е.В., Жуков А.Н. Порэммит ПП-IV-36 – предохранительное эмульсионное ВВ нового поколения. *Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности*. 2007. № 01. С. 66-72.

53. Кук М.А. Наука о промышленных взрывчатых веществах: пер. с англ. / под ред. Г.П.Демидюка, Н.С.Бахаревича. М.: Недра, 1980. 453 с.

54. Илюхин В.С., Соснин В.А., Черемухина В.И., Макогон Л.В. Свойства матричных эмульсий и взрывчатых веществ на их основе. *Горный журнал*. 2003. № 12. С. 36-40.

55. Кутузов Б.Н. Разрушение горных пород взрывом (взрывные технологии в промышленности) ч. II.: Учебник для вузов. 3-е издание, переработанное и дополненное. М.: Издательство Московского государственного горного университета, 1994. 448 с.

56. Anshits N .N., Mikhaylova O. A., Rabchevskiy E. V. et al. Morphology of narrow fractions of power fly ash cenospheres and utilization of this as sensitizing agents for emulsion explosives. *Coal Science & Technology: Proc. Int. Conf. (Okinawa, Japan, 9-14 October, 2005)*. Okinawa, Japan, 2005. P. 603. P. 1-8.

57. Сторчак С.О., Кривцов М.В., Поплавський В.А. Виготовлення і застосування емульсійних вибухових речовин на кар'єрах. К.: Експо-Дата, 2004. 95 с.

58. Справочник азотчика. Производство разбавленной и концентрированной азотной кислоты. Производство азотных удобрений. Техника безопасности производств связанного азота и органических продуктов. М.: Химия, 1987. 455 с.

59. Олевский В.И. Технология аммиачной селитры. М.: Химия, 1978. 312 с.

60. Общая химическая технология: учебник для технических вузов / А.М. Кутепов и др. М.: Академкнига, 2007. 528 с.

61. Шиман Л.Н., Соколов В.В. Исследование основных взрывчатых характеристик эмульсий. *Науковий вісник НГУ*. 2009. № 12. С.20-22.

62. Шиман Л.Н., Устищенко Е.Б., Соколов В.В. Исследование параметров безопасности эмульсий при термических воздействиях и в процессе газогенерации. *Науковий вісник НГУ*. 2009. № 10. С. 27-30.

63. Шиман Л.Н. Исследование свойств эмульсий с добавками воды, использованной в процессе гидроразмыва твердого ракетного топлива / Л.Н.Шиман, В.В.Соколов // *Науковий вісник НГУ*. – 2009. - №11. – С. 17-19.

64. Соснин В.А., Колганов Е.В. Исследование процесса детонации в эмульсионных промышленных взрывчатых веществах. *Химическая физика*. 2003. № 8, Т. 22. С. 100- 107.

65. Yoshida M., Iida M., Tanaka K., Fujiwara S., Kusakabe M., Shiino K. Detonation behavior of emulsion explosives containing glass microballoons. *The Detonation Symposium: 8th International Detonation Symposium* (Albuquerque, New Mexico, 15-19 July, 1985). Albuquerque, New Mexico 1985. P.120-124.

66. Tanaka K. Shock compression of solid with voids by gridless Lagrangian SPH. *Shock Compression of Condensed Matter: AIP Conference Proceedings* (July 28, 2005). China, 2005. Issues 1. P.1117-1120.

67. Ефремов Э.И., Петренко В.Д., Пастухов А.И. Прогнозирование дробления горных массивов взрывом. Киев: Наукова думка, 1990. 120 с.

68. Крысин Р.С., Новинский В.В. Модели взрывного дробления горных пород. Днепропетровск: Арт-Пресс, 2006. 144 с.

69. Войтенко А.Е. Термоупругие напряжения за ударной волной в твердом теле. *Известия вузов. Горный журнал*. 1990. №4. С. 58-61.

70. Петелин Э.А. О критерии рационального энергонасыщения горных пород. *Наукові праці ДонНТУ*. 2013. № 2 (19). С. 19-23.

71. Прокопенко В.С. Разрушение горных пород скважинными зарядами взрывчатых веществ в рукавах: монография. Киев: КПИ им. Игоря Сикорского: изд-во «Политехника», 2017. 206 с.

72. В.В.Соболев , В.В.Куливар , О.Л.Кириченко , А.В.Курляк , О.О.Балакін. Оцінка ударно-хвильових параметрів у ближній зоні вибуху при руйнуванні гірських порід свердловинними зарядами. *Науковий вісник НГУ*. 2020 № 2. С. 47 – 52.

73. Трунина Р.Ф. Свойства конденсированных веществ при высоких давлениях и температурах. Арзамас-16: Всесоюзный НИИ экспериментальной физики, 1992. 398 с.

74. Соболев В.В., Куливар В.В., Мельников Д.В., Кириченко А.Л. Оценка параметров ударного сжатия породы при контактном взрыве заряда взрывчатого вещества. *Перспективи розвитку будівельних технологій*: матеріали 12-ої міжнар. наук.-практ. конф. молодих вчених, аспірантів і студентів. (м. Дніпро, 19-20 квітня, 2018 р.) Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2018. С. 132-135.

75. Даниленко В.В. Взрыв: физика, техника, технология. Москва: Энергоатомиздат, 2010. 784 с.

76. Zhi S., & Elsworth D. The role of gas desorption on gas outbursts in underground mining of coal. *Geomech Geophys Geo-energ Geo-resour*. 2016. № 2. P. 151-171.

77. Sobolev, V.V., Ustimenko, E.B., Nalisko, N.N., & Kovalenko, I.L. The macrokinetics parameters of the hydrocarbons combustion in the numerical calculation of accidental explosions in mines. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2018. № 1. P. 89-98.

78. Nalisko, M., Sobolev, V., Rudakov, D., & Bilan, N. Assessing safety conditions in underground excavations after a methane-air mixture explosion. *Ukrainian school of mining engineering: E3S Web of Conferences*, 123. (Berdiansk, Ukraine, 22 oct., 2019). Berdiansk, Ukraine 2019.

79. Rudakov, D., & Sobolev, V. (2019). A Mathematical Model of Gas Flow during Coal Outburst Initiation. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2019. Vol. 29. P. 791-796.

80. Chen Z.Y., Jin B.C., & Wu C.F. Study on catastrophe of coal and gas outburst in coaltunneling face. *J Chem Pharm Res*. 2014. № 6 (6). P. 419-425.

81. Fan C.J., Li S., Luo M.K., Du, W.Z., & Yang, Z.H. Coal and gas outburst dynamic system. *Int J Mining Sci Technol*. 2017. № 27 (1). P. 49-55.

82. Соболев, В.В. К вопросу о природе образования выбросоопасных углей. *Сборник научных трудов НГУ*. Днепропетровск: РИК НГУ, 2003. № 1(17). P. 374-383.

83. Соболев, В.В. (2009). Предполагаемые условия, причины и параметры образования выбросоопасных углей. Форум гірників – 2009. Матеріали міжнар. конф. "Підземні катастрофи: моделі, прогноз, запобігання". *Сборник научных трудов НГУ*. Днепропетровск: РИК НГУ, 169-179.

84. Pivnyak, G.G., Sobolev, V.V., & Filippov, A.O. Phase transformations in bituminous coals under the influence of weak electric and magnetic fields. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2012. № 5. P. 43-49.

85. Soboliev, V., Bilan, N., & Samovik, D. Magnetic stimulation of transformations in coal. *Mining of Mineral Deposits. Leiden: CRC Press/Balkema*. 2013. P. 221-225.

86. Петухов И.И., Линьков, А.М. Механика горных ударов и выбросов. М.: Недра, 1983. 279 с.

87. Алексеев А.Д. Физика угля и горных процессов. Киев: Наукова Думка, 2010. 423 с.

88. Булат, А.Ф., Лукинов, В.В., Пимоненко, Л.И., Безручко, К.А., Бурчак А.В. Геологические основы и методы прогноза выбросоопасности угля, пород и газа: монография. Днепропетровск: Монолит, 2012. 359 с.

89. Росси Б.Д. Ядовитые газы при подземных взрывных работах. М.: Недра, 1966. 92 с.

90. Баскевич А.С., Куливар В.В., Чоботько И.И., Курляк А.В., Балакин О.А. Об устойчивости связи двухатомной молекулы в поле электрического заряда. *Сборник научных трудов НГУ*. 2020. № 60, с. 26-37.

91. Термодинамическое изучение индивидуальных ВВ и их смесей / Ю.А. Лебедев, Г.Г. Липанин, В.И. Пепекин. *Взрывное дело*. 1963. № 62/9. С. 80-90.

92. Худяков М.Я. Определение количества ядовитых газов при взрывных работах в шахтах. *Техника безопасности, охрана труда и горноспасательное дело*. 1973. № 8. С. 24-25.

93. Sobolev V.V., Chernay A.V., Bilan N.V. Quantume-mechanical calculation of the AgN_3 chemical bonds stability at action of laser radiation / *Explosive production of new materials: science, technology, business and innovations* / Edited by A.A.Deribas and Yu.V.Scheck. – Moscov: TORUS PRESS, 2010. – P. 71-72.

94. Соболев В.В., Кириченко А.Л. Метод построения ударных адиабат и численный анализ ударного сжатия горных пород. *Розробка, використання й екологічна безпека сучасних гранульованих та емульсійних вибухових речовин: Х міжнар. наук.-техн. конф. (м. Кошице, 2-9 лют., 2014 р.)*. Кременчук: КрНУ, 2014. С. 12-16.

95. Соболев В.В., Ищенко Б.С. О механизмах образования дополнительных вредных газов в продуктах детонации. *Информационный бюллетень украинского союза инженеров-взрывников*. 2015. № 28. С. 17 -24.

96. Соболев В.В. Закономерности изменения энергии химической связи в поле точечного заряда. *Доповіди НАН України*. 2010. №4. С. 88-95.

97. Фролков Г.Д. Механохимические эффекты с образованием газовой фазы при разрушении углей выбросоопасных шахтопластов. *Деформирование и*

разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках. Симферополь: Таврический университет, 2001. С. 152-153.

98. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвичи др. М.: Наука, 1974. 351 с.

99. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973. 49 с.

100. Радциг В.А. Химически активные центры на поверхности измельченного кварца. *Механоэмиссия и механохимия твердых тел*: доклады VII Всесоюзного симпозиума. Ташкент, 1981. Ч.1 С. 24-28.

101. Ярым-Агаев Ю.Н., Бутягин П.Ю. О короткоживущих активных центрах в гетерогенных механохимических реакциях. *Доклады АН СССР*. 1972. Т. 207. С. 892-896.

102. Симионеску К. Механохимия высокомолекулярных соединений / К. Симионеску: пер. с рум. / под ред. Н.К.Барамбойма. М.: Мир, 1970. 357 с.

103. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.

104. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ. *Успехи химии*. 2006. № 3, Т. 75. С. 203-216.

105. Хайнеке Г. Трибохимия: пер. с. англ / под ред. Г. Хайнеке. М.: Мир, 1987. 584 с.

106. Технические требования к патронированным ВВ IV и V классов. *Методика предварительной (аналитической) оценки основных свойств предохранительных ВВ*. Макеевка: МакНИИ, 1983. 88 с.

107. Определение плотности вещества с использованием устройств для измерения удельного веса на базе аналитических весов АХ-200 с приставкой SMK. *Методика МТ-7-2007*. Павлоград: ГП «НПО «ПХЗ», 2007. 20 с.

108. Определение температуры кристаллизации эмульсии. Вещества и материалы, обладающие взрывчатыми свойствами. *Методика МТ-1-2005*. Павлоград: ГП «НПО«ПХЗ», 2005. 11с.

109. Определение плотности эмульсионной матрицы весовым методом. *Методика МТ-1-2007*. Павлоград: ГП «НПО «ПХЗ», 2007. 11 с.
110. Определение вязкости. *Методика МТ-8-2006*. Павлоград: ГП «НПО «ПХЗ», 2006. 27 с.
111. Кухлинг Х. Справочник по физике: пер. с нем. 2-е изд. / под ред. Х. Кухлинга. М.: Мир, 1985. 520 с.
112. Лоскутова Л.А., Егоров А.П. Химическая физика взрывчатых систем. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2001. 107 с.
113. Проведение дифференциального термического анализа и термической гравиметрической оценки. *Методика МТ-7-2003*. Павлоград: ГП «НПО «ПХЗ», 2003. 23 с.
114. Шиман Л.Н., Соболев В.В. Экспериментальные исследования характеристик патронированных ЭВВ, обеспечивающих стабильность компонентов. *Науковий вісник НГУ*. 2009. № 2. С. 38-40.
115. Афанасенков А.Н., Котова Л.И., Кукиб Б.Н. О работоспособности промышленных ВВ. *Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация*. Черногловка: ОИХФ РАН, 1992. С. 34-35.
116. Определение восприимчивости образцов ВМ к детонационному импульсу. *Методика МТ-14-2001*. Павлоград: ГП «НПО «ПХЗ», 2001. 16 с.
117. Зельдович Я.Б., Компанец А.С. Теория детонации. М.: ГИТТЛ, 1955. 268 с.
118. Селиванов В.В., Соловьев В.С., Сысоев Н.Н. Ударные и детонационные волны. М.: Изд-во МГУ, 1990. 256 с.
119. Кириченко А.Л., Курляк А.В., Балакин О.А., Баскевич А.С. Развитие представлений о роли микроскопических включений инициирующих взрывчатых веществ на процессы возбуждения детонации лазерным моноимпульсом. *Ukrainian school of mining engineering: E3S Web of Conferences Volume 123*. (Berdiansk, Ukraine, sept. 3-7, 2019). Berdiansk, Ukraine 2019.
120. Chernai, A.V., Sobolev, V.V., Chernaj, V.A., Ilyushin, M.A., Dlugashek, A. Laser ignition of explosive compositions based on di-(3-hydrazino-4-amino-1,2,3-

triazole)-copper(II) perchlorate. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2003. Vol. 39, Iss. 3. P. 335-339.

121. Chernai, A.V., Sobolev, V.V., Chernaj V.A., Ilyushin M.A., Dlugashek A. Laser initiation of charges on the basis of di-(3-hydrazino-4-amino-1,2,3-triazol)-copper (II) perchlorate. *Fizika Goreniya i Vzryva*. 2003. Vol. 39, Iss.3. P. 105-110.

122. Chernai, A.V., Sobolev, V.V. Ilyushin, M.A., Zhitnev N.E., Petrova N.A. On the mechanism of ignition of energetic materials by a laser pulse. *Chemical Physics Reports*. 1996. Vol. 15, Iss. 3. P. 457-462.

123. Определение чувствительности веществ к удару падающим грузом на копре БАМ. *Методика МТ-2-2000*. Павлоград: ГП «НПО «ПХЗ», 2000. 33 с.

124. Определение чувствительности веществ к трению к фрикционным воздействиям (к трению) на фрикционном приборе БАМ. *Методика МТ-3-2000*. Павлоград: ГП «НПО «ПХЗ», 2000. 30 с.

125. Определение химической стабильности (стойкости). *Методика МТ-12-2004*. Павлоград: ГП «НПО «ПХЗ», 2004. 11 с.

126. Lee J., Sandstrom F.W. Detonation and shock initiation properties of emulsion explosives. *Detonation Symposium: 9th Intern Detonation Symposium*, 1989. P. 263-271.

127. Cooper J., Leiper A.G., Neilson W.G. Molecular and microscopic structural effects in the detonation of fluid explosives. *Detonation Symposium: 12th Intern. Detonation Symposium (California, 11-16 aug., 2002)*. California, 2002. P. 123-129.

128. Lee J., Person P. A. Detonation behavior of emulsion explosive. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 1990. Vol. 15. P. 208-216.

129. Юношев А.С., Пластинин А.В., Сильвестров В.В. Исследование влияния плотности эмульсионного взрывчатого вещества на ширину зоны реакции. *Физика горения и взрыва*. 2012. № 3, Т. 48. С. 79-88.

130. Определение скорости детонации. *Методика МТ-13-98*. Павлоград: ГП «НПО «ПХЗ», 1998. 24 с.

131. Определение способности к передаче детонации. *Методика МТ-4-97*. Павлоград: ГП «НПО «ПХЗ», 1997. 12 с.

132. Определение критического диаметра. *Методика МТ-12-97*. Павлоград: ГП «НПО «ПХЗ», 1997. 16 с.

133. Курляк А.В. Дослідження критичного діаметра дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин. *Молодь: Наука та інновації-2020*: матеріали VII Всеукраїнської наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених (м. Дніпро, 26-27 лист. 2020 р.). Том 7. Геомеханіка. Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2020. С. 10 – 11.

134. Wescott B.L., Stewart D.S., Davis W.C. Equation of state and reaction rate for condensed phase explosives. *Journal of Applied Physics*. 2005. Vol. 98. P. 053514 (1-10).

135. Определение бризантности. *Методика МТ-6-97*. Павлоград: ГП «НПО «ПХЗ», 1997. 31 с.

136. Определение поджигаемости предохранительных взрывчатых веществ. *Методика МТ-56-2008*. Павлоград: ГП «НПО «ПХЗ», 1997. 15 с.

137. Кондриков Б.Н., Козак Г.Д. Изучение воспламеняемости предохранительных ВВ в присутствии угля. *Взрывное дело*. 1973. № 72/29. С. 217-225.

138. Зенин В.И., Казачков В.С. Метод определения устойчивости предохранительных ВВ против выгорания. *Взрывное дело*. 1982. № 84/41. С. 97-103.

139. Курляк А.В. Визначення підпалювання дослідного зразка запобіжної емульсійної вибухової речовини IV класу. *Збірник наукових праць НГУ*. 2020. № 61. С. 18 -26.

РЕКОМЕНДАЦІЇ ПО ВИГОТОВЛЕННЮ ДОСЛІДНИХ ЗРАЗКІВ ЗАПОБІЖНИХ ЕВР

Основні параметри і характеристики запобіжних ЕВР

Найменування показника	Норма для запобіжної ЕВР
1. Зовнішній вигляд запобіжних ЕВР в патроні	Пластична однорідна маса білого кольору
2. Діаметр патрона, мм	36±1
3. Маса вибухівки в патроні, кг	0,3±0,01
4. Густина вибухівки в патроні, кг/м ³	1100 – 1150
5. Масова частка води, %	10 – 12

Технологічні параметри при приготуванні маси запобіжної ЕВР

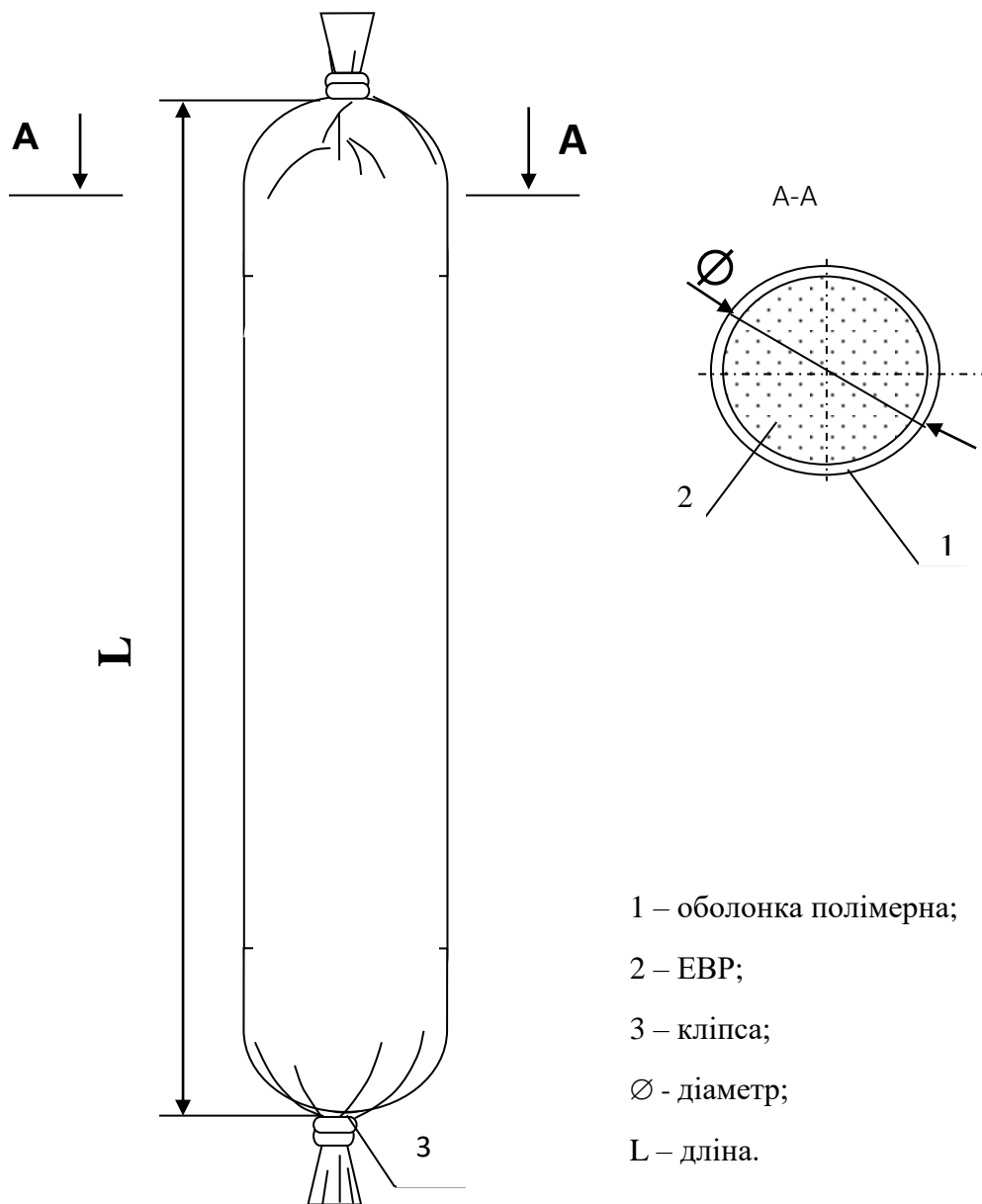
Найменування Показника	Норма
1. Зовнішній вигляд маси вибухівки (у змішувачі)	Пластична однорідна маса білого кольору
2. Густина маси вибухівки при t = 20°C, кг/м ³	1050-1150
2. Густина маси вибухівки при t = 70°C, г/см	1000-1120
3. В'язкість маси вибухівки при t = 20°C, Па·с	120 – 135
4. В'язкість маси вибухівки при t = 70°C, Па·с	100-115

Компонентний склад запобіжних ЕВР (рекомендований)

Найменування компонентів	Склад, %	НД
1. Найменування компонентів	50 – 60	ГОСТ 2
2. Селітра натрієва	10 - 15	ГОСТ 828
3. Вуглеводні аліфатичні граничні C ₂ -C ₁₂	1 - 3	Імпорт
4. Хлористий амоній	6 - 10	ГОСТ 2210
5. Скляні мікросфери	3 - 4	Імпорт

Характеристики запобіжних ЕВР

Найменування показника	Норма для запобіжних ЕВР
Розрахункові показники	
1. КБ, %	- 0,69
2. Теплота вибуху, кДж/кг	2305
3. Об'єм газу, л/кг	918
4. Температура вибуху, град.·К	2054
5. Тротиловий еквівалент за теплою вибуху	0,8
Експериментальні показники	
1. Швидкість детонації, м /с	3900 – 4300
2. Чутливість до удару (на копрі БАМ за методикою МТ – 2- 2005), Дж, більш	50
3. Чутливість до тертя (на копрі БАМ за методикою МТ – 3- 2000), Н, більш	360
4. Критичний діаметр детонації, мм	23 – 25
5. Передача детонації на відстань, мм, не менше: - між сухими патронами діаметром, мм: 36±1	20
6. Бризантність, мм не менш	13
7. Токсичність складу	Помірно небезпечний (3 – й клас)
8. Чутливість до капсуль – детонатора № 8	Чутливі

КОНСТРУКЦІЯ ПАТРОНА ЗАПОБІЖНИХ ЕВР

Патрон запобіжних ЕВР

Государственное предприятие «Научно-производственное объединение»
«Павлоградский химический завод»

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ДП «НВО «ПХЗ» -
Главный конструктор РДТТ
д. т. н.

_____ Л.Н. Шиман
« ____ » _____ 2019 г.

ОТЧЁТ

ПО ТЕМЕ:

«РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ
(ПЭВВ) В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ »

Директор технический –
первый заместитель главного конструктора
РДТТ
д.т.н.

_____ С.Б. Устименко
« ____ » _____ 2019 г.

Первый заместитель директора НИИ ВЭМ
(по науке)

_____ Л.И.Подкаменная
« ____ » _____ 2019 г.

Руководитель группы ТГ – 4.2 НИИ ВЭМ

_____ А.В.Курляк
« ____ » _____ 2019 г.

РЕФЕРАТ

Отчет: 19 с., таблиц 6, рисунков 10, приложения 2.

Настоящий отчёт составлен по результатам выполнения лабораторных работ по разработке рецептурного состава предохранительного ЭВВ.

Лабораторная отработка проводилась на основании «Программы проведения работ по изготовлению лабораторных образцов предохранительных ЭВВ».

В отчёте изложены результаты отработки рецептуры предохранительного эмульсионного взрывчатого вещества, технология изготовления опытных образцов ПЭВВ в лабораторных условиях, расчётные характеристики опытной рецептуры, экспериментальные взрывчатые показатели и предохранительные свойства опытной рецептуры.

Содержание

	с.
Перечень условных обозначений	4
Введение	5
Отработка технологии изготовления опытных образцов ПЭВВ.	6
Определение взрывчатых характеристик образцов предохранительных ЭВВ.	14
Определение предохранительных свойств выбранных взрывчатых образцов ПЭВВ	16
Выводы	17
Рекомендации	18

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГП «НПО «ПХЗ»	Государственное предприятие «Научно-производственное объединение «Павлоградский химический завод»
ЭВВ	Эмульсионные взрывчатые вещества
ПЭВВ	Предохранительные эмульсионные взрывчатые вещества
ОФ	Окислительная фаза
ГФ	Горючая фаза

ВВЕДЕНИЕ

Основанием для выполнения работ являются Протокол № 1-26 от 21.03.2016 г совещания при директоре техническом, Протокол № 1-34 от 13.04.2016 г совещания при директоре техническом.

Отработку технологии изготовления ПЭВВ проводили в условиях зд. 521, в соответствии с «Программой проведения работ по изготовлению лабораторных образцов предохранительных ЭВВ». Испытание взрывчатых характеристик опытных образцов ПЭВВ проводили на площадке испытаний «ГП «НПО «ПХЗ». Определение предохранительных свойств опытных образцов ПЭВВ в метановоздушной и пылевоздушной среде проводили в лабораторной установке «Штрек».

Цель работы: Разработка ПЭВВ (рецептуры и технологии изготовления) IV класса предохранительности.

Решаемые задачи:

- Разработка рецептуры и отработка технологии изготовления ПЭВВ в лабораторных условиях.
- Определение взрывчатых характеристик образцов ПЭВВ.
- Определение предохранительных свойств опытных образцов ПЭВВ.

Отработка технологии изготовления опытных образцов ПЭВВ.

1. В результате лабораторной отработки предохранительных ЭВВ была выбрана рецептура, приведенная в таблице 1.

Таблица 1

Окислительная фаза	%
NH_4NO_3	68
NaNO_3	17
H_2O	15
Горючая фаза	
Масло индустриальное МНИ 15	50
Эмульгатор Lubrizol марки 2745	50
Предохранительное ЭВВ	
Эмульсия	83
ОФ	94
ГФ	6
Сухие добавки	
NH_4Cl	8
NH_4NO_3	9
Стеклянные микросферы (сверх 100%) (Партия 3049-1)	3

Расчётные физико- химические и термохимические характеристики опытной рецептуры ПЭВВ, приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Теплота взрыва, ккал/кг	551,87
Температура детонации, град. К	2054,623
Удельная энергия, mt/kg	72,9
Относительная удельная энергия, %	68,644
Мольный процент твердых веществ, %	1,527
Общий объем газа, литров	938,605
Кислородный баланс	-0,683
CO ₂ , %	8,089
H ₂ O, %	52,7
N ₂ , %	26,232
NaCl, %	8,74
Na ₂ CO ₃ , %	0,336
CO, %	4,052

В приложении 1 показано соотношение всех компонентов в рецептуре и расчёт кислородного баланса опытной рецептуры ПЭВВ.

Предохранительные свойства достигаются в результате ионообменной реакции между NaNO₃ и NH₄Cl, вследствие чего образуется пламегаситель NaCl.

Температура разложения NaCl равняется свыше 800 °С. В приложении 2 показана диаграмма ДТА, где видна температура разложения NaCl.

При изготовлении ОФ проводился контроль следующих параметров, указанных в табл. 3

Таблица 3

Контроль pH	3-4
Контроль плотности, кг/см ³	1300-1500
Температура кристаллизации, °С	60

Приготовление эмульсии проводилось в миксере «Евростар». Число оборотов мешалки в момент загрузки окислительной фазы эмульсии в горючую фазу эмульсии составляло 700 об/мин, во время окончательного 2 минутного перемешивания – 900 об/мин.

При изготовлении эмульсии проводился контроль следующих параметров, указанных в табл. 4

Таблица 4

Наименование операции	Результат испытаний при 70°С
1. Плотность кг/м ³	1370
2. Вязкость сП	90000
3. рН	4,1

Эмульсия ПЭВВ опытных образцов представлена на рис. 1



Рисунок 1. Эмульсия для ПЭВВ

Эмульсия прошла 8 циклов термоциклирования. Образцы после 8 циклов показана на рисунке 2, изменений не произошло, трещин не обнаружено.



Рисунок 2. Эмульсия после термоциклирования.

Изготовление взрывчатой массы происходило в следующем порядке :

- в приготовленную эмульсию добавили навеску аммиачной селитры , перемешали ;
- затем досыпали навеску аммония хлористого , перемешали;
- затем добавили микросферы, равномерно вмешав , не оставляя комков , доведя массу до плотности 1060 - 1100 кг/м³.

Дальнейшее смешивание компонентов (эмульсия, хлористый аммоний, микросферы) осуществлялось в смесителе СПУ-2 (рисунки 3,4) . В процессе смешивания эмульсии с хлористым аммонием, аммиачной селитрой и микросферами необходимо препятствовать образованию комков и «зон не промеса»;

Температуру массы держали в пределах 50-55 °С, смешивание проводилось в течении 10 минут. После чего, полученную массу ВВ патронировали в п/эт рукав d=36 мм.



Рисунок 3



Рисунок 4

Смешенная масса с микросферами изображена на рисунке 6.



Рисунок 5. Масса ПЭВВ после смешения компонентов.

Масса патрона составляла 300 ± 15 г. Патроны изготовленные в лабораторных условиях приведены на рисунках 6-8.

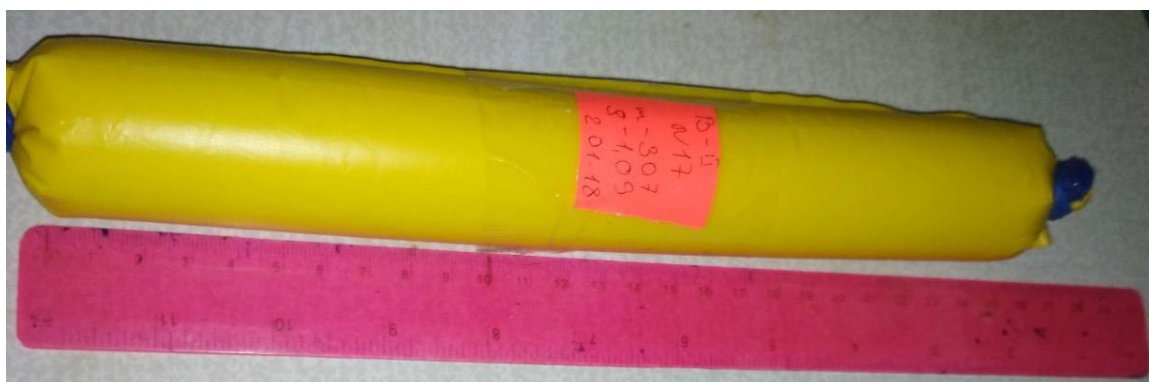


Рисунок 6



Рисунок 7



Рисунок 8

При помощи методики МТ-3-2016 проводилось определение изменяемости (деформации) микросфер в составе патронированных предохранительных эмульсионных взрывчатых веществ марки ЕРА-S. Результаты приведены на рисунке 9.

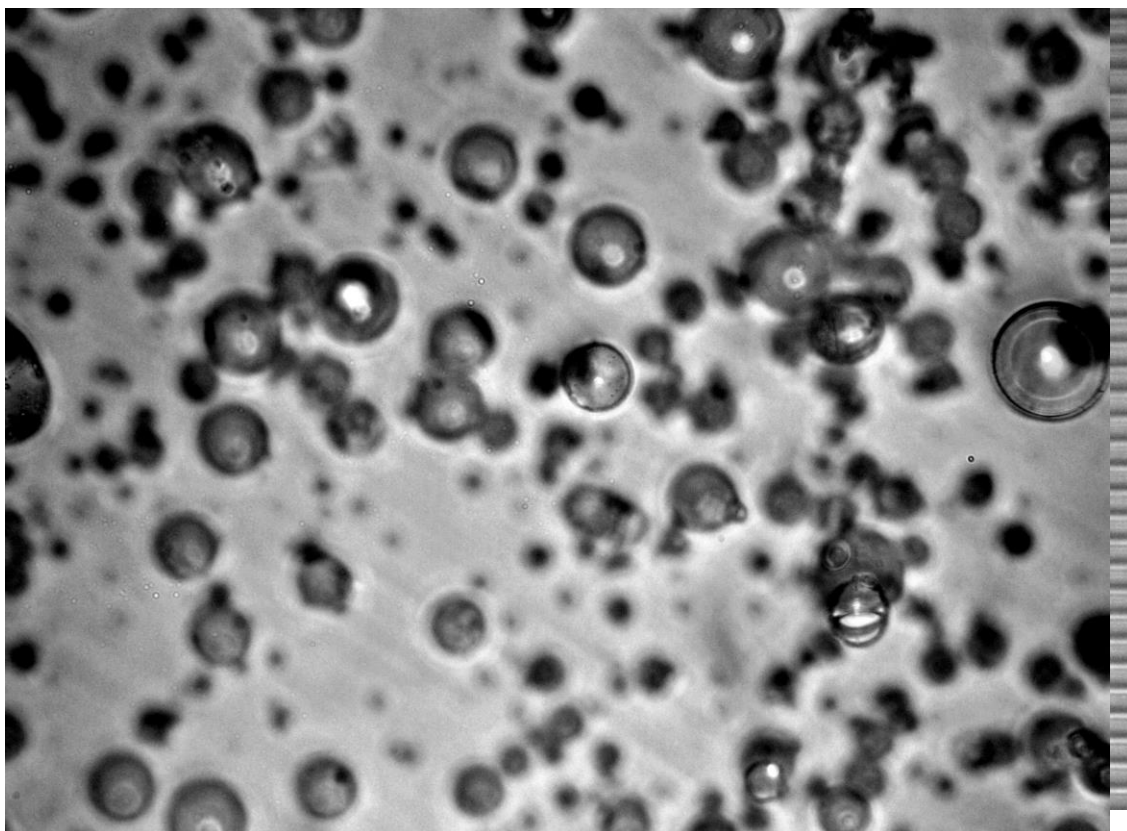


Рисунок 9. Микросфера. МТ-3-2016
(цена деления линейки-10 мкм)

Из рисунка 9 видно, что микросферы в процессе изготовления целостны и не подверглись деформации или разрушению. Суть методики МТ-3-2016 заключается в растворении ЭВВ в нефрасе. После чего остаются нерастворимые микросферы, которые видны под микроскопом.

Равномерность распределения микросфер под микроскопом определить проблематично, так как микросферы вмешанные в эмульсию плохо видны.

На рисунке 10 показано распределение микросфер в эмульсию после нагрева образца ЭВВ и наблюдения под микроскопом.

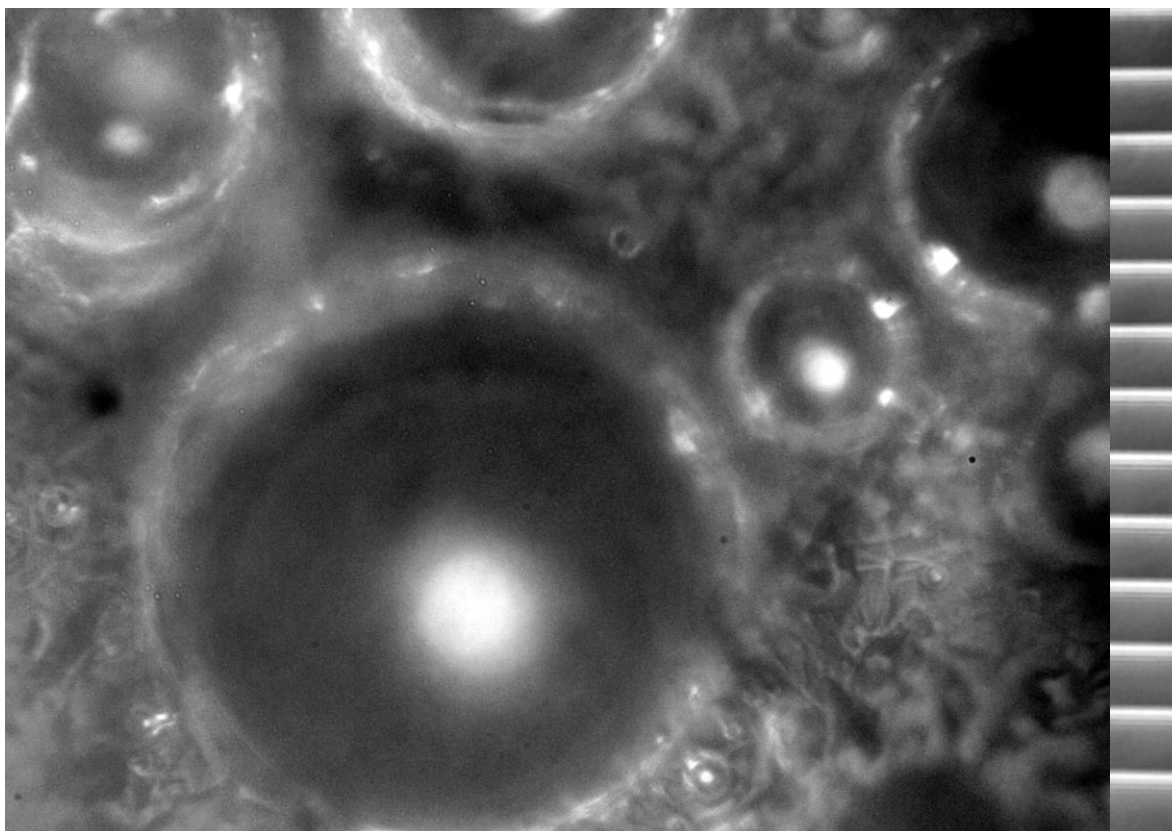


Рисунок 10.

2. Определение взрывчатых характеристик образцов предохранительных ЭВВ.

Для определения основных взрывчатых характеристик в лабораторных условиях были изготовлены образцы патронов в полиэтиленовой оболочке диаметром 36 мм и массой 300 ± 15 г.

Испытания лабораторных образцов производились в условиях полигона НПО «ПХЗ».

Для инициирования образцов использовали электродетонаторы и предохранительные ЭД.

В ходе испытаний определялись показатели

- восприимчивость к инициирующему импульсу (ЭД) ;
- полнота детонации;
- скорость детонации;
- бризантность .

Экспериментальные характеристики некоторых образцов приведены в таблице 5.

Таблица 5

Номер образца	Экспериментальные характеристики				
	Плотность активного и пассивного патронов кг/ м ³	Скорость детонации, м/ с	Полнота детонации	Передача детонации между патронами, см	Бризантность, мм (среднее значение)
1	1100 1070	4032	Полная	2	13
2	1030 1090	3802	Полная	2	
3	1070 1080	4084	Полная	2	
4	1080 1080	3935	Полная	2	
5	1110 1120	4105	Полная	2	
6	1120 1080	3890	Полная	1	
7	1100 1120	4184	Полная	2	
8	1110 1050	3745	Полная	2	
9	1100 1070	4032	Полная	2	
10	1050 1100	3902	Полная	2	
11	1060 1070	4034	Полная	2	
12	1110 1080	4032	Полная	2	
13	1040 1100	3902	Полная	2	
14	1090 1100	4004	Полная	2	
15	1100 1080	4012	Полная	2	
16	1040 1100	3702	Полная	2	
17	1060 1080	4004	Полная	2	
18	1110 1080	4050	Полная	2	
19	1030 1090	3852	Полная	2	
20	1070 1080	4064	Полная	2	

Из таблицы 5 видно, что скорость детонации в среднем соответствует 4000 м/с, передача детонации 2 см, бризантность 13 мм.

3. Определение предохранительных свойств выбранных взрывчатых образцов ПЭВВ

Для определения предохранительных свойств проводились испытания в метановоздушной и пылевоздушной смеси.

При испытании образцов в метановоздушной смеси проводилось 20 опытов подряд. Было зафиксировано 2 воспламенения. Согласно ГОСТ 7140-98 «Вещества взрывчатые промышленные. Методы испытаний в метановоздушной и пылевоздушной смесях» если частота воспламенения метановоздушной смеси в 20 опытах подряд – не более 50% (до 10 воспламенений), то ВВ считают выдержавшими испытание.

При испытании образцов в пылевоздушной смеси проводятся 5 опытов, ВВ считают выдержавшими испытание, если отсутствует воспламенение пылевоздушной смеси в 5 опытах. При проведении испытаний ни одного воспламенения пылевоздушной смеси не было.

Результаты испытаний опытных образцов в метано – воздушной и пылевоздушной смеси приведены в таблице 6.

Таблица 6

Наименование показателя	Требования для IV класса	ПЭВВ
Масса заряда дающего 50% воспламенений метано-воздушной смеси при взрывании в канальной мортире при прямом инициировании	Не менее 300	50
Частость воспламенений пылевоздушной смеси при взрывании зарядов 700+35 гр. В канальной мортире без забойки при прямом инициировании	0/5 *)	0/5*)
*) Числитель – число воспламенений, знаменатель – число опытов		

Выводы:

1. По результатам расчётной оценки параметров составов ПЭВВ выбрана рецептура для проведения испытаний по IV классу предохранительности .

2. Отработана технология изготовления в условиях лаборатории с обеспечением основных технологических параметров.

3. Определены характеристики экспериментальных опытных образцов изготовленных в лабораторных условиях ГП «НПО «ПХЗ»: скорость детонации, передача детонации, полнота детонации, бризантность.

Опытные образцы предохранительных ВВ, изготовленные в лабораторных условиях, прошли испытание в метановоздушной и пылевоздушной смесях и можно отнести к IV классу.

Рекомендации:

1. Внедрить разработанную рецептуру предохранительных ЭВВ в производство на ДП «НПО «ПХЗ».

2. Для дальнейшей разработки предохранительных ЭВВ для получения опытной партии необходимо изготовить ЭВВ в количестве 150 кг в производственных условиях. Образцы опытной партии испытать по взрывчатым характеристикам и на предохранительные свойства. По результатам испытаний принять решение по изготовлению опытных образцов в производственных условиях для проведения контрольных испытаний.

3. Для более полного анализа предохранительных свойств необходимо провести испытания опытных образцов ПЭВВ, изготовленных в лабораторных условиях, подтвердить взрывчатые характеристики (скорость детонации, передача детонации, поджигаемость, устойчивость детонации при уплотнении в углецементном блоке), предохранительные свойства.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні наукові результати дисертації опубліковані в наступних працях

Фахові видання

1. Курляк А.В. Оценка ударно-волновых параметров в ближней зоне взрыва при разрушении горных пород скважинными зарядами / В.В. Соболев, В.В. Куливар, А.Л. Кириченко, А.В. Курляк, О.А. Балакин. *Научный вестник Национального горного университета*. 2020, № 2. С. 47-52. (Наукометрична база Scopus) <https://doi.org/10.33271/nvngu/2020-2/047>
2. Kurliak A.V. On improving the efficiency of blasting operations in underground and open-pit mining / O.L. Kyrychenko, A.V. Kurliak, O.A. Balakin, A.S. Baskevych. *Ukrainianschoolofminingengineering: E3SWebofConferencesVolume 123*. (Berdiansk, Ukraine, sept. 3-7, 2019). Berdiansk, Ukraine 2019. (Наукометрична база Scopus) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912301020>
3. Курляк А.В. Предохранительные эмульсионные взрывчатые вещества / А.В. Курляк, В.В. Соболев, Е.Б. Устименко, О.А. Балакин, *Оценка рецептурных факторов влияния на свойства*. Сборник научных трудов НГУ. Дніпро, 2019. № 56. С. 42-49.
4. Курляк А.В. Взрывчатые и предохранительные характеристики опытного образца отечественного предохранительного ЭВВ IV класса / А.В. Курляк, В.В. Соболев. *Физико-технические проблемы горного производства*. 2020. № 22. С. 185-196.
5. Курляк А.В. Об устойчивости связи двухатомной молекулы в поле электрического заряда / А.С. Баскевич, В.В. Куливар, И.И. Чоботько, А.В. Курляк, О.А. Балакин. *Сборник научных трудов НГУ*. Дніпро, 2020. № 60. С. 26 – 37.
6. Курляк А.В. Визначення підпалювання дослідного зразка запобіжної емульсійної вибухової речовини IV класу. *Збірник наукових праць НГУ*. Дніпро, 2020. № 61. С. 18 -26.

Збірники доповідей та тез, що засвідчують апробацію

7. Курляк А.В. Испытание патронированных предохранительных эмульсионных взрывчатых веществ IV класса. *The oretical foundations for the implementation and adaptation of scientific achievements in practice: scientifice-practical conference.* (Helsinki, Finland, 22-23 June,2020) Helsinki, Finland 2020. P. 47-49.

8. Курляк А.В. Связь энергии ионизации и одноатомных газов с температурой их нагревания ударной волной / В.В. Соболев, А.В. Курляк. *Theoretical and practical foundations of social process management: scientifice-practical conference.* (San Francisko, USA, 29-30 June, 2020). San Francisko, USA 2020. P. 285-288.

9. КурлякА.В. Испытание предохранительных эмульсионных взрывчатых веществ IV класса. *Наукова весна-2019: матеріали X Всеукраїнської наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених.* (м. Дніпро, 25-26 квітня, 2019 р.). Том 7. Геомеханіка. Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2019. С. 6-7.

10. Курляк А.В. О формировании ударных волн с применением лазерного способа взрывания светочувствительных ВВ / В.В. Куливар, А.В. Курляк, Д.В. Мельников. *Молодь: Наука та інновації-2018: матеріали VI Всеукраїнської наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених* (м. Дніпро, 15-16 лист., 2018 р.). Том 7. Геомеханіка. - Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2018. С. 12-13.

11. Курляк А.В. Методика формирования плоского фронта детонационной волны с применением лазерного инициирования взрывчатых веществ. / В.В. Куливар, А.В. Курляк. *Молодь: Наука та інновації-2018: матеріали VI Всеукраїнської наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених* (м. Дніпро, 15-16 лист., 2018 р.). Том 7. Геомеханіка. - Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2018. С. 14 – 15.

12. Курляк А.В. Физико-химический механизм образования дополнительных вредных газов при разрушении горных пород взрывом / Соболев В.В., Курляк А.В., Мельников Д.В. *Перспективи розвитку будівельних технологій:*

матеріали 12-ої міжнар. наук.-практ. конф. молодих вчених, аспірантів і студентів. (м. Дніпро, 19-20 квітня, 2018 р.) Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2018. С. 128-131.

13. Курляк А.В. Оценка ударноволновых параметров на стенке скважинного заряда / А.Л. Кириченко, А.В. Курляк, О.А. Балакин. *Молодь: Наука та інновації-2019*: матеріали VII Всеукраїнської наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених (м. Дніпро, 15-16 лист., 2019 р.). Том 7. Геомеханіка. Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2019. С. 20-21.

14. Курляк А.В. Дослідження критичного діаметра дослідних зразків запобіжних емульсійних вибухових речовин. *Молодь: Наука та інновації-2020*: матеріали VII Всеукраїнської наук.-техн. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених (м. Дніпро, 26-27 лист. 2020 р.). Том 7. Геомеханіка. Дніпро: НТУ «Дніпровська політехніка», 2020. С. 10 – 11.