

УДК 622.235.43

ВПЛИВ ТИПУ І ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СЕНСИБІЛІЗАТОРІВ НА ВИБУХОВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕМУЛЬСІЙНОЇ ВР УКРАЇНІТ

Стрілець О.П.

Національний гірничий університет, Дніпропетровськ

Вступ. Останнім часом емульсійні ВР (ЕВР) все ширше використовуються на гірничовидобувних підприємствах при проведенні підвних робіт.

Розглядаючи сполуки емульсійних ВР та досліджуючи їх рецептури, механізм детонації й фізико-хімічні властивості компонентів нами встановлено, що особливості детонаційного перетворення ЕВР залежать від типу окислювача, паливного компоненту й сенсibilізатора, а також щільності ЕВР. Для різних сполук ЕВР значення критичної щільності дуже відрізняється та значно впливає на величину критичного діаметра заряду та швидкості детонації.

Технологія виготовлення і застосування, спосіб сенсibilізації емульсійних ВВ мають свої переваги й недоліки, як з позиції технологічності, так і безпеки. Питанням безпеки виготовлення й використання ЕВР приділяється багато уваги [1], як при виборі компонентів ЕВР, характеристики яких оцінюють із позиції гранично допустимих концентрацій та безпеки використання, так і вирішенні проблеми несанкціонованої аерації емульсійних матриць. При цьому велике значення належить методам запобігання виникнення детонації в технологічних системах, які мали місце в 1990 році в Росії на заводі по виготовленню емульсії "Пореміту" в м. Азбест [2].

Мета роботи. Теоретично обґрунтувати та практично довести неефективність застосування в якості сенсibilізатора спученого перлітового піску і мікросфер в рецептурі ЕВР українїт.

Матеріал і результати досліджень. До складу майже всіх емульсійних ВР входить розчин аміачної селітри та додатково рідини з різними окислювачами, енергоносіями, підвищувачами і знижувачами чутливості й інші компоненти для створення потрібної консистенції та вибухових властивостей.

Емульсійні вибухові речовини ґрунтуються на емульсіях типу «вода в оливі» складаються в основному з водяного розчину неорганічного окислювача, що у вигляді дрібних крапельок представляє дисперсну фазу, і рідкого пального, що є безперервною фазою (дисперсним середовищем). Співвідношення окислювача й пального в емульсійній суміші становить близько 10:1.

В якості окислювачів застосовують нітрати, перхлорати та хлорати амонію, лужних металів і рідкоземельних елементів. Найбільш часто використовують аміачну селітру окремо або в суміші з іншими селітрами. Оптимальний вміст окислювача в суміші становить 60-85 %, а води – 8-16 %. Рідкою горючою речовиною звичайно є органічні види палива (мінеральні оливи, дизельне паливо і т. д.) або їхні суміші. Оптимальним є вміст рідкого пального 3-7%. Для підвищення енергетичних характеристик у сполуки емульсійних ВР іноді додають тверде па-

льне: алюмінієвий порошок та інші. Для розподілу дрібних крапельок розчину окислювача, що мають розміри до 1-10 мкм, у безперервній фазі рідкого пального застосовують емульгатори. Емульгатори є найважливішим компонентом емульсійної ВР, оскільки від його ефективності залежить стабільність емульсії типу «вода в маслі». Найбільш ефективними емульгаторами є ефіри сорбіту й жирних кислот (стеаринової, олеїнової), а також більш доступні речовини, такі, як ефіри гліцерину і неорганічні солі вищих алкіламінів.

Завдяки тонкому диспергуванню і великій поверхні контакту між окислювачами й паливом, емульсійні ВР здатні без будь-якої іншої сенсibilізації крім аерації детонувати від потужного проміжного детонатора. Для забезпечення чутливості до капсуля-детонатора в деякі сполуки емульсійних ВР, особливо призначених для свердловин і шпурів невеликого діаметра, вводять спеціальні домішки (водорозчинні солі деяких металів, а також тротил, ТЕН та інші ВР). Також розроблені емульсійні сполуки, сенсibilізовані пористими матеріалами та мікропухирцями азоту, що утворюються хімічним шляхом при реакції нітриту натрію з тіомочевиною у процесі охолодження емульсії. Однак найпоширенішим способом сенсibilізації емульсійних сполук є введення порожнистих або пористих мікросфер зі скла або порошку перліту, вміст яких у сполуках ВР не перевищує 4 %.

Сенсibilізовані такими сенсibilізаторами емульсійні ВР мають щільність 1,15–1,27 г/см³ і теплоту вибуху 2930–3350 кДж/кг. При необхідності підвищення теплоти вибуху на 25-30 % до складу емульсійних ВР вводять відповідну кількість алюмінієвого порошку. Емульсії мають підвищену вибухову здатність, оскільки обидві фази рідкі, а дисперсні крапельки розчину до 1-10 мкм. Реакція детонації відбувається на границі між двома фазами.

Аналіз рецептур закордонних ЕВР дав підставу вдосконалити і розробити нову національну ЕВР. Нами була розроблена така ЕВР, яка отримала загальну назву українїт.

Спочатку була розроблена ЕВР українїт-Д, яка представляла собою суміш емульсійної композиції із сенсibilізатором, в якості якого було використано спучений перлітовий пісок. Ця ВР у порівнянні із застосовуваними на відкритих гірничих роботах промисловими ВР є екологічно чистою і придатною для заряджання як сухих, так й обводнених свердловин. Проведені промислові випробування українїту-Д на нерудних кар'єрах Запоріжжя показали, що її можна використовувати лише для руйнування порід середньої міцності.

З метою застосування ЕВР українїт на рудних кар'єрах України необхідно було підвищити її потужність. Для підвищення потужності в ході експе-

риментів додатково були використані домішки, такі як алюміній та феросиліцій, кремній та порошок заліза. Включення до складу ЕВР таких домішок зобов'язало переглянути склад окислювача і скоригувати його на нульовий кисневий баланс в залежності від вмісту тієї чи іншої домішки. Подальші дослідження вибухових характеристик показали неефективність використання в якості сенсibilізатора спученого перлітового піску. В результаті ми отримали нову ЕВР україніт-ПП-1, до складу якої входить емульсійна композиція і гідрофобізований феросиліцій (промпродукт-НМППМ-4).

Прийняття таких рішень передували дослідження теорії детонації рідких ВР та вплив сенсibilізації на вибухові характеристики ЕВР.

Гідродинамічна теорія детонації, у свій час розроблена для газів, виявилася в більшості основних положень здатна для застосування і стосовно конденсованих ВР, тому що реакція вибухового перетворення в кінцевому рахунку проходить у газовій фазі.

Гідродинамічна теорія виходить із уявлення, що швидкість поширення детонації є швидкістю проходження по заряду ударної хвилі, потужність якої достатня для збудження вибухового перетворення попереду лежачих шарів ВР.

А. Я. Апін розглядаючи процес детонації порошкоподібних вибухових сумішей, доказав, що поширення вибухового перетворення відбувається завдяки безпосередньому руху продуктів реакції, які, маючи форму струменів, що перебувають під високим тиском, пробивають спереду лежачі шари ВР і підпалюють речовину з поверхні. Подальше перетворення йде у формі вибухового горіння часток, що перебувають у зоні високого тиску й високої температури. Швидкість горіння часток у детонаційній хвилі залежить від тиску [3].

Я. Б. Зельдович також установив, що при детонації за механізмом вибухового горіння швидкість поширення процесу обумовлюється тиском продуктів вибуху, а швидкість проникнення струменів дорівнює швидкості детонації.

Відомо також, що при ударнохвильовому ініціюванні детонації гетерогенних конденсованих вибухових речовин хімічні реакції починаються в так званих «гарячих точках», що виникають внаслідок локального підвищення температури при проходженні ударної хвилі через пори, тріщини й інші неоднорідності ВР. Об'ємна частка гарячих точок мала, і реагування основної маси ВР відбувається в процесі поширення хвилі горіння з гарячих точок [3].

Час протікання реакції в ударно стиснутому гетерогенному ВР, визначається швидкістю поширення хвилі з гарячих точок

Підтвердження цієї теорії ми отримали при проведенні експериментальних випробувань ЕВР україніт. Ми проводили випробування емульсійної композиції на чутливість до ініціюючого імпульсу. Результати випробувань показали, що емульсійна композиція нечутлива навіть до трьох тротилових шашок в зарядах діаметром 400 мм, а збудження детонації відбувається лише від трьох тротилових шашок в зарядах діаметром 600 мм [4]. Такий ре-

зультат отримано тому, що в емульсійній композиції не було жодного з наведених вище сенсibilізаторів. При введенні 2 % спученого перлітового піску ми отримали ЕВР україніт-Д, яка детонує від однієї тротилової шашки [4]. Спучений перлітовий пісок відіграє роль «гарячих точок» і підтверджує вищенаведену теорію.

Гідродинамічна теорія детонації показує, що детонація рідких ВР проходить за рахунок сильного стиску шарів ВР в процесі проходження ударної хвилі (УХ) по заряду. В шарі ВР виникає велика температура, яка сприяє займанню паливних компонентів. Оскільки ЕВР є дрібнодисперсними системами, в яких на мікронному рівні змішані окислювач з паливом, процес переходу горіння в детонацію відбувається значно швидше ніж у інших ВР. Наявність твердої домішки в складі ЕВР збільшує її чутливість до ініціюючого імпульсу.

Як приводить М.А.Кук [5], найбільш чутливі рідкі ВР після повної деаерації і скорочення до мінімуму внутрішніх вільних поверхонь робить їх порівняно малочугливими до початкового імпульсу. Навпаки, шляхом введення штучних вільних поверхонь, наприклад, скляних кульок до складу нітрометану збільшує його чутливість в 3 і більше разів.

Найбільш вірогідною причиною по М.А.Куку [5] є те, що введення інертних скляних кульок в нітрометан в максимальній мірі збільшило ефективну внутрішню поверхню для початку реакції, а також скляні кульки створюють кращі умови взаємодії хвилі стиску та розвантаження, що розширює зону реакції порівняно з несенсibilізованим нітрометаном. Ці висновки в повній мірі можна використати при розгляді ЕВР.

Механізм детонації ЕВР україніт витікає з гідродинамічної теорії детонації і висновків зроблених з аналізу приведенного М.А.Куком [5].

Розвиток детонації в ЕВР україніт розпочинається при підриванні ініціатора (тротилової шашки Т-400). По заряду проходить ударна хвиля, яка стискає попереду лежачі шари ЕВР і переміщує тверді частинки (скляні кульки, спучений перлітовий пісок, мікросфери). За рахунок збільшення тиску в шарі ЕВР збільшується температура, що призводить до реакції палива з окислювачем. В місцях проходження твердих часток, за рахунок в'язкого тертя також збільшується температура, яка збуджує реакцію із середини стиснутого шару ЕВР. Температура, яка виникає за рахунок в'язкого тертя і розширення повітря, яке знаходиться в мікросферах і спученому перлітовому піску залежить від тиску в шарі ЕВР і швидкості руху твердих часток, яка в свою чергу залежить від ініціюючого імпульсу. Тому ЕВР україніт-Д не детонує від електродетонатора [4].

Недоліком такої сенсibilізації є те, що тверді частинки забирають значну частину енергії на розігрів самих себе, а ЕВР, сенсibilізовані таким способом, мають великий критичний діаметр заряду.

Багато виробників ЕВР для сенсibilізації використовують газогенеруючу домішку, яка має свої переваги та недоліки. Процес газогенерації більш складний, в процесі якого беруть участь декілька хімічних речовин в суворій пропорції. У та-

ких ЕВР значно зменшується критичний діаметр, і вони можуть детонувати навіть від електродетонатора. Оскільки в таких ЕВР немає енергетичних домішок, то вони мають значно меншу енергію вибуху [6]. За рахунок газогенерації зменшується об'ємна маса ЕВР, що зменшує концентрацію енергії в свердловині [2]. Використання нітриту натрію для газогенерації мікробульбашками азоту є небезпечним процесом.

В результаті випробувань з підвищення вибухових характеристик ЕВР україніт ми провели ряд досліджень з впливу фракції спученого перлітового піску, енергетичних домішок (Al, FeSi, Si, Fe), що дозволило позбутися провідної домішки (спученого перлітового піску) і отримати нову ЕВР україніт-ПП-1.

Теоретичні розрахунки найбільшої теплоти вибуху ЕВР з енергетичною домішкою показали, що кремній стоїть на першому місці, потім алюміній, феросиліцій та залізо. На практиці ми отримали зовсім інші результати, де кремній був на самому останньому місці.

«Гарячими точками» ЕВР є тверді частинки скляних кульок, спученого перлітового піску, мікросфери, а також газогенерація. Досліджуючи вплив фракції спученого перлітового піску з тою чи іншою енергетичною домішкою нами не було помічено різниці. Всі заряди ЕВР з різними фракціями перліту мали майже однакові параметри воронки вибуху, що підштовхнуло нас провести випробування без перліту. В результаті воронки вибуху мали параметри в 1,2 – 1,5 раз більші за виключенням воронки з кремнієм.

Аналіз результатів вибухів допоміг нам зрозуміти таку невідповідність теоретичних розрахунків та практичних випробувань і дослідити механізм детонації ЕВР україніт-ПП-1, який полягає у наступному.

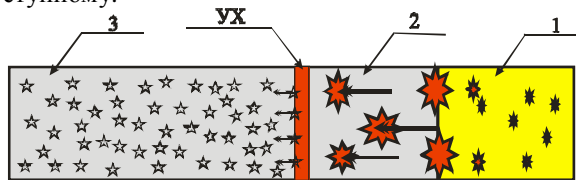


Рисунок 1 - Схема процесу детонації ЕВР україніт-ПП-1: 1-зона хімічної реакції; 2-стислий шар ЕВР; УХ-ударна хвиля; 3-заряд ЕВР до початку реакції.

Аналогічно розвитку детонації ЕВР з твердими частинками, який наведено вище, проходить і детонація ЕВР сенсibilізованої лише енергетичними домішками (Al, FeSi, Si, Fe). В процесі проходження ударної хвилі по заряду ЕВР (рис. 1) підвищується температура у стиснутому шарі ЕВР. Тверді частинки починають переміщуватися в глибину шару виділяючи при цьому енергію. Цієї енергії достатньо для збудження хімічної реакції між горючим і окислювачем попереду зони загальної хімічної реакції. Виділеної енергії в місці «гарячої точки» достатньо для того, щоб почала реагувати енергетична домішка з Al, FeSi, Fe, але недостатньо для Si. Тому і результат вибуху заряду ЕВР, сенсibilізованої Si, менший навіть в порівнянні із зарядом ЕВР, сенсibilізованої тільки перлітом.

Оскільки заряди ЕВР україніт-ПП-1, сенсibilізовані Al і FeSi, мають майже однакові результати, та враховуючи небезпечне використання Al та його вартість було прийнято зупинитись на сенсibilізації FeSi.

Результат досліджень, та промислових випробувань – допущення ЕВР україніт-ПП-1 до постійного застосування на гірничих підприємствах.

Висновок. Теоретично обґрунтована і практично доведена можливість отримати емульсійну ВР з регульованими енергетичними характеристиками в залежності від фізико-хімічних властивостей сенсibilізаторів на базі однієї матриці для подрібнення гірської породи будь-якої міцності і обводненості, а також доведена можливість виготовлення і застосування емульсійних ВР без газогенеруючих і аеруючих домішок.

ЛІТЕРАТУРА

- 1 В.Б.Иоффе, Е.И.Жученко. Обеспечение промышленной безопасности при производстве и применении эмульсионных взрывчатых веществ на горных предприятиях. – М.: ННЦ ГП – ИГД им. А.А.Скочинского, 2002. –111 с.
2. 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.
3. В.А.Ассонов. Взрывные работы. – М.: Углетехиздат, 1958. – 351 с.
4. Д.Г.Гопанюк, В.Ю.Швец, А.П.Стрилец. Оценка украинита-Д с позиций экологической чистоты и безопасности применения на горных предприятиях // XXI столетие – проблемы и перспективы освоения месторождений полезных ископаемых: Сборник научных трудов НГА Украины №3, Том 4. Техника и технология открытой разработки месторождений полезных ископаемых. Прогрессивные технологии и технологические способы обогащения полезных ископаемых. Комплексное освоение геогенных и техногенных месторождений полезных ископаемых – Днепропетровск: РИК НГА Украины, 1998. – С. 90-92.
5. Кук М.А. Наука о промышленных взрывчатых веществах. Пер. с англ. Под ред. Г.П.Демидюка и Н.С.Бахаревича. М.: Недра, 1980. 453 с. – Пер. изд.: США, 1974.
6. А.П.Стрилец. Схемы комплексной механизации взрывных работ при переходе горнодобывающих предприятий на экологически чистые эмульсионные взрывчатые вещества типа украинит-ПМ // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету: Наукові праці КДПУ. – Кременчук: КДПУ, 2002. – Вип.2(13). – С. 33-37

Стаття надійшла 25.08.05 р.
Рекомендовано до друку д.т.н., проф.
Воробйовим В.В.