

УДК 622.235.22

Разработка экологически безопасных предохранительных ВВ для угольных шахт

Калякин С. А.¹, Терентьева Е. В.²

¹ Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина

² Макеевский научно-исследовательский институт, Макеевка, Украина

Аннотация

При ведении взрывных работах в угольных шахтах опасных по газу и взрывам угольной пыли применяют предохранительные взрывчатые вещества (ПВВ), которые представлены тротилсодержащими аммонитами и нитроэфирсодержащими угленидами. Наличие в составах ПВВ тротила и летучих нитроэфиров делает их экологически не безопасными и токсичными для человека. Поставлена цель, рассмотреть и обосновать новые принципы построения экологически безопасных ПВВ на основе эмульсионных ВВ или динамонов без традиционных сенсibilизаторов. Показано влияние различных солей ингибиторов, способов их введения в состав ПВВ, а также способа сенсibilизации на предохранительные и детонационные свойства последних.

1. Постановка проблемы

В современной доктрине достижения безопасности взрывных работ в угольных шахтах, опасных по газу и взрывам угольной пыли, предохранительным взрывчатым веществам (ПВВ) отводится основная роль в обеспечении взрывобезопасности технологического цикла разрушения горных пород. Отличительной особенностью ПВВ от обычных типов промышленных ВВ является то, что они обладают свойством не воспламенять взрывчатые метано- или пылевоздушные смеси (МВС или ПВС) при взрыве зарядов и имеют устойчивость против выгорания, которая исключает дефлаграцию шпуровых зарядов при взрывных работах. Современный ассортимент ПВВ для угольных шахт представлен, в основном, аммонитами – тротилсодержащими ВВ на основе аммиачной селитры и угленидами – нитроэфирсодержащими ВВ на основе ионообменной пары солей NaNO_3 (нитрат натрия) и NH_4Cl (хлористый аммоний). Наличие в составах этих ПВВ тротила и жидких летучих нитроэфиров делает их экологически не безопасными и токсичными для человека на глубоких горизонтах шахт с высокой температурой горных пород. Поэтому развитие и совершенствование ПВВ является важной актуальной проблемой, направленной на повышение техники безопасности при взрывных работах и охраны труда шахтеров в угольных шахтах.

2. Обзор последних исследований

Анализ литературных источников 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 угленидов, не содержат в своем составе бризантные ВВ (тротил и нитроглицерин). Поэтому они сравнительно дешевле, малотоксичные и безопасные в обращении и применении. Вместе с тем, создать высокопредохранительные ЭВВ (V–VII классы) в полной мере пока не удалось. Дело в том, что 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, сенсibilизатор, а противоречивость принципов их построения делают выбор и оптимизацию состава крайне сложной задачей. ЭВВ представляют собой дисперсные системы с поверхностью раздела между двумя несмешивающимися друг с другом фазами: дисперсионной средой и дисперсной фазой. Для стабилизации и предания эмульсионным ВВ необходимой устойчивости в их состав вводят эмульгаторы. Таким образом, получается, что и ЭВВ представляют собой довольно сложные многокомпонентные системы, требующие четкого выполнения регламента при их производстве. Поэтому оказалось, что на сегодняшний день 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 экологически безопасные ПВВ нового поколения будут эмульсионные или эвтектические суспензионные динамоны.

Целью статьи является рассмотрение и обоснование новых принципов построения экологически безопасных ЭПВВ или динамонов без традиционных сенсibilизаторов детонации с учетом рекомбинационного действия солей-ингибиторов на радикалы, участвующие в реакции окисления метана, и обеспечения необходимого уровня взрывобезопасности этих систем при взрывных работах в угольных шахтах, опасных по газу и пыли.

3. Основной материал

Основы создания и построения ПВВ базируются на четких научных принципах. Их основные положения изложены в работах [1–3]. В результате развития ПВВ было выработано научное направление, которое заключается в том, что безопасность взрывных работ в угольных шахтах обеспечивается с помощью самих ПВВ. Развитие этого направления показало, что оно может быть успешно реализовано только в том случае, если ПВВ содержат в составах специальные соли-ингибиторы реакции окисления метана и соли-ингибиторы поджигаемости ВВ, снижающие его горючесть. С учетом этих позиций разработка ПВВ сводится к выбору для них эффективных ингибиторов окисления метана и поджигаемости ВВ.

Особенность истории разработки ЭВВ, а также отличие их основных свойств от таковых у современных типов ПВВ вносят соответствующие коррективы в существующие принципы их построения. Рассмотрим наиболее существенные отличия в свойствах между ЭВВ и современными порошкообразными ПВВ. Во-первых, ЭВВ представляют собой высоковязкие системы на основе концентрированных растворов, состоящих из воды, солей-окислителей, горючих компонентов и сенсibilизатора детонации. Эти высоковязкие плотные растворы не имеют такой естественной пористости, как у угленитов и аммонитов. При нагревании они приобретают текучесть, однако не смачивают угольный штыб, который находится в шпурах и может контактировать с ЭВВ. Вследствие наличия воды в ЭВВ, низкоплавкости и текучести их растворов, отсутствия у них естественной пористости и высокой термостабильности эти ВВ обладают низкой горючестью и их смеси с угольным штыбом не горят. Поэтому данные ВВ обладают высокой устойчивостью против выгорания и, в отличие от обычных типов ПВВ, не требуют применения специальных добавок, снижающих поджигаемость (горючесть). Во-вторых, ЭВВ не содержат мощных сенсibilизаторов из бризантных ВВ (тротил, гексоген, нитроэфир). Их высоковязкие концентрированные растворы обладают крайне низкой детонационной способностью и восприимчивостью к детонации. Сенсibilизация этих ВВ осуществляется не за счет применения мощных чувствительных к детонации ВВ, а специальными технологическими приемами. Наиболее широко используемые приемы сенсibilизации ЭВВ заключаются в аэрировании их растворов с помощью специальных газогенерирующих добавок или принудительным созданием микропор с помощью полых стеклянных или полимерных микросфер. Таким образом, получается, что детонационная способность ЭВВ достигается оптимальным регулированием их плотности с помощью микропор, которые в детонационной волне являются центрами – «горячими» точками инициирования взрывной реакции. В-третьих, наличие воды в составе ЭВВ при взрыве его заряда приводит к интенсивному парообразованию и снижению температуры продуктов взрыва, вследствие чего эти ВВ имеют сравнительно низкую температуру продуктов взрыва. Вместе с тем, пока не удалось достичь у этих ЭПВВ такого высокого уровня предохранительных свойств, как у нитроэфиросодержащих ПВВ V–VII классов не смотря на их низкую температуру взрыва.

Изложенные отличия ЭВВ от современных ПВВ требуют соответствующей корректировки существующих принципов построения экологически безопасных ПВВ для угольных шахт. При этом необходимо учитывать, что ряд особенностей, характеризующих ЭВВ, позволяет снять для них некоторые требования, которые в настоящее время используются при разработке ПВВ. Это относится к требованиям обеспечения устойчивости ПВВ против

выгорания, снижения температуры продуктов взрыва ВВ и его теплоты взрыва. Вместе с тем, требования по устойчивости детонации заряда и уровню предохранительных свойств ВВ во взрывоопасной среде остаются. Современные принципы построения ПВВ требуют, чтобы при высоком уровне предохранительных свойств ВВ его заряды устойчиво детонировали в шпурах при короткозамедленном взрывании. Исследования [4] показали, что требования, при которых удалось бы одновременно достичь высоких предохранительных свойств и детонационной способности ПВВ крайне сложно выполнить. Поэтому в этом вопросе современные принципы построения ПВВ носят противоречивый характер. Он заключается в том, что обеспечение высоких предохранительных свойств ПВВ достигается за счет ввода в его состав соли-ингибитора реакции окисления метана: чем больше соли, тем выше его предохранительные свойства. Однако оказалось, что при увеличении содержания соли-ингибитора в составе ВВ его детонационная способность резко снижается. Разрешить данное противоречие можно только с помощью соответствующего выбора ингибиторов для ПВВ и оптимизации их содержания таким образом, чтобы достигался приемлемый компромисс между необходимым уровнем предохранительных свойств и детонационной способностью ВВ. До последнего времени эта задача решалась только путем применения экспериментальных методов исследований и испытаний ПВВ в опытном штреке. Однако в работах [5–7] удалось обосновать новые положения и принципы, необходимые для выбора соли-ингибитора для ПВВ, а в работах [8, 9] предложен подход к оценке детонационной способности ПВВ с конденсированной фазой в продуктах взрыва. Эти работы позволяют обосновать новые принципы построения экологически безопасных ПВВ, обладающих высоким уровнем предохранительных свойств и хорошей детонационной способностью.

Выбор соли-ингибитора основан на выполнении трех положений, отвечающих за эффективные условия ингибирования МВС при взрыве в ней заряда ПВВ. Первое положение требует, чтобы концентрация соли-ингибитора в продуктах детонации ПВВ – C_u была всегда не меньше, чем флегматизирующая МВС концентрация ингибитора – C_ϕ :

$$C_u \geq C_\phi. \quad (1)$$

Неравенство (1) определяет критерий взрывобезопасности при применении ПВВ в взрывоопасной МВС. Согласно работе [5], критическое значение концентрации соли-ингибитора в продуктах взрыва ПВВ можно определить по следующей формуле:

$$C_u = \frac{1007,72 \cdot \varepsilon}{E_0 \cdot a}, \text{ кг/м}^3, \quad (2)$$

где E_0 – энергия взрыва заряда ПВВ, кДж;

a – коэффициент, учитывающий долю энергии, передаваемой при взрыве ВВ в ударную волну;

ε – относительное содержание ингибитора в составе ПВВ, кг/кг.

Флегматизирующую МВС концентрацию соли-ингибитора определяют по формуле:

$$C_\phi = \frac{0,013378 \cdot M_\varepsilon}{F \cdot S_y}, \text{ кг/м}^3, \quad (3)$$

где M_ε – молекулярный вес соли;

F – фактор химической активности соли;

S_y – удельная поверхность кристаллов соли, м²/кг.

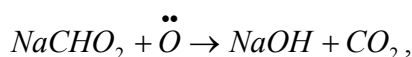
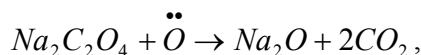
Приравняв уравнения (2) и (3), можно определить минимально необходимое содержание соли-ингибитора в составе ПВВ:

$$\varepsilon = 1,32755 \cdot 10^{-5} \frac{M_\varepsilon \cdot E_0 \cdot a}{F S_y}, \quad (4)$$

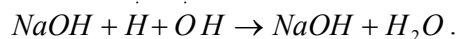
$$\text{где } a = \frac{0,99793587}{[1 + \exp(7,115188 - 0,0016776307 D)]^{0,1817}};$$

D – скорость детонации ВВ, м/с.

Второе положение требует избирательного рекомбинационного действия соли-ингибитора на различные виды радикалов, участвующих в реакции окисления метана при воспламенении и взрыве МВС. Это положение реализуется применением в составе ПВВ солей-ингибиторов, способных утилизировать радикалы атомарного кислорода – \ddot{O} и образовывать продукты реакции, которые рекомбинируют радикалы водорода – \dot{H} и гидроксила – \dot{OH} . К таким солям относятся формиат и оксалат натрия, которые на начальной стадии утилизируют радикалы кислорода в зоне реакции МВС [6]:



а на последующих стадиях идет реакция рекомбинации радикалов водорода и гидроксила образовавшимися оксидом и гидроксидом натрия:



Третье положение определяет выбор солей-ингибиторов, которые при детонации ПВВ обладали бы наибольшей стойкостью к проявлению дезрекомбинационного эффекта [7]. Это anomальное явление, которое делает соль-ингибитор не способной рекомбинировать радикалы на поверхности кристаллов. Возникновение этого эффекта связано с сильным сжатием конденсированного вещества соли-ингибитора ударной волной, инициирующей детонацию ПВВ. В результате действия детонационной волны создается давление, при котором кристаллы соли-ингибитора переходят из режима упругой деформации в режим пластичной. В условиях ударно-волновой нагрузки в кристаллах соли-ингибитора возникают напряжения сдвига, определяемые скоростью движения дислокаций на ее поверхности. Для ингибиторов с кубической структурой кристаллов установлены критические напряжения сдвига – $\tau_{кр}$, приводящие к возникновению у них дезрекомбинационного эффекта при детонации ПВВ:

$$\tau_{кр} = \frac{\rho_u \cdot A^2}{4\sqrt{2} \cdot B}, \text{ ГПа}, \quad (5)$$

где A, B – коэффициенты линейного выражения для ударной адиабаты в виде $D_u = A + BU_p$ (D_u – скорость фронта ударной волны в кристалле, U_p – массовая скорость вещества кристалла за фронтом); ρ_u – плотность кристалла соли-ингибитора.

По известным ударным адиабатам солей-ингибиторов рассчитаны критические напряжения сдвига, при которых на поверхности кристаллов соли возникает дезрекомбинационный эффект. Результаты расчетов приведены в таблице.

Анализ результатов расчетов, приведенных в таблице, показывает, что существует ряд солей-ингибиторов, обладающих высокой сопротивляемостью напряжениям сдвига при ударных нагрузках кристалла. К таким солям относятся доломит, фториды магния, лития, натрия и криолит. Если эти соли использовать в составах ПВВ, то можно ожидать, что они будут эффективно рекомбинировать радикалы при взрыве зарядов ВВ в МВС. Однако при детонации ПВВ должно выполняться условие, при котором давление ударного сжатия кристалла соли-ингибитора не должно превышать критических напряжений сдвига, возникающих в нем, т. е.:

$$P_u \leq \tau_{кр}, \quad (6)$$

где P_u – давление ударного сжатия кристалла соли при детонации ВВ.

Согласно работе [8], это давление определяется по уравнению:

$$P_u = \rho_u (AU_p + BU_p^2), \text{ Па};$$

$$\text{где } U_p = \frac{-(\rho_u A + \rho_{BB} D) + \sqrt{(\rho_u A + \rho_{BB} D)^2 + 8 \cdot B \rho_u \cdot P_{BB}}}{2 \rho_u B}, \text{ м/с};$$

ρ_{BB} – плотность ПВВ, кг/м³;

P_{BB} – давление во фронте детонационной волны, Па.

Табл. 1. Результаты расчета критических напряжений сдвига в кристаллах солей-ингибиторов

№ п/п	Соль-ингибитор	Химическая формула соли	Плотность кристалла соли, кг/м ³	Коэффициенты уравнения ударной адиабаты соли		$\tau_{кр}$, ГПа
				A, м/с	B	
1	2	3	4	5	6	7
1	Хлористый натрий	NaCl	2165	3449,40	1,4281	3,1887
2	Хлористый калий	KCl	1990	2703,01	1,3547	1,900
3	Фтористый калий	KF	2485	2324,40	1,6496	1,439
4	Фтористый натрий	NaF	2805	4121,99	1,222	6,894
5	Фтористый литий	LiF	2650	5192,00	1,305	9,677
6	Хлористый литий	LiCl	2076	3935,30	1,3826	4,111
7	Фтористый кальций	CaF ₂	3180	3923,40	1,4869	5,820
8	Фтористый магний	MgF ₂	3190	5284,70	1,124	14,012
9	Фтористый барий	BaF ₂	4830	2440,65	1,4526	3,501
10	Сульфат бария	BaSO ₄	4375	3436,35	1,4629	6,243
11	Криолит	Na ₃ AlF ₆	2960	4233,40	1,2799	7,327
12	Доломит	CaMgC ₂ O ₆	2840	5732,0	1,049	15,725

Таким образом, если известны плотность ВВ, его скорость детонации и давление во фронте детонационной волны, плотность соли-ингибитора и ее ударная адиабата, то можно определить давление ударного сжатия кристалла ингибитора. Если условие неравенства (6) не выполняется, то возникает дезрекомбинационный эффект и соль-ингибитор при детонации не может эффективно рекомбинировать радикалы, вследствие чего ПВВ имеет низкий уровень предохранительных свойств. При выполнении условия (6) соль-ингибитор не подвержена действию запредельных ударных нагрузок, приводящих к дезрекомбинационному эффекту. В этом случае эффективность ингибирования МВС при взрыве заряда ПВВ определяется концентрацией соли-ингибитора в его продуктах взрыва, которую находят по уравнению (4).

Ввод соли-ингибитора в состав ПВВ. В настоящее время исследовано и опробовано три способа введения в состав ПВВ соли-ингибитора:

- непосредственный ввод соли в состав ПВВ, который давно вошел в практику производства этих ВВ и получил название «классический»;
- ввод в состав ПВВ так называемой пары ионообменных солей, например, нитрата натрия (калия) и хлористого аммония;

– окружение патрона ПВВ по боковой поверхности и с торцов предохранительной оболочкой из соли-ингибитора.

Сравнительная оценка этих способов показала, что с точки зрения элементарного состава зарядов таких ПВВ все три способа в какой-то степени идентичны. Однако ПВВ, изготовленные указанными способами, ингибируют МВС в разной степени эффективности как при взрывании их зарядов в канале мортиры без забойки, так и открытых зарядов в уголковой мортире с отражательной стенкой. Наибольшим эффектом ингибирования МВС при взрыве обладают ионообменные ПВВ, менее эффективны – классические ПВВ и их заряды в предохранительных оболочках. Влияние соли-ингибитора на детонационную способность ПВВ также различно. Согласно работе [9], показатели детонационной способности ПВВ (скорость детонации и критический диаметр) существенно изменяются при увеличении концентрации соли-ингибитора в их составе, как классического типа, так и ионообменного. Для зарядов ПВВ в предохранительных оболочках детонационная способность не ухудшается только в том случае, если торцы патронов не покрыты оболочкой. Поэтому выбор одного из способов получения ПВВ представляет собой компромисс между необходимым уровнем предохранительных свойств ВВ, его детонационной способности и возможностью производства ПВВ с минимальными затратами. Опыт показывает, что наиболее простым является производство классических и ионообменных ПВВ, тогда как изготовление зарядов в предохранительных оболочках наиболее сложное и более дорогостоящее. Поэтому при разработке ЭПВВ этот факт необходимо учитывать и ориентироваться, прежде всего, на классический или ионообменный способ. Несомненно, что наиболее простым является классический способ, который сводится к выбору оптимального содержания ингибитора в составе ЭПВВ. При реализации этого способа детонационная способность ЭПВВ зависит от количества соли-ингибитора в составе и характеризуется следующими величинами:

– скоростью детонации заряда $D = f_1(D_0; S_y; \rho_{ВВ})$ и

– критическим диаметром ВВ $d = f_2(d_0; S_y; \rho_{ВВ})$,

где D_0, d_0 – соответственно скорость детонации и критический диаметр детонации исходного ВВ без соли-ингибитора в его составе.

Исследования [9] показали, что при определенной концентрации соли-ингибитора в составе ПВВ его детонационная способность становится не удовлетворительной. Следовательно, необходимо выбрать такое количество соли, при котором достигаются высокие детонационные свойства. Вследствие того, что ЭВВ представляют собой концентрированные растворы, в них могут быть введены растворимые соли-ингибиторы, количество которых не может быть большим. Поэтому основная доля ингибитора должна вводиться в состав ЭПВВ путем дополнительного смешения их растворов с солями ингибиторами, как у классических ПВВ. В этом случае необходимо добиться приемлемого компромисса между сенсibiliзирующей способностью «горячих точек» во фронте детонационной волны и флегматизирующим действием конденсированной соли-ингибитора на развитие взрывной реакции при детонации ПВВ.

Выбор способа сенсibiliзации ЭПВВ. Из известных способов сенсibiliзации детонации ЭВВ или низкоплавких взрывчатых систем - эвтектик наиболее хорошо изучены три. Это ввод в состав ВВ пористого тела, микросфер (микробаллонов) и химическое газовое аэрирование пузырьками раствора. Из них самый эффективный способ – создание в непрерывной среде ВВ газовых микро пузырьков. Однако он не долговечный и достаточно сложный в технологическом исполнении. Вместе с тем для низкоплавких эвтектик на основе аммиачной селитры и карбамида этим способом можно получить достаточно устойчивую пористую систему с плотностью 1,0 – 1,15 г/см³, обладающую высокой детонационной способностью. При этом содержание конденсированной соли-ингибитора в этих низкоплавких динамомах можно довести до 10 %, а общее их содержание с учетом растворимых в них солей-окислителей до 25–30 %. При таком содержании солей-ингибиторов в составе ПВВ резко увеличиваются его предохранительные свойства, вплоть до уровня штатных нитроэфирсодержащих угленитов V и VI классов. По уровню предохранительных свойств низкоплавкие пористые динамоны могут быть отнесены к ПВВ V–VI классов, а их работоспособность может быть на 15–20 % выше, чем у штатных угленитов 13П и 10П. В их составе отсутствуют токсичные для человека и опасные

в обращении нитроэферы. Поэтому данные низкоплавкие принудительно аэрированные динамоны или эмульсии можно считать экологически безопасными ПВВ для угольных шахт, опасных по газу и взрывам угольной пыли.

4. Выводы

Обоснованы пути создания экологически безопасных ПВВ для угольных шахт на основе ЭВВ и низкоплавких эвтектик типа динамоны. Выбор соли-ингибитора, ее ввод в состав и способ сенсублизации детонации данных динамонов позволяет получать экологически безопасные ПВВ для угольных шахт, которые не уступают по предохранительным свойствам угленикам V–VI классов и значительно превосходят их по работоспособности. Эти ПВВ не содержат нитроэферы и тротил, которые токсичны для человека и опасны в обращении, и поэтому относятся к экологически чистым предохранительным ВВ для угольных шахт, опасных по газу и взрывам угольной пыли. Дальнейшие исследования необходимо проводить в направлении создания технического регламента и рецептуры для производства такого типа ПВВ.

Библиографический список

1. Гольбиндер А.И. Антигизутные взрывчатые вещества / А.И. Гольбиндер, К.К. Андреев. – М.: Углетехиздат, 1947. – 154 с.
2. Дубнов Л.В. Предохранительные взрывчатые вещества в горной промышленности / Дубнов Л.В. – М.: Углетехиздат, 1953. – 148 с.
3. Калякин С.А. Современные принципы построения предохранительных ВВ: материалы VII межд. научно-техн. конференции [«Современные технологии ведения буровзрывных работ, их экологическая эффективность и техногенная безопасность»], (Крым, 24 – 28 июня 2008 г.).
4. Александров В.Е. Безопасность взрывных работ в угольных шахтах / Александров В.Е., Шевцов Н.Р., Вайнштейн Б.И. – М.: Недра, 1986. – 147с.
5. Калякин С.А. Определение концентрации ингибитора, флегматизирующей метановоздушную смесь: материалы 5-й межд. научн.-практ. конференции [«Становление современной науки»], (София (Болгария), 1-15 октября 2007 г.).- София: Бел.Град-БГ, 2007. – С. 59-66.
6. Калякин С.А. Выбор солей-ингибиторов для предохранительных взрывчатых веществ / Калякин С.А. – М.: ЗАО «МВК по взрывному делу», 2007. – С. 161-169. – (Сб. «Взрывное дело», № 97/54).
7. Калякин С.А. Об уравнении состояния продуктов детонации предохранительных взрывчатых веществ / Калякин С.А. – М.: ЗАО «МВК по взрывному делу», 2007. – С. 242-251. – (Сб. «Взрывное дело», № 98/55).
8. Калякин С.А. Взаимодействие кристаллов солей-ингибиторов с продуктами детонации взрывчатого вещества / Калякин С.А. – Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2007. – С. 10-19. – (Физика и техника высокоэнергетической обработки материалов) (Сб. научн. трудов НГУ).
9. Вайнштейн Б.И. Детонационная способность ВВ с инертными добавками / Вайнштейн Б.И., Клейнер М.С., Зенин В.И. – Макеевка-Донбасс: МакНИИ, 1985. – С. 50-57. – (Снижение травматизма при взрывных работах в угольных шахтах) (Сб. научн. трудов МакНИИ).

© Калякин С. А., Терентьева Е. В., 2009 г.