

$$K = \frac{C_{\text{грунт}}}{\sum C_{\text{ПРНзалишк.}}} \quad (12)$$

Рекомендована норма внесення добрив (N) рівна відношенню

$$N = \frac{D}{K}, \quad (13)$$

де D — доза внесення добрива (таблиця 2).

Таблиця 6. Кратність зниження норм внесення добрив (K) та рекомендовані норми (N)

№ зразку добрива	K	N, кг/га
1	29	5,2
2	39	5,1
3	117	4,7
4	97	5,7

Результати розрахунку надані в таблиці 6. Судячи за розрахунками, дотримання радіаційної безпеки призводить до істотного зниження норм внесення добрив.

Література

1. Коваленко Г. Д., Рудя К. Г. Радиоэкология Украины. — К.: Издательско-полиграфический центр «Київський університет», 2001. — 167 с.
2. Шафран С. А. Комплексные минеральные удобрения // Химизация сельского хозяйства, 1989,. — Изд. 11. — С. 26.–31.
3. Гриценко А. В., Коваленко Г. Д. Радиоэкология регионов Украины: Харьковская область. — Харьков: ИД «ИНЖЭК», 2003. — 123 с.
4. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97). К, 1998. —159 с.
5. Иванов И. А., Иванова В. Ф. О равномерности внесения удобрений // Химизация сельского хозяйства, 1988. — № 9. — С. 112.
6. Копитко П. Г. Удобрения плодовых і ягідних культур. — К.: Вища школа, 2001. — 206 с.
7. Охорона ґрунтів: Навч. посібник/ М. К. Шикуча, О. Ф. Ігнатенко, Л. Р. Петренко, М. В. Капштик. — К.: Т-во «Знання». КОО, 2001. — 398 с.
8. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества: Справ. изд. / В.А. Баженов, Л.А. Булдаков, И.Я. Василенко и др.; под ред. В.А. Филова и др. — Л.: Химия, 1990. — 464 с.

О Хоботова Е. Б., Уханьова М. І., Маліновська Ю. С., 2008

УДК 662.215

Біда Н. Ю., Галіакберова Ф. Н. (ДонНТУ), Манжос Ю. В. (МакНДІ)

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОДОМІСТКИХ ПРОМИСЛОВИХ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

У статті наведені етапи дослідження властивостей компонентів промислових водомістких вибухових речовин з метою створення рецептури нової емульсійної ВР. Наведено показники розчинності селітр, що створюють матковий розчин та їх стабільності у часі. Обрано склад ВР, розраховано

кількість кожного компоненту. Проведено випробування на здатність детонувати.

Тенденція розвитку вибухових речовин (ВР) у розвинутих країнах Європи, Америки, Азії спрямована на різке зниження (а в деяких країнах — повну заборону) обсягів споживання тротиломіських і нітрогліцеринових ВР у гірничорудній промисловості, що пов'язане з небезпекою під час виробництва та транспортування, а також з метою поліпшення екології.

Переїзд стран СНД до ринкових відносин забезпечив притік на їх території різних імпортованих товарів, у тому числі, і вибухових речовин. Можливість їх вибору відкриває широкі перспективи подальшого удосконалення вибухових робіт у напрямку збільшення продуктивності праці за рахунок повної механізації підготовки і заряджання ВР, а також збільшення їх безпеки і зниження вартості. Останні два фактори суттєво впливають на асортимент сучасних вибухових речовин. Вимоги безпечного поводження з ВР призвели до корінної зміни у їх рецептурах, в яких все ширше використовуються невибухові компоненти. На зміну порошкоподібним ВР прийшли такі, що містять воду, як більш безпечні при виробництві і застосуванні [1].

Метою роботи було створення екологічно чистої водомісткої промислової вибухової речовини (ВМВР).

У зв'язку з цим потрібно було вирішити наступні завдання:

- обрати склад маткового розчину для виготовлення емульсії за результатами аналізів по вивченню розчинності селітр, їх стабільності і густини;
- провести розрахунки складу емульсійної ВР з нульовим кисневим балансом;
- виготовити ВМВР і провести випробування на здатність детонувати.

Під час попередніх досліджень з водогелевими ВР виявлено, що основний вплив на вибухові показники ВМВР чинить матковий розчин, у склад якого входить розчин селітр. Для водопоеднання і під час заряджання обводнюючих свердловин водневий показник рН повинен бути у межах 5–8, а густина — не менш ніж 1,21 г/см³ [2].

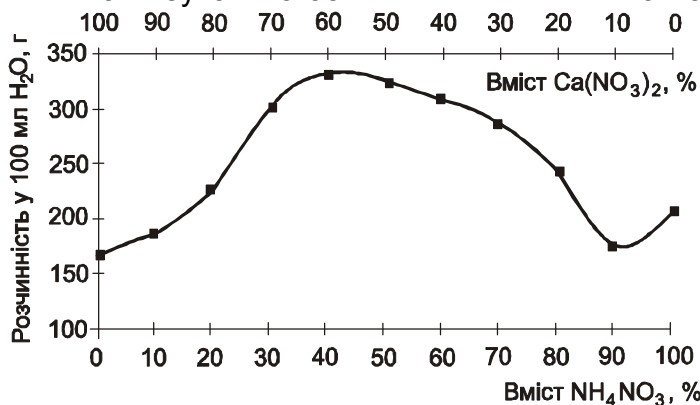


Рис.1. Результат взаємної розчинності аміачної та кальцієвої селітр

на розчинність селітр. Значення розчинності селітр наведено у табл. 1. Згідно з цими даними побудований графік (рис. 1).

У ході вивчення розчинності аміачної і кальцієвої селітр встановлено, що селітри не впливають на взаємну розчинність. Це також підтверджується даними, отриманими МакНДІ по розчинності аналогічних селітр [3]. Враховуючи вартість кальцієвої селітри, яка перевищує вартість аміачної селітри, склад № 4 є оптимальним для складання маткового розчину при виробництві вибухових речовин. Відсотковий вміст 70/30% аміачної та кальцієвої селітр має достатньо високу розчинність 288 г у 100 мл H₂O.

Таблиця 1. Взаємна розчинність аміачної та кальцієвої селітр у різному відсотковому співвідношенні

Найменування компонента	Співвідношення, %	<i>m</i> речовини, г	<i>m</i> суміші, г	<i>m</i> залишку, г	Розчинність у 50 мл H ₂ O, г	Розчинність у 100 мл H ₂ O, г
NH ₄ NO ₃	100	200	200	98	102	204
NH ₄ NO ₃ :Ca(NO ₃) ₂	90:10	180:20	200	113	87	174
NH ₄ NO ₃ :Ca(NO ₃) ₂	80:20	160:40	200	79	121	242
NH ₄ NO ₃ :Ca(NO ₃) ₂	70:30	105:45	150	6	144	288
NH ₄ NO ₃ :Ca(NO ₃) ₂	60:40	120:80	200	47	153	306
NH ₄ NO ₃ :Ca(NO ₃) ₂	50:50	125:125	250	87	163	326
NH ₄ NO ₃ :Ca(NO ₃) ₂	40:60	80:120	200	34	166	332
NH ₄ NO ₃ :Ca(NO ₃) ₂	30:70	60:140	200	49	151	302
NH ₄ NO ₃ :Ca(NO ₃) ₂	20:80	40:160	200	87	113	226
NH ₄ NO ₃ :Ca(NO ₃) ₂	10:90	10:90	100	6	94	188
Ca(NO ₃) ₂	100		100	19	81	162

З метою вивчення стійкості ВР визначався рН наведених вище розчинів з інтервалом у три місяці, цей термін становить гарантійний термін придатності ВР. За отриманими даними, що наведені у таблиці 2, побудований графік, на якому зображені дві криві змінення рН у часі (рис. 2).

Таблиця 2. Визначення рН розчинів

№ п/п	Вміст NH ₄ NO ₃ %	Вміст Ca(NO ₃) ₂ %	Результати рН до витримки розчинів протягом 3 місяців	Результати рН після витримки розчинів протягом 3 місяців	Розбіжність між результатами до витримки та після 3 місяців
1	100		5,25	4,92	0,33
2	90	10	5,25	4,89	0,36
3	80	20	5,35	5,12	0,23
4	70	30	5,32	4,87	0,45
5	60	40	5,25	4,82	0,43
6	50	50	5,30	4,67	0,63
7	40	60	5,55	5,13	0,42
8	30	70	5,50	5,20	0,30
9	20	80	5,55	5,18	0,37
10	10	90	5,85	5,25	0,60
11		100	5,50	4,90	0,60

Отримані дані рН розчинів показали невелике зниження рН≈0,4 після 3 місяців витримки, що істотно не впливає на хімічну стійкість, не чинить помітного впливу на вибухові показники та безпеку застосування.

Горючі компоненти, що використовуються в рецептурах ВР, можуть бути твердими і рідкими. Для нормального протікання хімічних реакцій під час вибуху горючий компонент повинен бути збагаченим вуглецем і воднем. Його вміст визначає вид кисневого балансу і величину енергії вибуху. При збалансованому кисневому балансі (КБ = 0%) має місце максимальне виділення енергії.

В ролі твердого пального (а також сенсibilізатора) найбільш широко застосовується тротил. Іншими твердими горючими компонентами можуть бути: вугільний порошок, деревна мука, віск, промпродукт — НМ. Вугільний порошок, деревна мука поєднуються з дизельним паливом, мінеральними маслами.

Найбільш придатним у складах ВМВР виявляється дизельне паливо — найпоширеніший горючий компонент внаслідок доступності, відносної дешевизни і наявності достатньої кількості вуглецю і водню. Узагальнена брутто формула його має вигляд C_nH_{2n+2}. Воно має малу густину, що дозволяє одержувати на його основі добре текучі емульсійні ВР. Від густини залежить

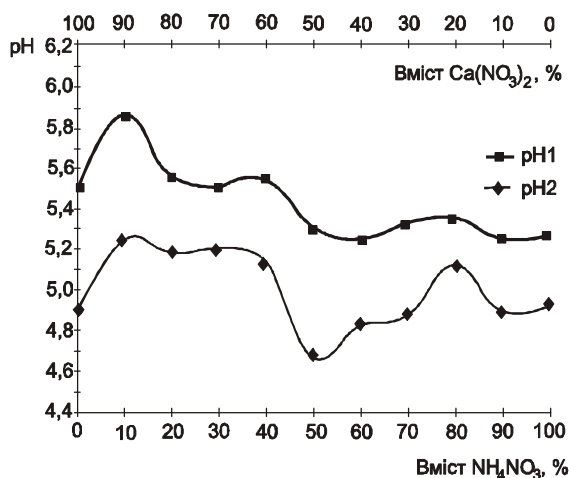


Рис.2. Результати дослідження по визначенню pH розчинів селітри: pH₁ — значення до витримки; pH₂ — значення після 3 місяців витримки

речовин (ПВР), враховують тільки токсичні гази, які утворюються в процесі хімічного перетворення (в основному NO_x та CO_x).

Однак, у складі ВР знаходяться компоненти, які є небезпечними для здоров'я людей та шкідливо впливають на оточуюче середовище. Так, наприклад, більшість сенсibilізаторів, що входять до складу ПВР у достатньо великій кількості, є шкідливими речовинами і за токсичною дією відносяться до I та II класів шкідливості. Їх ГДК у повітрі робочої зони не повинна перевищувати:

нітроєфіри — $0,02 \text{ мг/м}^3$;

тротил — $0,1 \text{ мг/м}^3$;

гексоген — $1,0 \text{ мг/м}^3$.

Одним із показників безпечного використання ВР у підземних умовах є, так звана, газова шкідливість, яка не повинна перевищувати 80 л токсичних газів на 1 кг ВР у перерахунку на умовний окис вуглецю (СО). Встановлено, що під час використання ВМВР при веденні вибухових робіт, кількість шкідливих газів, що утворюються (СО, NO) нижча, ніж під час вибуху порошкоподібних ВР.

Введення до ВМВР у якості сенсibilізатору такої потужної ВР, як гексоген, збільшує детонаційну здатність і знижує кількість вигорань шпурових зарядів. Однак, для створення такої водонаповненої вибухової композиції необхідно було ввести достатньо велику кількість гексогену (близько 40%) [3].

Зважаючи на високу вартість гексогену, вміст цієї ВР у водонаповнених вибухових композиціях знижується за рахунок введення у них інших сенсibilізаторів.

Типовим твердим сенсibilізатором є тротил, який у складі ВР виконує подвійну роль — сенсibilізатору і горючого компоненту. Достатньо висока чутливість тротилу до первинного ініціюючого імпульсу збільшує чутливість всієї суміші. Між тим, тротил має високу токсичність, що викликає тротилу інтоксикацію організму, хвороби очей та інші захворювання, через що він все менше використовується.

Існуючі на даний момент ВР, які містять у якості сенсibilізатору тротил або нітроєфіри, мають ряд недоліків, серед яких треба виділити здатність до вигорання, зниження детонаційної здатності під час використання при низьких температурах оточуючого середовища. У випадку необхідності введення до складу могутніх сенсibilізаторів на основі бризантних ВР для забезпечення заданої детонаційної здатності, кількість таких добавок повинна бути

здатність ДП розтікатись по гранулах аміачної селітри і проникати в її пори і тріщини.

Водонаповненні ВР являють собою аміачно-селітрені склади, сенсibilізовані горючими домішками. Надійність детонації водонаповнених вибухових речовин забезпечується сенсibilізаторами — тротилом, гексогеном, нітроєфіром тощо, які вводяться до складу у кількості 20–25% і є небезпечними за рахунок шкідливих викидів під час ведення вибухових робіт [2].

Під час оцінки екологічної безпеки промислових вибухових

мінімальною. Крім того, з точки зору екологічної безпеки віддається перевага до введення у склад ВР сенсibilізаторів на основі гексогену, а не тротилу [3–7].

Практикують введення до складу ВР поліх тонкостінних сфер (кульок) із якого-небудь полімеру або скла, заповнених повітрям (так названі полі мікросфери). Ці засоби більш економічні, але є фізично менш стабільними.

Для зменшення поверхневого натягнення в рідинах служать емульгатори, що дозволяють їх диспергувати і сполучати з нерозчинними пальними компонентами у вигляді тонких, адсорбованих на поверхні крапель плівок. При цьому утворюються емульсії, які є матричними розчинами емульсійних ВР.

Емульгатор характеризується спеціальним числом — гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ). Якщо число ГЛБ знаходиться в межах 3–6, утворюється емульсія типу «вода в маслі». Емульгатори з числом ГЛБ, рівним 8–13, дають емульсію типу «масло у воді».

Емульгатори впливають на процес розриву поверхні і утворення крапель, отже, на поверхневе натягнення. Мала величина поверхневого натягнення сприяє емульгуванню. Тому зі збільшенням концентрації емульгатора процес утворення емульсії відбувається все легше, зростає її стабільність, а розмір крапель зменшується. При цьому існує гранична концентрація емульгатора, вище за яку не поліпшується стабільність емульсій і не утворюються дрібніші краплі. В промисловості кількість емульгатора обмежується його вартістю.

Однією з важливих вимог, які пред'являються до емульсії, як матриці вибухових речовин, є їх невибуховість. Емульсії повинні бути такими ж невибуховими компонентами, якими є окислювач, пальне, емульгатор і аеруючий агент. Вибухові речовини, що їх містять, отримують вибухові властивості лише після з'єднання всіх компонентів в одне ціле.

У зв'язку з проведеними дослідженнями, а також із аналізу ролі компонентів ВМВР розроблений склад нової емульсійної вибухової речовини, відсотковий вміст компонентів наведений у таблиці 3.

Таблиця 3. Вміст елементів в 1 кг створеної емульсійної вибухової речовини

Найменування компонентів	Q _B , кДж/кг	%	M	Кільк. молей	Вміст атомів компонентів з урахуванням кількості вихідної ВР					
					H	O	Al	C	N	Ca
H ₂ O	2356	15	18	8,33	16,66	8,33	-	-	-	-
Al	-	4	27	1,48	-	-	1,48	-	-	-
C ₈ H ₈	-3,5	2	104	0,19	1,52	-	-	1,52	-	-
NH ₄ NO ₃	2553,2	57,5	80	7,19	28,76	21,57	-	-	14,38	-
Ca(NO ₃) ₂	1021,8	18	164	1,1	-	6,6	-	-	2,2	1,1
C ₂₄ H ₅₀	36,3	2	338,5	0,06	3	-	-	1,44	-	-
C ₂₆ H ₄₅ O ₆	20,95	1,5	453	0,033	1,49	0,2	-	0,86	-	-
Σ	5984,75	100			51,43	36,7	1,48	3,82	16,52	1,1

До складу розробленої ВР входять наступні компоненти:

– вода, яка виконує роль наповнювача та робочого тіла. Тривалість дії вибухового імпульсу за наявності води зростає. Вода у якості інертної оболонки під час вибуху ВР з різко негативним кисневим балансом служить як демпфер тиску і температури, уповільнює їх падіння, унаслідок чого реакція генераторного газу протікає більш глибоко, з більш повним виділенням тепла. При цьому, змінюючи кількість води в рецептурі можна у відомих межах регулювати тривалість вибухового імпульсу. Будучи переведеною у пароподібний стан, вода в продуктах вибуху адсорбує не тільки шкідливі гази, але і найдрібніші частки пилу, внаслідок чого осадження хмари вибуху відбувається значно швидше, у порівнянні з невідоміськими ВР;

– алюміній, який є твердим горючим компонентом і сенсibilізатором, не являється бризантною ВР, дозволяє істотно підвищити енергію вибуху. Володіючи високою теплотворною здатністю, алюміній у складі ВМВР вступає під час вибуху в реакцію з парами води, тому в алюмінізованих ВВР останню не можна відносити до інертної добавки, а треба розглядати, як активний компонент;

– полістирол, що спінюється, виступає газогенерувальною домішкою, яка виконує подвійну роль: як сенсibilізатору, так і пального. Полістирол запропоновано використовувати у ролі газоповітряних мікросфер. Кількістю мікросфер по масі у складі ВМВР регулюють його чутливість до ініціюючого імпульсу. Сенсibilізуюча дія виявляється у впливі газових кульок, до яких входять горючі гази;

– аміачна та кальцієва селітри у складах ЕВР виконують роль окислювачів і служать основою для приготування маткового розчину. Висококонцентровані розчини аміачної селітри володіють достатньою кількістю кисню для завершення хімічних реакцій під час вибуху. Одним з недоліків аміачної та кальцієвої селітри при використанні у рецептурах водовміщуючих ВР є особливість кристалізуватися при зниженні температури. Один із шляхів зниження температури під час кристалізації окислювача полягає у створенні евтектичних сумішей аміачної селітри з іншими речовинами, наприклад, кальцієвою селітрою. Евтектичні суміші сприяють також зниженню температури замерзання;

– дизельне пальне — найпоширеніший горючий компонент внаслідок доступності, відносної дешевизни і наявності достатньої кількості вуглецю і водню. Воно має малу густину, що дозволяє одержувати на його основі добре текучі емульсійні ВР. Від густини залежить здатність ДП розтікаться по гранулах аміачної селітри і проникати в її пори і тріщини;

– змочувач ДБ (оксиетилірований бутілфтолат) є поверхнево-активною речовиною, служить для зменшення поверхневого натягнення при утворенні емульсії.

Висновки

В ході проведених лабораторних випробувань було виготовлено емульсію, фотографія якої, що зроблена за допомогою мікроскопу, наведена на рисунку 3.

Отримана емульсія є матрицею, або матричним розчином ЕВР. Її структура, видима під мікроскопом, являє собою краплі води, вкриті тонкою масляною плівкою, які знаходяться у розчині окислювача та складають



Рис. 3. Структура емульсії під мікроскопом

колосальну площу контакту між палимим та окислювачем. Отриману емульсію можна віднести до типу «вода у маслі». Крім того, з рисунку 3 видно, що отриманий розчин має сильну поляризуючу дію, тобто, кількісною мірою полярності молекул служить їх дипольний момент, у разі чого полярні та неполярні молекули приєднуються одна до одної.

За допомогою отриманої брутто формули (табл. 3) розраховано об'єм газоподібних продуктів, який склав 821,86 л/кг, та теплоту вибуху даного складу, яка дорівнює 3849,5 кДж/кг.

Додавання до складу матричного розчину алюмінію, вспіненого полістиролу та кристалічної аміачної селітри дозволило отримати нову

емульсійну вибухову суміш, яку можна вважати екологічно безпечною, тому що вона не містить бризантних ВР у якості пального та сенсibilізатору.

Випробування отриманої суміші на здатність детонувати показали позитивні результати.

Розроблений склад ЕВР, згідно з проведеними розрахунками, має нульовий кисневий баланс, який теоретично не повинен давати отрутих газів. ВР з нульовим чи близьким до нульового кисневим балансом допускаються до підземних робіт.

Наступним етапом для розробленої ЕВР є визначення технологічних параметрів виготовлення, а також проведення випробувань для вивчення детонаційної здатності та вибухових характеристик.

Література

1. Крысин Р. С., Домничев В. Н. Современные взрывчатые вещества местного приготовления. — Днепропетровск: Наука и образование, 1998. — 140 с.
2. Бида Н. Ю., Галиакберова Ф. Н., Манжос Ю. В. Исследование предохранительных водогелевых ВВ // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2007. — Вип. 119(9). — С. 177–181.
3. Удовиченко Н. Я., Иоффе Б. В., Андреева С. М. Исследование и разработка предохранительных водонаполненных ВВ для работ по углю в шахтах, опасных по газу и угольной пыли. Технический отчет. Макеевка-Донбасс, 1966.
4. Дубнов Л. В., Бахаревич Н. С., Романов А. И. Промышленные взрывчатые вещества / 3-е изд. Перераб. и доп. — М.: Недра, 1988. — 358 с.
5. Галиакберова Ф. Н., Манжос Ю. В. Об экологической чистоте взрывчатых веществ // Вісник Кременчуцького Держ. Політех. університету, 2006. — Вип. 2. — Ч. 2. — С. 85.–87.
6. Манжос Ю. В., Деньга В. В., Яковина В. Т., Яковина К. В., Новикова Н. А. О создании порошкообразных предохранительных взрывчатых веществ IV класса на основе гексогена // Способы и средства создания безопасных условий труда в угольных шахтах / Сборник научных трудов. Макеевка-Донбасс, 2004. — Ч. 1. — 286 с.
7. Кутузов Б. Н. Технология и безопасность изготовления и применения ВВ на горных предприятиях: Учеб. Пособие для вузов. — М.: Изд-во МГГУ, 1999. — 248 с.

О Бида Н. Ю., Галиакберова Ф. Н., Манжос Ю. В., 2008

УДК 662.242

Тарасова К. С. (ДонНТУ), Манжос Ю. В. (МакНИИ)

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ПРАЦЕЗДАТНОСТІ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН ВІД ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ВИБУХОВОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ

У роботі проаналізовано відхилення від рецептури вибухових речовин (ВР) та наведені результати розрахунків залежності їх теплоти вибуху від дійсного вмісту компонентів. На підставі результатів експериментального вимірювання працездатності і наведених розрахунків показано вплив теплоти (енергії) хімічного перетворення на працездатність.

Під час виробництва вибухових речовин на ДКЗХВ відбувається коливання вмісту окремих його компонентів. Хоча ці коливання відбуваються у межах допусків, зазначених у технічній документації, але такі коливання відчутно впливають на реакції вибухового перетворення і, як наслідок — на технічні характеристики продукції. Зокрема на теплоту вибуху і працездатність вибухових речовин.

Мета даної роботи вивчити вплив теплоти вибуху на працездатність та отримати аналітичну залежність цього впливу для промислових ВР.