

Таблица 5. Результаты определения химической стойкости одноосновных порохов манометрическим методом и методом на появление бурых паров

Марка пороха	Содержание стабилизатора, % по массе	Химическая стойкость			
		Манометрический метод, мм рт.ст.	До появления бурых паров		
			Изменение цвета индикаторной бумаги, через, ч	Образование бурых паров, через, ч	Вспышки, через, ч
14/7	1,2	106	1,33	>2,0	>5,0
12/7	1,3	74	1,42	>2,0	>5,0
9/7	1,4	94	1,42	>2,0	>5,0
7/7	1,3	87	1,42	>2,0	>5,0
4/1	1,3	182	1,42	>2,0	>5,0
18/1	1,2	180	1,42	>2,0	>5,0
16/1	1,2	138	1,33	>2,0	>5,0

В заключение хотелось бы обратить внимание на то, что подход к определению химической стойкости порохов и ВВ по “американской пробе” не может быть одинаковым. Если для порохов критерием оценки химической стойкости является факт образования бурых паров, то для ВВ, из-за их многообразия по составу, таким критерием может быть вспышка. Необходимо добавить, что время τ_y , в течение которого не должна наступить вспышка ВВ, рассчитывается по уравнению (1) с предварительным определением энергии активации E процесса самовоспламенения.

1. Сапожников А. Теория взрывчатых веществ. – С.-Петербург, 1912. – 369 с.
2. Поздняков З.Г., Росси Б.Д. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания. – М.: Недра, 1977. – С. 212–214.

УДК 622.235.2

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И КОНСТРУКТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАРЯДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ НА СОДЕРЖАНИЕ ТОКСИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ГАЗАХ ВЗРЫВА

*А. Воеводка, докт.-инж. (Силезский технический университет, РП),
В.Г. Кравец, докт. техн. наук (НТУУ «КПИ»)*

Визначено основні заходи, які дозволяють обмежити або повністю виключити можливість утворення токсичних газів при підриванні шпурових зарядів у підземних умовах.

Наряду с влиянием кислородного баланса на состав газов, образующихся в результате взрыва, их количественные и качественные характеристики существенно зависят от конструктивных и технологических факторов, а также от условий, в которых происходит разложение взрывчатых веществ (ВВ) [1].

При разработке и производстве ВВ для подземных работ стремятся, в первую очередь, к нулевому кислородному балансу (КБ), который обеспечивает минимальную токсичность газов. Результаты исследования влияния КБ на содержание CO и NO_x в газовых смесях, образующихся при взрыве ВВ на основе аммиачной селитры – угольных и воздушных, а также нитроглицериновых воздушных, свидетельствуют о том, что с ростом КБ линейно снижается содержание CO и так же линейно растет содержание окислов азота NO_x. На основе этих данных определена предельная величина оптимального КБ – обменная доля 0,135 % CO и 0,080 % NO_x в пересчете на NO₂.

Для угольных ВВ этот предел КБ составляет 2,1–6,5 %, для воздушного нитроглицеринового – от 3,8 до 7,0 %, для аммиачно-селитренных – от 0,5 до 10 %. Все отечественные ВВ, за исключением воздушного метанита W2A, характеризуются КБ, находящимся в указанных границах. При разработке новых ВВ с КБ, обеспечивающим минимальное содержание CO и NO_x, следует руководствоваться уравнением

$$КБ_{ВВ} + 0,67КБ_{об} = 0,$$

где КБ_{ВВ} – кислородный баланс ВВ; КБ_{об} – кислородный баланс оболочки патронов ВВ; 0,67 – количество оболочки, участвующей в реакции детонации ВВ, %.

Эффективным способом снижения количества токсических газов является применение нейтрализаторов, то есть веществ, которые вступают в действие непосредственно после взрыва, нейтрализуя возникшие токсические соединения. Их можно разделить на две группы:

1) гашеная и обожженная известь, хлорные соединения, соли основных щелочных металлов;

2) вода и разведенный раствор соды.

Изучение этих нейтрализаторов показало, что наиболее простыми и эффективными являются вода и слабощелочные растворы.

Несмотря на то, что факт снижения содержания окиси углерода и окислов азота в газообразных продуктах взрыва при добавлении к ВВ солей известен давно, механизм этого явления полностью не выяснен. Известно, однако, что необходимо образование дисперсной смеси, содержащей щелочные металлы, действие которых состоит в торможении цепных реакций частичками солей, например, NaCl, LiCl, KCl, CaCl.

Взрывные реакции являются цепными, следовательно, можно допустить, что они прерываются частичками солей, которые сокращают время жизни радикалов. Подтверждением этой гипотезы является известный факт, что эффективность воздействия частиц солей растет с увеличением степени измельчения добавляемой соли.

Химический состав ВВ, состоящих из азотистого аммония и/или азотистого натрия, углеводородного топлива и/или топлива в виде алюминиевого порошка, древесной муки, нитросоединений и жидких нитроэфиров, не всегда гарантирует соблюдение требований, касающихся допустимого содержания СО и NO_x в газах взрыва даже при положительном кислородном балансе.

С целью устранения этого недостатка в составе ВВ стремятся использовать различные катализаторы сгорания, в качестве которых применяются редкие и тяжелые металлы и их соединения, а также окислы меди, никеля, железа, титана, хрома и др. Часть этих катализаторов снижает токсичность продуктов взрыва. В технологии производства ВВ известно применение в качестве катализатора сгорания только азотистого или баритового калия, массовая доля которых составляет 3–15 % (патент ФРГ № 1771468), а также окислов железа, чаще всего в виде измельченного пирита, удельная поверхность которых, однако, недостаточна для обеспечения их эффективности. Установлено, что ВВ может обеспечить уровень токсичности, соответствующий предъявляемым требованиям, если к нему добавить катализатор, состоящий из смеси химических соединений калия и железа (массовая доля 0,3–0,8 %), а также лигнин, полученный при производстве фурфурола (массовая доля 0,3–0,8 или 0,2–0,5 %).

Калийно-железистый катализатор с отношением массы калия к массе железа 8:1 (например, смесь какой-либо калиевой соли с сернистым железом и/или окислом железа, покрытая углеводородным топливом и/или частью нитросоединений, входящих в состав ВВ) при соответствующей степени измельчения увеличивает степень реагирования компонентов, вызывающих снижение содержания СО и NO_x в газах взрыва. Катализатор сгорания контактирует с теми компонентами ВВ, которые обычно сгорают не полностью. Высокая эффективность калийно-железистого катализатора позволяет применять его в небольших количествах. Кроме того, заменяя часть катализатора отбеливающей землей, можно лучше распределить катализатор в массе ВВ и активизировать его действие.

Снижению содержания токсических компонентов в газах взрыва способствует также лигнин, который до настоящего времени не применялся в качестве самостоятельного катализатора. Его достоинством являются большая удельная поверхность, а также присутствие в его структуре метоксильных групп, из которых в условиях быстрого термического разложения лигнина при нагревании до температуры выше 350 °С образуется легко воспламеняющийся метиловый спирт, способствующий лучшему сгоранию компонентов ВВ.

Энергетические характеристики взрыва определяются КВ. Технологические и конструктивные элементы взрывных работ могут вызвать заметные отклонения от планируемого состава и содержания токсических компонентов в газовой смеси, образующейся при взрыве. Это особенно важно при выполнении взрывных работ в стесненных условиях подземной выработки.

Из конструктивных особенностей зарядов ВВ интерес представляет масса заряда или его диаметр, материал забойки, тип оболочки, тип инициатора. Рассмотрены результаты исследований.

Исследовались газы взрыва шести различных ВВ, заряды из которых взрывались в стальных трубах. Главным результатом этих исследований является установление факта возрастания содержания СО и NO_x в газах взрыва с увеличением массы заряда, причем наибольший рост СО отмечался при взрывании скального динамита 5GI, наименьший – метанитов D5G и С, наибольший рост NO_x – при взрывании скального аммонита 6G, наименьший – метанитов D5G и С и Барбарита L.

Можно также отметить, что при взрывании пластических ВВ образуется большее количество СО, чем NO_x , что является положительным фактором. Аммиачно-селитренные ВВ дают при взрыве меньше СО и больше NO_x .

Несмотря на то, что масса заряда и его диаметр прямо связаны между собой, содержание токсических газов при увеличении диаметра заряда не повторяет приведенных выше закономерностей. В частности, с ростом диаметра и массы патронов ВВ снижается содержание окиси углерода и окислов азота. Отсюда следует, что применение патронов диаметром 36 вместо 32 мм с массой 150 вместо 100 г обеспечивает более высокую эффективность и безопасность взрывных работ.

Материал (тип и качество) и длина забойки оказывают существенное влияние на состав и количество образующихся токсических газов. Забойка, с задержкой выбрасываемая из шпуров, обеспечивает надежную детонацию зарядов ВВ и нормальное течение реакции, что приводит к непосредственному возникновению конечных продуктов детонации. Чем лучше забойка, тем больше давление продуктов детонации в шпуре, больше их способность к дроблению пород, а, следовательно, и меньше количество токсических газов.

Исследовались только те забоечные материалы, которые, согласно допущениям, могут влиять на уменьшение содержания СО и NO_x в газах взрыва путем окисления углерода (например, $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$) или нейтрализации NO_x , например ($\text{NO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3$).

Исследования проводились в стальных трубах, с двух сторон заполненных забойкой из глины с добавлением раствора соли NaKCO_3 или окислителя (CaClO_3 , двуокиси водорода, двуххромистого калия и перекиси натрия). Применялись также водяная и известковая забойки (в виде гашеной извести и известковой пыли).

Установлено, что применение глиняной забойки с добавлением различного количества растворов NaKCO_3 и $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ не оказывает заметного влияния на количество образующихся токсических газов. В этом плане более эффективна глиняная забойка, содержащая окислитель, в состав которого входит 21 % воды, 27 % раствора H_2O_2 (3 %-го), 19 % раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (10 %-го), 19,4 % раствора N_2O_2 (10 %-го). Наиболее эффективным оказался окислитель в виде 10 %-го раствора Na_2O_2 , снижающий содержание NO_x на 45 % при повышении содержания СО на 4 %. При исследовании водяной забойки заметного влияния на содержание NO_x не прослеживалось – в трех случаях рост NO_x составил 6,7 %, в четырех случаях было отмечено среднее снижение NO_x около 12 %, в двух случаях изменения по сравнению с глиной не наблюдались.

Более существенное влияние на состав и содержание токсических газов оказывает известковая забойка. Исследовались 5 различных зарядов в стальной трубе, с двух сторон закрытой забойкой из глины, гашеной извести (50 % воды, 43 % гидрооксида кальция и 7 % песка с карбидом кальция) и известковой пыли (91,6 % карбида кальция, 2 % карбида магния, 1,4 % окисей железа и алюминия и 5 % веществ, не растворяющихся в соляной кислоте).

Замена глиняной забойки на известковую снижает содержание NO_x и CO в газах взрыва, причем это влияние тем больше, чем больше содержание токсических газов в продуктах взрыва данного ВВ. Забойка из гашеной извести в сравнении с забойкой из глины снижает содержание CO на 30 %, забойка из известковой пыли – примерно на 10 %. Уменьшение содержания окислов азота в присутствии гашеной извести составляет в среднем 25 %, известковой пыли – 15 %. Таким образом, добавление в забойку извести обеспечивает эффективную нейтрализацию токсических газов.

Значительное влияние на состав и количество газообразных продуктов взрыва оказывают условия протекания детонации, к которым относятся, в первую очередь, характеристики породного массива, в особенности степень его обводнения. Рассматривая взрыв аммиачно-селитренных ВВ, размещенных в среде определенной плотности, можно различить в процессе его протекания две фазы. В первой, начальной фазе мгновенно возрастает давление вследствие образования большого количества раскаленных газов. Эта фаза длится до тех пор, пока не начнется разрушение среды, окружающей заряд.

Вторая, конечная фаза состоит в быстром расширении и охлаждении газообразных продуктов взрыва, смешивании их с окружающей атмосферой и протекании вторичных реакций между продуктами взрыва.

Чем прочнее среда вокруг заряда, тем дольше протекает первая фаза, тем полнее детонация ВВ и тем большее давление развивается в зарядной камере. Следовательно, большая часть реакции успеет реализоваться до нарушения целостности среды, что приведет к уменьшению количества отравляющих газов.

Пассивная среда, окружающая заряд, играет двойную роль: как преграда, не допускающая разлета взрывающихся частиц ВВ и расширения газовых продуктов взрыва, и как проводник тепла.

Вторая фаза взрывчатого разложения, начинающаяся после разрушения преграды, протекает при интенсивном участии раздробленного взрывом материала. Чем выше степень дробления среды, тем активнее ее воздействие на газообразные продукты взрыва, тем быстрее их охлаждение и тем больше степень подавления вторичных реакций. Такое влияние, зависящее от прочности среды и ее плотности, можно определить как физическое.

Из группы технологических факторов, влияющих на возникновение окиси углерода и окисей азота во взрывных газах, можно выделить: глубину шпура, место инициирования заряда, зазор между стенкой шпура и патронами заряда, обводненность массива.

Глубина шпура непосредственно связана с массой разрушаемой среды. С увеличением глубины шпура и массы среды растет количество работы, выполняемой зарядом ВВ при взрыве, а, значит, полнее протекает взрыв-

чаемое разложение, меньше образуется токсичных газов в продуктах взрыва, что свидетельствует в пользу удлиненных зарядов. С точки зрения надежности детонации ВВ существенным фактором является место размещения боевика в заряде. Исследование продуктов детонации зарядов различных ВВ в стальной трубе с прочным дном и забойкой с различным размещением электродетонатора – передним и тыльным – показало:

тыльное инициирование зарядов скального аммонита 15GH, D55G3, BPL, MPD5G, MPSC вызывает некоторый рост содержания CO и NO_x по сравнению с передним инициированием;

различия в замерах незначительны и составляют соответственно 0,027, 0,009, 0,001, 0,006, 0,003 % для CO и 0,016, 0,002, 0,003, 0,001, 0,007 % для NO_x;

увеличение содержания CO и NO_x при инициировании от дна трубы объясняется меньшим временем контакта газообразных продуктов взрыва с забойкой до момента разрыва стальной трубы, то есть меньшим временем абсорбции токсических компонентов материалом забойки.

Диаметр шнура, как правило, жестко связан с диаметром применяемых патронов ВВ. Разница между диаметрами шнура и патрона не должна превышать 3–4 мм. Детонация заряда протекает при этом в оптимальных условиях, обеспечивающих развитие максимального давления при взрыве. Такая разница между диаметрами гарантирует свободное перемещение патронов в шнуре по всей его длине без деформации патронов и повреждения оболочки. Большая разница между диаметрами патрона и шнура (до 10 мм) приводит к ослаблению процесса детонации заряда и, следовательно, к возрастанию количества токсичных окислов углерода и азота (особенно последнего) в газах взрыва.

Известно, что рост обводненности массива при взрыве заряда ВВ имеет положительное значение, поскольку определенное количество окислов азота, реагируя с влагой, нейтрализуется вследствие образования азотной и азотистой кислот, оседающих на стенках и подошве выработки. В случае применения аммиачно-селитренных ВВ необходимо, однако, обеспечить изоляцию патронов с помощью водостойких оболочек.

Описанные выше факторы, влияющие на количество окиси углерода и окислов азота в газах взрыва, позволяют сделать вывод о необходимости соблюдения ряда условий, при которых можно достигнуть уменьшения количества этих токсичных газов. К таким условиям можно отнести:

- применение ВВ с нулевым или в малой степени положительным КБ;
- применение ВВ оптимальной плотности;
- обеспечение возможно более полного взрывчатого превращения ВВ;
- применение качественной забойки;
- размещение боевика со стороны устья шнура;
- учет влияния воды на содержание CO и NO_x в газах взрыва.

Однако соблюдение этих условий не обеспечивает полной безопасности и радикального уменьшения количества выделяющихся токсических газов. Необходима разработка как способов предупреждения образования газов, так и способов нейтрализации этих газов в процессе их образования. Для уменьшения или полной ликвидации токсических газов надлежит:

при разработке ВВ вводить в их состав минеральные соли, влияющие на протекание реакции взрывчатого разложения и уменьшающие образование токсичных газов в продуктах взрыва;

применять специальные добавки – нейтрализаторы путем введения их в забойку или оболочку патронов таким образом, чтобы они, находясь в момент взрыва в распыленном виде, нейтрализовали образующиеся токсические газы;

применять катализаторы – например, окислы меди, никеля, титана;

использовать известковую забойку из гашеной извести взамен глиняной.

Это позволит снизить содержание токсических газов на 30–40 %, (в зависимости от типа ВВ и условий проведения взрыва);

применять глиняную забойку с добавками:

а) 10 %-го раствора двуххромистого калия, что позволяет снизить содержание токсических газов на 15 %;

б) 10 %-го раствора перекиси патрия, что позволяет снизить содержание токсических газов на 40 %;

применять частично или полностью водяную забойку, позволяющую значительно снизить содержание в газах взрыва окислов азота;

применять заряды ВВ диаметром 36 вместо 32 мм и массой 150 вместо 100 г, что приводит к снижению содержания СО и NO_x в газовой смеси, образующейся в результате взрыва.

1. *Вовк А.А., Воеводка А., Кужея Е.* Некоторые проблемы экологии в горнодобывающей промышленности. – Киев: НТУУ «КПИ», 1996. – Ч. 1. – 64 с.

УДК 622. 231

РОЗРОБКА ПЛАСТОВИХ РОДОВИЩ КОРИСНИХ КОПАЛИН ПІД ВОДОЙМИЩАМИ

*О.А. Пирський, докт. техн. наук,
Н.А. Сидоренко, О.О. Вовк, аспіранти (НТУУ «КПІ»)*

При выемке полезных ископаемых подземным способом под водоемами деформация дна может сопровождаться прорывом воды в подземные выработки через трещины, а также вызывать изменения водного режима подземных вод и затопление пойм рек и озер из-за опускания дна. В статье рассмотрен механизм сдвижения горных пород над выработанным пространством и трещинообразования вышележащих пластов в зависимости от их физико-механических свойств. Даны рекомендации по последовательности ведения очистных работ, способствующей уменьшению их вредного воздействия на поверхности.

При веденні очисних робіт виникає загроза деформування поверхні під водоймищами (річками, озерами, затоплюваними балками). Це може призвести