

УДК 622.2

Курляк А.В., руководитель группы по технологии изготовления высокоэнергетических компонентов

Государственное предприятие «Научно-производственное объединение «Павлоградский химический завод», г. Павлоград, Украина

Соболев В.В., д-р технических наук, профессор

Национальный технический университет «Днепровская политехника», г Днепр, Украина

РАЗРАБОТКА ЭМУЛЬСИОННЫХ ПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫХ ВВ IV КЛАССА

Современные ПВВ в связи с большим количеством требований, предъявляемых к ним, представляют собой сложные многокомпонентные системы, включающие соли-ингибиторы реакции окисления метана, ингибитор поджигаемости ВВ, сенсibiliзатор, а противоречивость принципов их построения делают выбор и оптимизацию состава крайне сложной задачей.

Анализ литературных источников [1] и последних исследований в этом вопросе показал, что дальнейшее развитие и совершенствование ПВВ может базироваться на эмульсионных взрывчатых веществах (ЭВВ). Эти ВВ, в отличие от аммонитов и угленитов, не содержат в своем составе бризантные ВВ (тротил и нитроэфиры). Поэтому они сравнительно дешевле, малотоксичные и безопасные в обращении и применении [2]. Тротил и нитроэфиры являются токсичными веществами, ведущими более чем к 30 опасным заболеваниям, несут ущерб организму человека и окружающей среде.

Безопасность применения многих ПВВ, особенно аммонитов, ограничивается из-за их высокой способности «выгорать» при неравномерной плотности ВВ в объеме одного патрона, что может происходить по разным причинам и зависеть как от качества изготовления и условий хранения, так и от бокового воздействия зарядов в смежных шпурах (явление «подбоя» и дефлограции).

Современный ассортимент предохранительных ВВ в Украине для угольных шахт представлен аммонитами – тротилосодержащими ВВ, и угленитами, содержащими нитроэфиры.

Согласно проведённому маркетинговому исследованию на 2018 г.потребительский рынок Украины предохранительных ВВ составляет :

- аммонит Ф5 – 880 тонн/год – (IVкласс)
- угленит 10 П (13 П, П 52) – 475 тонн/год– (V класс)

Исходя из выше приведенной информации можно сделать вывод о необходимости разработки отечественных ПЭВВ IV и V классов предохранительности. Дальнейшее развитие и совершенствование ПВВ имеет надежную перспективу, связанную с производственной базой ГП «НПО «ПХЗ»

и богатым опытом создания патронированных эмульсионных ВВ марки «ЕРА».
[1]

В данный момент нет четких подходов в реализации тех или иных принципов построения эмульсионных предохранительных ВВ (ЭПВВ). С одной стороны, так получилось потому, что данные системы могут быть чрезвычайно сложными по составу, а с другой, – потому, что в полной мере не удастся реализовать известные принципы построения ПВВ в связи с их противоречивостью и возникающими трудностями при создании как самих эмульсий, так и ЭПВВ на их основе. В связи с этим, возникла необходимость корректировки известных принципов построения ПВВ с учетом того, что ПВВ нового поколения будут эмульсионные.

Для придания предохранительных свойств ЭВВ необходимо обеспечивать образование пламегасителя в продуктах детонации путём прямого его диспергирования или путём «синтеза» вследствие ионообменных реакций.

Обеспечение высоких предохранительных свойств ПВВ достигается за счёт образования в его составе соли ингибитора, полученной вследствие ионообменной реакции.

Роль соли-ингибитора сводится к следующему [3]:

- частицы добавок нагреваются продуктами взрыва, что приводит к снижению температуры взрыва;

- при смешивании продуктов взрыва с метано-воздушной смесью добавки, обрывая цепи, тормозят развитие реакций окисления метана, приводящих к воспламенению смеси;

- добавки, являясь положительными катализаторами горения [4], способствуют более полному протеканию химических реакций при взрыве, в результате чего в продуктах взрыва снижается содержание активных промежуточных продуктов, облегчающих воспламенение метано-воздушной смеси.

Из опыта предыдущих исследований был установлен следующий ряд по эффективности пламегасителей (в порядке убывания): NaCl, KCl, K₂CO₃, CaCl₂.
[5]

Для придания предохранительных свойств в качестве пламегасителя решили использовать NaCl.

Добавки NaCl в виде твёрдой соляной фракции снижает детонационные характеристики ВВ. Поэтому целесообразно и более эффективно «сентизировать» NaCl вследствие ионнообменных реакций, которые протекают при взрывчатом превращении ЭПВВ в продуктах детонации:

1) ввод в состав ПВВ пары ионообменных веществ: нитрата натрия и хлористого аммония:



2) ввод в состав ПВВ ионообменных веществ: нитрата натрия и перхлората аммония с добавкой хлористого калия:



Это дает то преимущество, что хлористый натрий образуется в ходе взрывчатого превращения в очень мелкодисперсном и атомном состоянии.

На основании вышеизложенного было принято решение по приданию предохранительных свойств ЭВВ двумя способами:

1) путём введения в эмульсионную основу ЭВВ пары ионообменных солей NaNO_3 и NH_4Cl .

2) путём введения в эмульсионную основу ЭВВ трёхкомпонентного комплекса NaNO_3 , NH_4ClO_4 и добавку KCl .

Рецептуры для проведения расчётов приведены в таблице 1.

Были проведены расчеты термохимических характеристик рецептур ПЭВВ, приведённые в таблице 2 в сравнении с ПВВ IV класса (Ф-5)

Таблица 1

Рецептурный состав ПЭВВ

Компоненты	Содержание, %	
	Рецептура 1	Рецептура 2
Эмульсионная основа ЭВВ	79	86
NH_4Cl	8	
NH_4NO_3	9	
NaNO_3	4	
NH_4ClO_4		9
KCl		5

Таблица 2

Термохимические характеристики ПЭВВ

Расчётные параметры	Рецептура 1	Рецептура 2	ПВВ типа Ф-5
Теплота взрыва, кДж/кг	2305	2698	3470
Температура взрыва, град. К	2054	2314	2200
Общий объем газа, литров	938,6	913,1	830
Кислородный баланс	-0,68	-0,63	-2,5
Продукты разложения			
CO_2 , %	8,09	12,783	20,52
H_2O , %	52,7	50,775	31,8
N_2 , %	26,232	23,98	85,4
NaCl , %	8,74	4,395	
HCl , %	0,062	0,022	0,022
KCl		5	18
Na_2CO_3 , %	0,336		
CO , %	4,052	3,093	4,2

Для проведения экспериментальных исследований выбрали рецептуру ЭВВ с хлористым аммонием, так как рецептура с содержанием перхлората

аммония обладает большей теплотой взрыва, что менее предпочтительно для предохранительных ВВ.

Изготовленная рецептура приведена в табл.3.

Таблица 3

Состав разработанного предохранительного эмульсионного ВВ

Компоненты	Содержание, %
Эмульсионная основа ЭВВ	83
NaNO ₃	4
NH ₄ NO ₃	9
NH ₄ Cl	8
Микросферы (сферх 100 %)	3

Эмульсия состоит из горючей фазы (Г.Ф.) и окислительной фазы (О.Ф.). Приготовление горючей фазы эмульсии проводилось смешением масла индустриального с эмульгатором.

Приготовление окислительной фазы эмульсии проводилось смешением аммиачной и натриевой селитр с водой до полного растворения всех компонентов. При этом был проведён контроль следующих параметров О.Ф.: рН=3,8 при 70°C, $\rho = 1,46 \text{ г/см}^3$ при 70°C, температура кристаллизации 60°C. Температуру кристаллизации рекомендуется держать в пределах 50-80 °С для того, чтобы обеспечить технологичность процесса изготовления.

Во время изготовления эмульсии проводился контроль следующих параметров эмульсии: вязкость при 70°C 80000 сП, $\rho = 1,37 \text{ г/см}^3$ при 70 °С, рН=4,5 при 70 °С. Образцы эмульсии были отправлены на термоциклирование. После 8 циклов образцы эмульсии остались без изменений, что свидетельствует о стабильности образцов эмульсии.

Следующая операция заключалась в проведении смешивания эмульсии с аммиачной селитрой, натриевой селитрой, хлористым аммонием и стеклянными микросферами в смесителе в соотношении компонентов согласно таблице 1. Стеклянные микросферы выполняют роль сенсibilизатора и не способствуют воспламенению взрывчатого состава (обладают теплотой взрыва около 1400 кДж/кг).

Плотность образцов патронированных ПЭВВ равнялась 1,05-1,12 г/см³. Полученные образцы ПЭВВ направляли на испытание для определения взрывчатых характеристик и предохранительных свойств.

Испытания лабораторных образцов ПЭВВ, производились в условиях полигона ГП «НПО «ПХЗ». Для инициирования использовали электродетонаторы ЭД № 8.

В ходе испытаний определялись следующие показатели:

- восприимчивость к инициирующему импульсу (ЭД);
- полнота детонации;
- передача детонации с определением скорости детонации.

После проведения испытаний были получены экспериментальные характеристики образцов:

скорость детонации около 4000 м/с, передача детонации 2 см. Исходя из информации об иностранных ПЭВВ [6] (скорость детонации 4000 м/с, теплота взрыва 2290 кДж/кг) можно сделать вывод, что взрывчатые характеристики опытных образцов ПЭВВ соответствуют зарубежным аналогам.

Дальнейшие испытания были направлены на определение предохранительных свойств. Основным оборудованием являлась лабораторная установка: штрек, находящаяся на ГП «НПО «ПХЗ».

Было испытано 20 патронов в условиях опытного штрека в пылевоздушной смеси согласно ГОСТ 7140, массой каждого заряда 0,3 кг.

Были проведены испытания образцов ПЭВВ в пылевоздушной смеси. Для этого было проведено 5 опытов согласно ГОСТ 7140. Результаты проведенных испытаний удовлетворяли требованиям ГОСТ 7140 и позволяют отнести испытанные образцы ПЭВВ к предохранительным ВВ IV класса.

Присутствие в составе опытных образцов ПЭВВ ионнообменных компонентов позволило создать ПЭВВ с предохранительными свойствами, отвечающими предохранительным ВВ IV класса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

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

2 Калякин С.А., Терентьева Е.В. (2009). Разработка экологически безопасных предохранительных ВВ для угольных шахт. // Наукові праці Дон НТУ. Серія «Гірничо-геологічна». Вип. 10, Донецк, 63-69.

3 Дубнов Л.В. (1953). Предохранительные взрывчатые вещества в горной промышленности. М. – Л., Углетехиздат, 149 с.

4 Беляев А.Ф. (1968). Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. Москва, Наука, 255 с.

5 Murata T. (1952). Диффузионная теория горения метана. Japan Sci. Rev. Engang Dci., 2, N 4, 421-427.

6 Петров Е.А., Кушнеров П.И., Буханов В.И. (2008). Анализ новых разработок и испытаний предохранительных взрывчатых веществ для угольных шахт, опасных по газу и (или) угольной пыли. // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности, Изд-во ООО "ВостЭко", 123-133.