

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

На правах рукописи

Султанов Егор Витальевич

**МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ ЭКОЛОГИЧНЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СОСТАВОВ**

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Акинин Николай Иванович

Москва – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМА ПРИМЕНЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ	13
1.1 Механизмы образования оксидов азота	20
1.2 Стехиометрически несбалансированный взрыв	21
1.3 Газообразование при химической сенсibilизации эмульсии.....	23
ГЛАВА 2 ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К КОМПОНОВКЕ РЕЦЕПТУР ПЭВВ	27
2.1 Методы снижения газовой вредности ПЭВВ	29
2.2 Методы определение и измерения газовой вредности ПЭВВ	30
2.3 Методы повышения эффективности ПЭВВ.....	35
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПЭВВ НА ИХ ЭКОЛОГИЧНОСТЬ	41
3.1 Разработка стенда для определения продуктов взрыва лабораторным способом	41
3.1.1 Принцип работы хемолюминесцентного анализатора NO/NO _x	41
3.1.2 Описание лабораторного стенда для определения состава продуктов взрыва	43
3.2 Исследование влияния состава эмульсионной матрицы и сенсibilизации на газовую вредность.....	45
3.2.1 Обсуждение результатов.....	48
3.3 Выводы по главе 3.....	63
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭМУЛЬСИОННОЙ МАТРИЦЫ И СЕНСIBILИЗАЦИИ НА ДЕТОНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЭВВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ МЕТОДОМ	65
4.1 Обсуждение результатов.....	68
4.2 Выводы по главе 4.....	88
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	90

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	96
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	97
ПРИЛОЖЕНИЕ	112

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертационной работы определяется развитием технологии производства промышленных эмульсионных взрывчатых веществ (далее – ПЭВВ), включая совершенствование их основы – эмульсионной матрицы, изменение сырьевой базы и средств сенсбилизации, что приводит к появлению на рынке новых эмульсионных взрывчатых составов. Объем применения промышленных взрывчатых веществ (далее – ПВВ) в период с 2017 по 2024 гг. увеличилось на 25 % с 1,8 млн т до 2,4 млн т, при этом на ПЭВВ приходится не менее 1,5 млн т. Вместе с ростом применения также возрастают выбросы вредных продуктов взрыва. Добыча полезных ископаемых стабильно занимает первое место по выбросам загрязняющих веществ в атмосферу, основные из которых – оксиды углерода и азота. В 2024 году в атмосферу было выброшено 6,7 млн т загрязняющих веществ в результате данного вида деятельности, из них количество оксидов азота и монооксида углерода, которые в том числе образуются при ведении взрывных работ, составило 162 тыс т и 614,5 тыс т.

Для оценки безопасности взрывчатых веществ (далее – ВВ), применяемых в промышленности, в обязательном порядке, установленном Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 20.07.2012 № 57 «О принятии технического регламента Таможенного союза «О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе» (вместе с «ТР ТС 028/2012. Технический регламент Таможенного Союза. О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе») подлежит определению показатель «объем вредных газов в продуктах взрыва». Это согласуется с мировой практикой, согласно которой определяют суммарное количество вредных газов, приведенное к удельному количеству условного оксида углерода. Данный параметр, впервые введенный Росси Б. Д. в XX веке и использовавшийся при расчетах шахтной вентиляции, получил название «газовая вредность». В настоящее время он упоминается в отечественных нормативно-правовых актах, например, в приказе Ростехнадзора от 08.12.2020

№ 507 «Об утверждении Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила безопасности в угольных шахтах». Вместе с тем единая утвержденная методика определения количества вредных газов после взрывных работ, а именно оксидов азота и оксида углерода, отнесенных к наиболее опасным в соответствии с приказом Ростехнадзора от 08.12.2020 № 506 «Об утверждении Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Инструкция по аэрологической безопасности угольных шахт», до настоящего времени отсутствует, хотя исследования ведутся с 1930-х годов.

В настоящее время отсутствует единый подход к проведению измерений состава и количества продуктов взрыва. Полигонные испытания характеризуются вариативностью условий и значительным числом факторов, влияющих на экспериментальные данные. Расчетные методы не учитывают гетерогенную природу рассматриваемых составов. Лабораторные опыты сопряжены со сложностью безопасного проведения эксперимента и учетом ограничивающих характеристик взрывчатых составов, таких как критический диаметр, что требует в дальнейшем дополнительных экспериментов как для определения удельного образования продуктов взрыва, так и для подтверждения полноты детонационных процессов. В результате складывается ситуация, в которой экспериментальное прогнозирование состава продуктов взрыва при разработке ПЭВВ затруднено, стандартизированные методики отсутствуют, а обобщенные рекомендации по разработке и оптимизации эмульсионных взрывчатых составов не существует. Настоящая работа направлена на развитие темы создания единой методологии разработки подобных составов.

Степень разработанности темы:

Активная разработка ПЭВВ ведется с конца 1960-х – начала 1970-х годов. При разработке рецептур принято придерживаться следующих подходов: все компоненты будущего ПЭВВ должны быть технологичными и безопасными как для персонала, так и для окружающей среды; сырье ПЭВВ должно удовлетворять экономике производства. Подбор компонентов окислительной и топливной фаз, а также их количественного соотношения осуществляют таким образом, чтобы

кислородный баланс (далее – КБ) соответствовал нулевому или близким к нулю. Это отражает стремление к наиболее полному протеканию окислительных реакций и снижению выбросов вредных газов, поскольку термодинамические расчеты показывают, что при таком соотношении превалирующими продуктами являются вода и углекислый газ.

Описанные принципы в первую очередь ориентированы на получение стабильной эмульсионной матрицы и ПЭВВ с достаточными детонационными характеристиками. Вместе с тем мало внимания уделено влиянию компонентов на образование вредных продуктов взрыва. Соответствующие сведения присутствуют в литературе, однако они разрознены и дают неполное представление о протекающих процессах.

На проблему образования вредных газов при взрывных работах ученые обратили внимание еще в 1930-х годах. Наиболее остро она проявляется в подземных выработках, где требуется точно рассчитывать время проветривания после взрывов в целях сохранения жизни и здоровья персонала. В рамках исследований разрабатывались методики определения концентраций и объемов вредных газов в продуктах взрыва, предпринимались попытки создать универсальную методику, позволяющую в лабораторных условиях воспроизводить картину, близкую к промышленным условиям проведения взрывных работ. Однако задача оказалась сложной, поскольку было установлено, что на процессы газообразования влияет значительное число факторов. Активное участие в этих исследованиях принимали Светлов Б. Я., Парамонов П. А., Дубнов Л. В., Росси Б. Д. и Усачев В. А. В изучение факторов, влияющих на процесс детонации и состав продуктов реакции, вклад внесли также Гагауз Ф. Г. и Дребниц А. В. В настоящее время проблематикой газовой вредности в Российской Федерации занимаются Козырев С. А., Власова Е. А. (Горный институт ФИЦ КНЦ РАН), а также Доманов В. П., Варнаков В. Ю., Батраков Д. Н., Плешаков К. А., Варнаков К. Ю. (АО «НЦ ВостНИИ»). За рубежом исследования ведутся, в частности, учеными из Австралии и Польши: Oluwoye I., Dlugogorski B. Z., Gore J., Oskierski H. S., Altarawneh M., Zawadzka-Małota I.

Для получения достоверных данных об образовании продуктов взрыва необходимо контролировать полноту протекания детонационных процессов, поскольку от нее напрямую зависят качественный и количественный состав газообразных продуктов взрыва.

Еще в XIX веке для измерения «мощности» ВВ была запатентована бомба Бихеля. Существенный вклад в развитие представлений о детонационных процессах внесли Иоффе В. Б., Колганов Е. В., Соснин В. А., Дубнов Л. В., Светлов Б. Я., Горинов С. А., Дремин А. Н., Шведов К. К., Веретенников В. А. и многие другие. В дальнейшем изучалось влияние добавок (например, оксидов металлов), а также смесей с конденсированными ВВ (в частности, с тротилом), и влияние факторов, определяющих режим детонации: критического диаметра, размеров заряда, условий инициирования и других. Существенное значение для исследования различных взрывчатых составов электромагнитным методом имели работы отечественных ученых Хотина В. Г., Ахачинского А. В., Акинина Н. И., в которых рассматривались основные характеристики ВВ: ударная адиабата, давление взрыва, скорость детонации. При этом основное внимание указанные авторы уделяли конденсированным ВВ и смесям ПВВ с добавками, ПЭВВ рассматривались в меньшей степени.

В настоящее время исследования ПВВ электромагнитным методом на территории Российской Федерации ведутся в ФИЦ ПХФ и МХ РАН (работы Лаврова В. В.), а также в РХТУ им. Д. И. Менделеева (работы Михеева Д. И.).

Несмотря на длительную историю изучения этих направлений, до настоящего времени отсутствуют исследования, объединяющие оценку газовой вредности и детонационных характеристик ПЭВВ в рамках единого подхода. Это не позволяет на основе существующих либо новых методов измерений сформулировать обобщенные подходы и методические рекомендации по разработке рецептур ПЭВВ.

Цель работы: Создание методических рекомендаций по разработке экологичных и эффективных высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов, учитывающих в том числе их газовую вредность.

Задачи работы:

Исследовать существующие подходы к компоновке рецептур высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов.

Разработать лабораторный стенд для проведения испытаний модельных высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов.

Подтвердить сходимость и применимость результатов маломасштабных лабораторных испытаний газовой вредности высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов с результатами других экспериментальных методов.

Проанализировать влияние рецептурных компонентов и сенсibilизатора на детонационные характеристики и газовую вредность высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов.

Обосновать возможность снижения газовой вредности с сохранением детонационных характеристик путем оптимизации рецептур высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов и варьирования сенсibilизатора на примере модельного состава.

Подтвердить эффективность оптимизированных рецептур высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов путем измерений детонационных характеристик электромагнитным методом.

Сформировать рекомендации для создания и совершенствования существующих рецептур высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов с достаточной эффективностью и низкой газовой вредностью.

Научная новизна:

Впервые экспериментально получены составы продуктов детонации ПЭВВ в среде азота, исключаяющей их вторичные преобразования при контакте с атмосферой.

Впервые экспериментально показано смещение фактического минимума газовой вредности от расчетного брутто стехиометрического соотношения, обуславливаемое особенностями прохождения химических реакций в гетерогенной структуре эмульсионной матрицы рассматриваемого вида высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов.

На основе оценки площади контакта эмульсионной матрицы с сенсibilизатором, а также результатов измерений параметров детонации и состава продуктов взрыва для высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов с различными способами сенсibilизации предложено обоснование наблюдаемых особенностей протекания детонационного процесса в ПЭВВ. Обоснование учитывает сочетанное влияние состава эмульсионной матрицы и вида сенсibilизатора.

Впервые сформированы критерии оптимизации рецептур эмульсионных взрывчатых составов, одновременно учитывающие параметр газовой вредности и детонационные характеристики конечного состава.

Теоретическая и практическая значимость работы:

– предложен новый подход к экспериментальному лабораторному определению газовой вредности высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов с помощью разработанного лабораторного стенда на основе бомбы Бихеля при использовании зарядов малого диаметра и массы;

– установлены технические закономерности позволяющие управлять образованием вредных продуктов взрыва при использовании высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов;

– предложены и обоснованы критерии оптимизации рецептур высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов, способствующие снижению образования вредных продуктов взрыва, выбрасываемых в окружающую среду, при сохранении эффективности результирующих детонационных характеристик и определены их значения;

– на основе критериев оптимизации разработаны рекомендации по созданию и совершенствованию существующих рецептур высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов.

– результаты работы могут быть использованы для формирования единой методологии разработки высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов, в которой будут учитываться не только важные эксплуатационные характеристики, но и их влияние на окружающую среду.

Методология и методы исследования:

Объектами исследования являются высокоэнергетические взрывчатые составы на основе нитрата аммония (далее – ЭНА), состоящие из невзрывчатой эмульсионной матрицы и сенсibilизатора. Сенсibilизатор представляет собой модификатор плотности невзрывчатой эмульсионной матрицы, увеличивающий ее чувствительность к инициирующему импульсу. Он добавляется непосредственно при механизированном зарядании смесительно-зарядной техникой или в процессе патронирования изделия на предприятии-изготовителе и варьируется в зависимости от экономической целесообразности и условий применения. Поэтому его возможный вклад в КБ ПЭВВ принято не учитывать. Таким образом указываемый в данной работе КБ ПЭВВ будет складываться из состава эмульсионной матрицы.

Работы выполнены с использованием оборудования и материально-технической базы РХТУ им. Д. И. Менделеева. Изготовление образцов объектов исследования производилось по оригинальной методике получения обратных эмульсий типа «Вода-в-Масле» на основе высококонцентрированного водного раствора солей нитратов диспергированного в смеси эмульгатора с нефтепродуктом.

Основными методами исследования являются:

- гравиметрическое определение плотности эмульсии по ГОСТ 32411-2013;
- определение электроемкости эмульсии по ГОСТ 32411-2013;
- определение динамической вязкости эмульсии;
- оптико-цифровая микроскопия по методу светлого поля с помощью программы Motic Living Imaging Module;
- определение состава продуктов взрыва с помощью предложенного метода на базе бомбы Бихеля, хемилюминесцентного газоанализатора Beckman Industries 951A и абсорбционного газового хроматографа Trace 1310;
- определение параметров детонации электромагнитным методом с записью сигнала осциллографом Rigol DS4024.

Положения, выносимые на защиту:

1. На основании сходимости с литературными данными результатов анализа продуктов взрыва разработанной методикой, экспериментально подтверждается возможность проведения исследований газовой вредности высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов лабораторными испытаниями малых зарядов во взрывных камерах небольшого объема.

2. Обосновывается и экспериментально подтверждается существование области кислородного баланса эмульсионной матрицы, соответствующей минимальной газовой вредности высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов, отличной от брутто стехиометрического соотношении компонентов.

3. Экспериментально показано влияние сенсibilизатора на газовую вредность высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов в разных областях кислородного баланса.

4. Экспериментально выявлена независимость состава образованных продуктов взрыва в диапазоне кислородного баланса соответствующему минимальной газовой вредности от микроструктуры рассматриваемого типа высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов.

5. Сформированы критерии оптимизации существующих высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов позволяющие понизить их газовую вредность без снижения детонационных характеристик.

6. Разработаны рекомендации, дополняющие существующие подходы к разработке рецептур высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов с учетом влияния компонентов на газовую вредность.

Степень достоверности результатов обеспечивалась использованием современного аналитического оборудования, основанного на признанных и принятых методах анализа, четким планированием целей и задач исследования, опорой на современную научную базу. Апробация результатов научного исследования совершена при подготовке НИОКР в компании АО «НИТРО СИБИРЬ» по результатам которой подготовлен акт о внедрении.

Личный вклад автора. Участие автора состоит в литературном поиске и анализе обнаруженных источников. Большая часть экспериментальных данных получена и обработана автором лично. Обсуждение результатов, написание и подготовка научных публикаций выполнена автором при участии научного руководителя.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих международных и всероссийских конференциях: V и VI Международных конференциях молодых ученых по проблемам техносферной безопасности (г. Москва, 2022 г. и 2024 г.), XVIII и XX Международные конгрессы молодых ученых по химии и химической технологии (МКХТ-2022, МКХТ-2024) (г. Москва, 2022 г. и 2024 г.), Заседание Научного Совета РАН по проблеме «Народнохозяйственного использования взрыва» (г. Москва, 2023 г.), Образование и наука для устойчивого развития: XV Международная научно-практическая конференция (г. Москва, 2023 г.), Техногенная и природная безопасность. Медицина катастроф. SAFETY-2023: VII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием (г. Саратов, 2023 г.), Международные научные симпозиумы «Неделя горняка-2024» и «Неделя горняка-2025» (г. Москва, 2024 г. и 2025 г.).

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложения. Общий объем работы 112 страниц, включая 45 рисунков, 18 таблиц, 28 формул и библиографию из 110 наименований.

ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМА ПРИМЕНЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

С 70-х гг. в горнодобывающей промышленности происходит переход с традиционных веществ на гранулированные и водосодержащие аммиачно-селитренные взрывчатые вещества простейшего состава, не содержащие нитросоединений или других индивидуальных взрывчатых веществ, а также смеси, содержащие нитросоединения [1]. По данным Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору доля применяемых тротилосодержащих взрывчатых веществ в период с 1996-го по 2023-й год снизилась с 58.6% до 5.6%, в то время как количество применяемых эмульсионных взрывчатых веществ выросло с 30 тыс. тонн до более 1 млн. тонн. Что составляет большую часть от общего потребляемого объема промышленных взрывчатых веществ в Российской Федерации.

Свое распространение эмульсионные взрывчатые вещества (ЭВВ) получили благодаря следующим преимуществам [2]:

- благодаря возможности производить изменение энергетических характеристик путем изменения рецептуры конечного состава ЭВВ подстраивая их под конечные условия использования и параметры буро-взрывных работ (далее – БВР);
- Безопасность. В следствие наличия в составе большого количества воды эмульсионная матрица имеет низкую чувствительность к каким-либо видам воздействия, что позволяет ее безопасно доставлять до места ведения работ и производить;
- Технологичность производства. Она обеспечивается высокой степенью автоматизации процессов на всех этапах жизненного цикла продукта;
- Дешевизна производства. Сырьевые компоненты имеют широкое распространение, что обуславливает их низкую цену на рынке, как и себестоимость конечного продукта.

При этом возникает проблема выбросов азотсодержащих веществ в окружающую среду при применении взрывчатых составов на основе нитрата аммония. Поскольку аммиачно-селитренные взрывчатые вещества являются гетерогенными, это отличает прохождение детонационных процессов от гомогенных систем типа тротила. Детонационные процессы проходят в неидеальном режиме в отличие от индивидуальных взрывчатых веществ. Поэтому в местах ведения работ с использованием ПЭВВ возникает ряд проблем с окружающей средой связанных с токсичными полупродуктами проходящих процессов.

Проведение взрывных работ в горнодобывающей промышленности сопряжено с выбросами в окружающую среду различных газов, пылей и аэрозолей. Основными токсичными полупродуктами взрыва, выбрасываемыми в окружающую среду являются оксиды азота, серы, углерода, и других соединений, таких как метан. Попадание оксидов азота в воздушную среду приводит к серьезным экологическим проблемам, таким как образование парникового эффекта, истощение стратосферного озонового слоя, фотохимический смог, и ухудшение здоровья организмов, в которые попадают ядовитые газы [3]. Загрязнение атмосферы происходит в результате прямого выделения в нее газообразных полупродуктов взрыва в случае открытой разработке месторождений или в результате выброса рудничного воздуха при разработке подземных месторождений [4].

Взрывные работы приводят к образованию пыли, частиц и газообразных выбросов, качество воздуха заметно ухудшается. Быстрое рассеивание смеси атмосферного воздуха, то есть смешение газов, образованных после взрыва, с воздухом препятствует эффективной очистке атмосферы, ее обработке и/или переработке [5]. Следовательно, выбросы после взрыва необходимо контролировать на месте, чтобы уменьшить их негативное воздействие на окружающие сообщества и окружающую среду. Недавний рост горнодобывающей промышленности и постоянный переход от подземной добычи к работам на открытых карьерах усугубила опасность выбросов [5].

Выброс оксидов азота при проведении взрывных работ с использованием аммиачно-селитренных ПВВ (далее – АС-ПВВ) загрязняет локальную атмосферу [6]. Количество выделившихся газов зависит от положения (расстояние и угол) заряда и преобладающих погодных условий. Образовавшееся облако зачастую дрейфует, иногда на его пути могут находиться участки с людьми, поэтому необходимо предусматривать нейтрализацию газов до предельно допустимых концентраций (далее – ПДК) либо способы их быстрого устранения. Также необходимо учитывать особенности появления ядовитых газов при разработке новых ВВ.

В своих исследованиях ученые [7-10] установили, что состав продуктов взрыва зависит от многих факторов, таких как детонационная способность, полнота проходящих процессов, состава используемых в взрывчатом веществе компонентов. В таблицах 1 и 2 показаны результаты лабораторных экспериментов по определению состава продуктов взрыва в бомбе Бихеля для аммиачно-селитренных взрывчатых веществ в смесях с тротилом [7].

Таблица 1 – Состав продуктов взрыва смесей селитры с тротилом

Состав смеси, %		Кислородный баланс, %	Процентное содержание газов в продуктах взрыва, %					
Аммиачная селитра	тротил		CO ₂	CO	NO	H ₂	CH ₄	N ₂
95	5	+18	16,6	4,55	-	0,55	1,2	76,1
88	12	+8,7	27,9	4,9	3,2	0,5	1,6	61,9
83	17	+4	32,1	5,3	2,4	1,7	1,6	57
79	21	+0,3	32,3	5,7	2,7	1,9	1,8	55,6
70	30	-8,2	26,6	13,9	0,7	2,3	2,2	54,4

Таблица 2 – Состав продуктов взрыва смесей тротил – нитрат аммония – нитрат калия

Состав смеси, %			Кислородный баланс, %	Количество ядовитых газов, л/кг		
Тротил	Аммиачная селитра	Калиевая селитра		СО	Оксиды азота	Сумма в пересчете на СО
37,6	62,4	-	-15,3	125	2,7	142,6
22	78	-	-0,7	30,4	5,5	66
17,6	82,4	-	+3,5	20	13,3	106,5
17,6	62,4	20	+7,4	16,6	5,3	51,1

Проведенные испытания смесевых составов с различным кислородным балансом (плюс 7, нулевой кислородный баланс, минус 7) показали, что в среднем стехиометрические смеси образовывали около 22 л/кг монооксида углерода и 6 л/кг оксида азота. При положительном кислородном балансе количество оксидов азота увеличивалось более 2 раз. [10, 11]. Так же исследователи отметили, что образование оксидов азота не прекращается ни в зоне нулевого, ни в зоне отрицательного (минус 7) кислородного баланса, что делает их одним из самых опасных компонентов продуктов взрыва.

В таблице 3 представлены характеристики некоторых промышленных эмульсионных взрывчатых веществ [12].

Таблица 3 – Характеристики некоторых промышленных эмульсионных взрывчатых веществ [12]

ПЭВВ	Марка	Характеристика				
		Теплота взрыва, кДж/кг	Концентрация энергии, кДж/м ³	Плотность заряжания, кг/м ³	Скорость детонации, км/с	Газовая вредность, л/кг
Порэммит 1	ИМ-Н	2885	3605	1250	4,9-5,2	12,2
	ИМ-К	2902	3622	1250	4,9-5,2	12,4
Порэммит 1	ИМ-К	2902	3622	1250	4,9-5,2	12,4
	МТ-Н	2969	3705	1250	4,9-5,2	11,8
	МТ-К	3040	3802	1250	4,9-5,2	12,0
Поремит 1А	-	3015	3768	1200	4,9-5,1	40,0
Поремит М	4А	3643	4731	1300	4,8-5,1	42,0
	8А	4354	5862	1350	4,9-5,3	54,0
Поремит МК	8К	3810	5150	1350	4,8-5,2	40,0
	8КА	3768	4899	1300	4,8-5,1	46,0
Гранэммит	30/70	3350	4552	1350	4,9-5,2	38,0
	50/50	3496	4899	1400	4,8-5,2	36,0
	70/30	3564	4731	1300	3,5-4,0	34,0
Титан	6000	3260	2934-3912	900-1200	5,0-5,1	28,0
	6065	3320	2188-3984	900-1200	4,05-4,11	30,0
	6070	3450	3450-4140	1000-1230	3,92-4,46	30,0
	6075	3580	3580-4403	100-1230	4,3-4,47	32,0
	6080	3700	3700-4625	1000-1250	4,68-4,74	34,0
	6085	3740	3740-4675	100-1250	4,79-4,77	35,0
	6090	3780	3780-4725	100-1250	4,76-4,98	36,0
	6095	3790	3790-4737	1000-1250	4,98-4,74	38,0
	7000	3328	2662-3827	800-1150	4,1	30,0
	7100	3580	3580-4475	1000-1250	3,98	30,0

Прогнозирование выделения токсичных продуктов взрыва затруднено не только высокой степенью влияния внешних условий на режим детонации и особенностями систем «окислитель-горючее», но и тем, что не существует

инструментов для достоверного расчета продуктов взрыва подобных систем. Имеющиеся в данный момент программные комплексы «SD» и «REAL» дают расчетные данные ощутимо расходящиеся с экспериментальными [13].

За последние 30 лет технология изготовления промышленных эмульсионных взрывчатых веществ (ПЭВВ) претерпела значительные изменения, как в инструментальной, так и в сырьевой базе [14, 15]. Развитие этих направлений привело к улучшению характеристик эмульсионной матрицы (основы эмульсионного взрывчатого вещества), таких как стабильность и дисперсность. Дисперсность эмульсионной матрицы показывает степень развития поверхности контакта «окислитель – горючее», которая в свою очередь прямо влияет на полноту и характер детонационного превращения и как следствие на образование ПВ [16]. В связи с этим возникает необходимость актуализации данных характеристик как для уже имеющихся, так и для разрабатываемых составов ПЭВВ, а также расширение методической базы их определения. Одним из методов, использующихся для определения детонационных характеристик взрывчатых веществ является электромагнитный метод определения параметров детонации. Он позволяет определять такие характеристики как скорость детонации, максимальное давление взрыва, массовую скорость продуктов взрыва, а также параметры детонации в точке Чепмена-Жуге. Суть метода заключается в регистрации ЭДС образуемом при прохождении датчика в магнитном поле после воздействия на него детонационной волны и продуктов взрыва [16, 17, 18]. Метод широко использовался для индивидуальных взрывчатых веществ и механических смесей в исследованиях Анникова В.Э, Хотина В.Г и других ученых [19 – 22]. Из-за реологических особенностей эмульсионных промышленных составов и большого критического диаметра, использование рассматриваемого метода ранее было затруднено.

Что касается воздействия на экосистемы, избыточная влажность (оксиды азота преобразуются в атмосфере в азотную кислоту и провоцируют выпадение кислотных дождей.) отложение оксидов азота в виде их солей в почву и водные источники приводит к их пересыщению азотом. Таким образом в водных

источниках сокращается количество растворенного кислорода. Недостаток кислорода приводит к вымиранию флоры и фауны водоема, после чего изменяется кислотность окружающих почв и общее изменение окружающей биосферы. Что в конечном итоге приводит к ее разрушению. Так же оксиды азота вступают в реакцию с стратосферным озоном, разрушая озоновый слой.

Для человека оксиды азота опасны тем, что их длительное воздействие может приводить к аллергии, раздражению, бронхиту и трахеиту, а также может приводить к нарушениям в работе органов зрения [23, 24].

Причины загрязнения атмосферы, как и гидросферы основываются на свойствах эмульсии на основе аммиачной селитры и самой гранулированной аммиачной селитры, используемой при изготовлении эмульсионных взрывчатых веществ. Основные причины это:

- разрушение эмульсии. Эмульсии являются двухфазными системами с дисперсной фазой, содержащей капли диаметром 0,1 – 100 мкм. Такие системы не являются полностью устойчивыми. Основным процессом разрушения, происходящим произвольно, является коалесценция. При этом происходит переход всех компонентов эмульсии из метастабильного состояния в термодинамически устойчивое, т.е. происходит выделение чистых веществ [25]. Выделившийся раствор аммиачной контактирует с окружающей скважинной водой и загрязняет ее.

- Разрушение масляной пленки вокруг гранул селитры. Разрушение масляной пленки может быть обусловлено следующими путями: размывание контактирующей водой; стекание с гладкой гранулы селитры с низкой смачиваемостью, приводящее к расслаиванию игданита; Гранулированная аммиачная селитра имеет на поверхности гидрофобный слой, предохраняющий от растворения. Так как селитра является гигроскопичным веществом и обладает высокой растворимостью, то в случае разрушения защитной масляной пленки и повреждения поверхностного гидрофобного слоя произойдет немедленное растворение в контактирующей воде.

- наличие модификаций у аммиачной селитры. АС при хранении может подвергаться влиянию широкого диапазона температур, воздействие которых

может спровоцировать переход из одной модификации в другую, сопровождающийся скачкообразным изменением объема [26]. В результате изменения объема структура теряет стабильность и возможно разрыхление гранулы. Разрыхление приводит к разрушению гидрофобного слоя, масляной пленки на поверхности АС, и, как следствие, вымыванию нитрата аммония. Так же разрыхление приводит к снижению детонационной способности и образованию полупродуктов взрыва из-за слеживания ВВ.

- неполная детонация. Высокая дисперсность является одним из условий необходимых для устойчивой и полной детонации ВВ. При использовании индивидуальных ВВ окислитель и горючее находятся в пределах одной молекулы. В эмульсии контакт окислителя с горючим происходит на границе контакта фаз и для нее дисперсность будет определять поверхность контакта и, как следствие, полноту взрывного превращения. Эмульсии и игданиты можно назвать грубодисперсными системами в результате неполной детонации которых могут образовываться полупродукты взрыва, одни из которых ион NO_3 и NO_x [6, 27, 28, 25, 29]. Так же привести к неполной детонации могут описанные выше причины [30].

1.1 Механизмы образования оксидов азота

Из всех антропогенных источников оксидов азота наибольшее их образование вызывает сжигание ископаемых углеводородов. Это связано с большим содержанием в них азотистых гетероциклических соединений. При сжигании углеводородов образование оксидов азота происходит следующими путями:

1. В результате реакции Зельдовича при взаимодействии атмосферного азота с кислородом при высоких температурах (выше 1500 С) [10, 31, 32, 33].

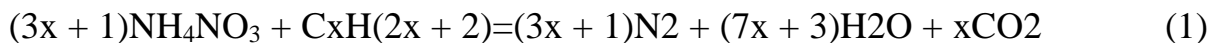
2. Взаимодействие соединений азота и органических соединений входящих в состав сгораемых углеводородов. Такого рода реакции выделяют до 80% выбросов оксида азота при сжигании твердых топлив [9, 32, 34, 35, 36, 37].

3. В процессе быстрых газо-фазных реакций атмосферного азота с углеводородными радикалами [32, 38].

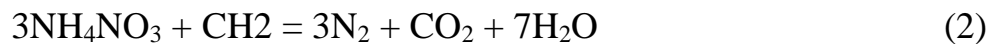
Существует три основных механизма образования NO_x при проведении взрывных работ с участием составов на основе аммиачной селитры в горнодобывающей и гражданской промышленности. В нижеследующих разделах описаны следующие механизмы: стехиометрически несбалансированный взрыв, выделение газа из эмульсии при сенсбилизации.

1.2 Стехиометрически несбалансированный взрыв

Продукты взрыва складываются из следующих химических реакций [38]:



Уравнения (2) и (3) являются преобразованием уравнения (1) в которых учитывается использования в составе ЭВВ жидкого нефтепродукта или твердого топлива.



Изменение в составе насыпных взрывчатых веществ путем капиллярного высасывания жидких углеводородов из колонки заряда в окружающую трещиноватую породу, а так же наличие высокой влажности скважины и различных минералов вызывают образование CO и NO . Для описания соотношения компонентов, прямо влияющее на ход течения химических реакций и образуемые продукты, производители и потребители используют такую характеристику как кислородный баланс (КБ). Значение КБ выражает количество атома кислорода в единицах массовой доли, превышающее или недостаточное по отношению к стехиометрии [5]. Он рассчитывается в соответствии с уравнением (4) [39, 40] с включением металлических элементов (алюминия) [41]:

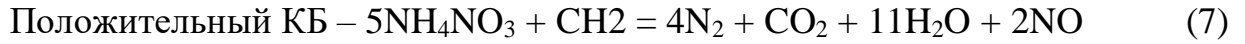
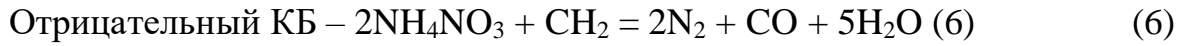
$$\text{КБ} = \frac{\left[d - \left(2a + \frac{b}{2} + \frac{3l}{2} \right) \right] * 16}{12a + b + 14c + 16d + 27l} * 100 \% \quad (4)$$

Где $2a$ - число атомов кислорода в CO_2 , $b/2$ - число атомов кислорода в H_2O , $3/2 l$ - число атомов кислорода в Al_2O_3 , d – число атомов кислорода, а знаменатель - это масса моля ВВ, г/моль.

Расчет КБ в случае отсутствия металлических включений (5):

$$\text{КБ} = \frac{\left[d - \left(2a + \frac{b}{2} \right) \right] * 16}{12a + b + 14c + 16d} * 100 \% \quad (5)$$

Кислородный баланс влияет на продукты реакции согласно уравнениям (6) и (7):



Монооксид азота NO в атмосфере быстро окисляется по реакции (8) в диоксид азота (бурый газ).



На рисунке 1 представлено влияние КБ на выделение NOx на примере типовых смеси ANFO [6, 42].

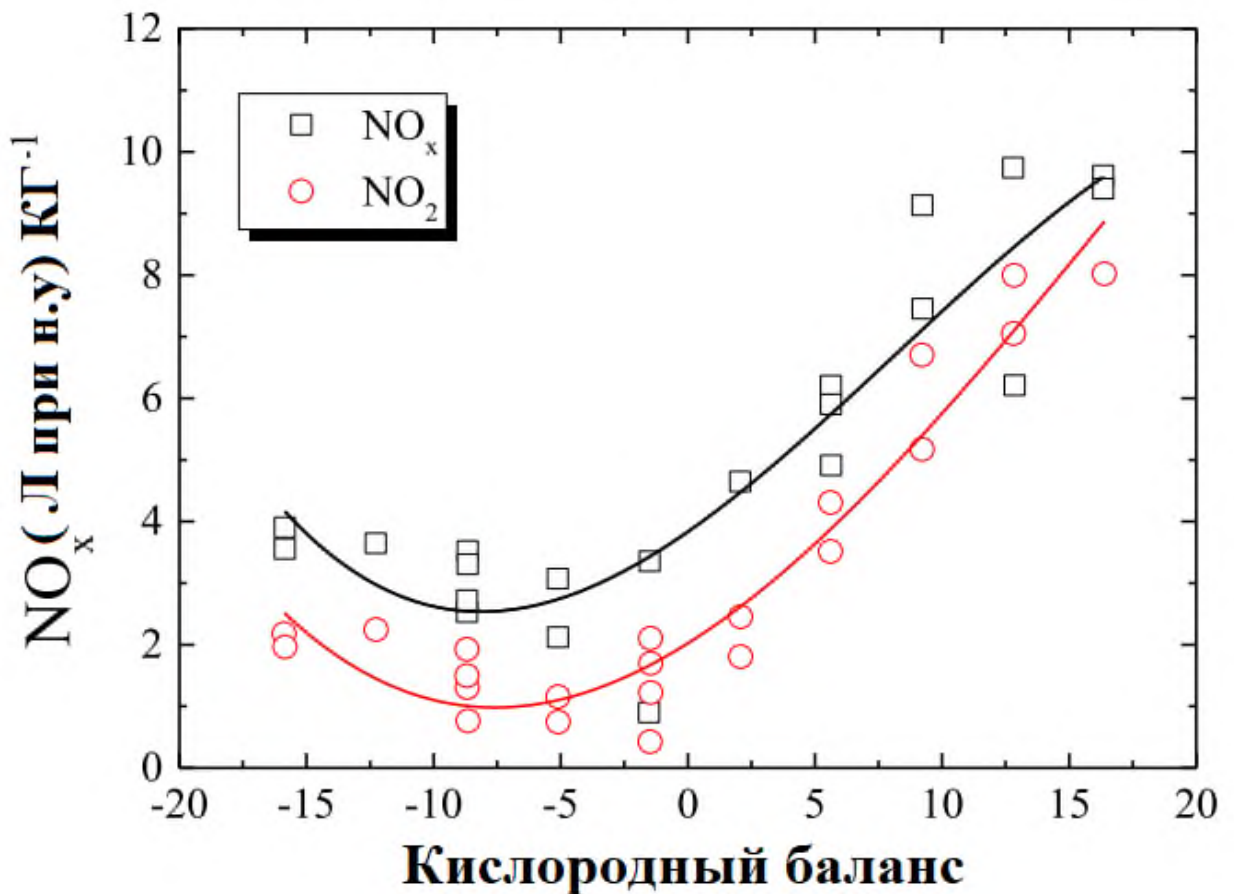


Рисунок 1 – Влияние кислородного баланса на выделение оксидов азота при применении АСДТ [6]

1.3 Газообразование при химической сенсбилизации эмульсии

Выбросу оксидов азота может способствовать реакция сенсбилизации ВВ пузырьками азота (размером около 400 мкм), образующегося в ходе целевого процесса. Типичная эмульсионное взрывчатое вещество включает в себя концентрированную водную фазу раствора окислителя, состоящую из капель диаметром 10-20 мкм, стабилизированных поверхностно активным веществом, которое содержится в непрерывной топливной фазе эмульсии [3, 5, 43]. В реальных условиях газогенерирующую добавку, представляющую собой раствор нитрита натрия и различные кислоты вводят в состав эмульсионной матрицы отдельно при зарядании матрицы в скважину. При достижении целевой плотности ЭВВ, которая обеспечивается образованием газа в колонке заряда, при этом пузырьки газа должны быть определенного размера и равномерно распределены по всему объему, производится инициирование заряда. Ударная волна от инициатора проходя по колонке заряда приводит к схлопыванию пузырьков газа и образованию горячих точек, поддерживающих экзотермические реакции и детонацию..

На рисунке 2 показан механизм прохождения реакции газогенерации с участием вводимого нитрита натрия [44].

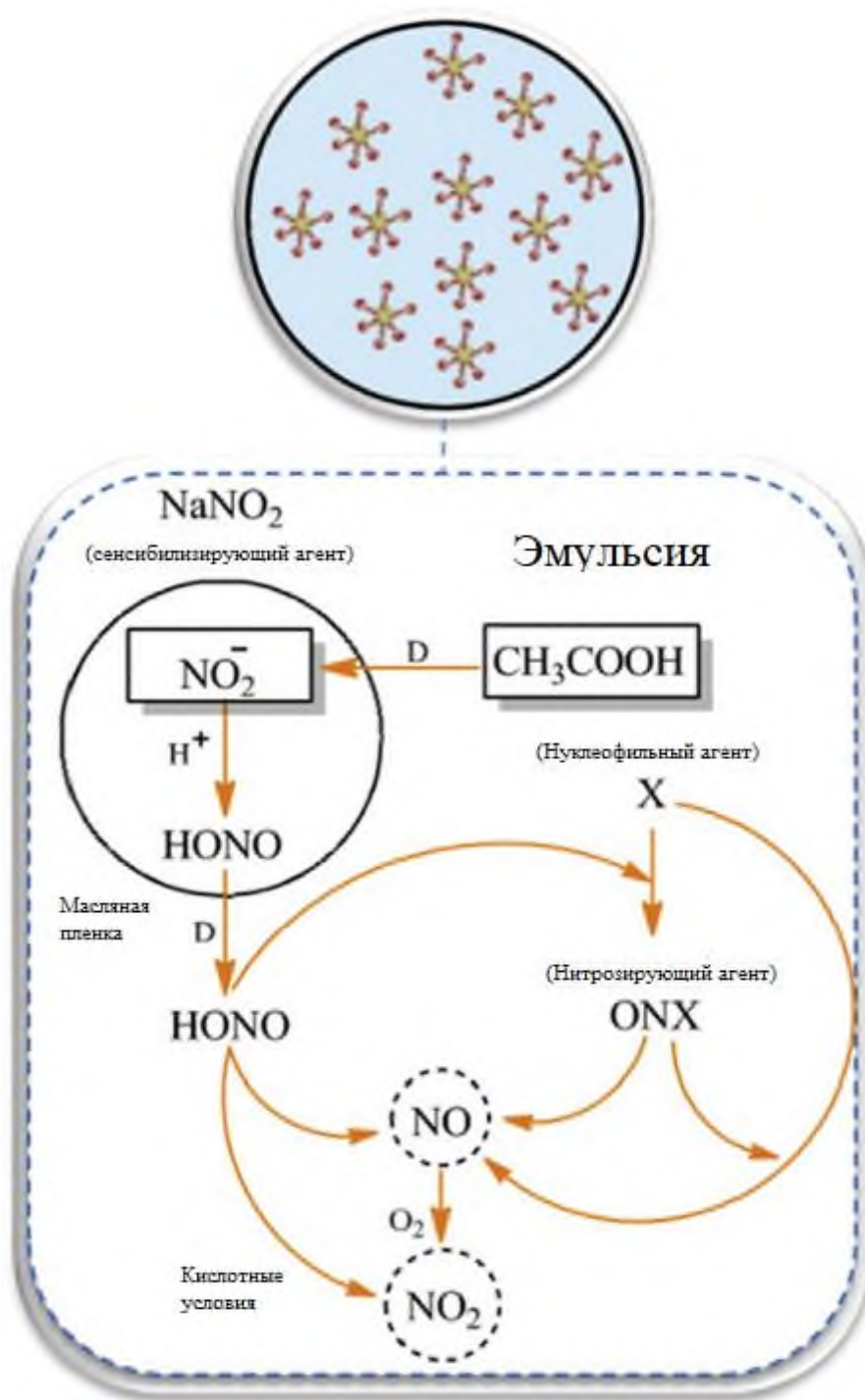


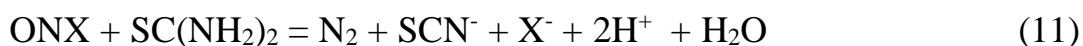
Рисунок 2 – Образование NOx при химической сенсibilизации эмульсионных взрывчатых веществ [44]

Азотистая кислота образуется протонированием NO_2^- :

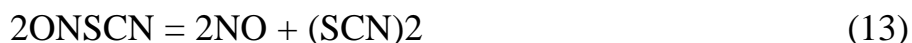


Азотистая кислота диффундирует из капель нитрита натрия в эмульсионную фазу с тремя возможными вариантами. Она может реагировать с сильными нуклеофильными частицами (X^-) с образованием нитрозирующих форм ONX [43,

45]. Затем нитрозирующие частицы атакуют аминовые частицы, например, тиомочевину образуя газ, представленный азотом. Водородный показатель раствора окислителя стараются держать низким для предотвращения депротонирования аммония и выделения аммиака. Таким образом блокируется возможность использования аммиака для газогенерации азота.



Нитрозирующая частица (ONX) может образовать оксиды азота оксида азота. Например, когда тиоцианат действует как нуклеофильный агент, в качестве нитрозирующего агента образуется нитрозилтиоцианат (ONSCN). Другие типы связанных серой аминных субстратов включают аминотионы и тиоацетамид [3, 46, 47]. Нестабильный ONSCN при разложении в температурном диапазоне около 60 С образует оксиды азота [3, 5].



SCN⁻ реагирует с ONSCN образуя монооксид азота по следующей реакции(14):



В условиях отсутствия нуклеофильных соединений азотистая кислота разлагается по второму пути, образуя нитрозирующий агент, триоксид диазота (N₂O₃), в относительно мягких кислых условиях (диапазон pH ≈ 4-6), в качестве продукта реакции азотистой кислоты с нитрит-ионом [3, 5, 48, 49]. Триоксид диазота представляет собой нитрозирующий агент, который действует в применяемых эмульсионных взрывчатых веществах.



Третий вариант протекает с высокой скоростью в кислых условиях, при pH 2 и ниже, когда азотистая кислота быстро разлагается с образованием оксидов азота через побочную реакцию (16):



Из-за влияния водородного показателя на скорость газообразования, оборудование, используемое для подачи компонентов газогенерации должно включать системы блокировки подачи избыточного количества кислоты. Таким образом исключается нарушение распределения пузырьков газа из-за быстрого прохождения процессов и последующий срыв детонационного процесса образующимися полостями в колонке заряда. Так же необходимо отметить, что полностью исключить образование оксидов азота из азотистой кислоты невозможно. Таким образом при химической сенсibilизации раствором газогенерирующей добавки взрывчатое вещество всегда будет содержать некоторое количество оксидов азота, большая часть которого остается растворенной. Часть при этом попадает в пузырьки азота [44, 48], а затем в атмосферную среду. Рисунок 2 демонстрирует механизм образования NOx при химической сенсibilизации эмульсионных взрывчатых веществ.

ГЛАВА 2 ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К КОМПОНОВКЕ РЕЦЕПТУР ПЭВВ

При разработке рецептур эмульсионных взрывчатых веществ принято придерживаться следующих подходов. Все компоненты будущего ПЭВВ должны быть технологичными и безопасными как для персонала так и для окружающей среды, настолько насколько это возможно. Так же сырье ПЭВВ должно удовлетворять критерию экономической целесообразности его использования. Подбор компонентов окислительной и топливной фаз, и их количества, производится так, чтобы в конечной эмульсионной матрице кислородный баланс соответствовал нулевому или близкому к нему. Таким образом выражается стремление к наиболее полному протеканию окислительных реакций и к уменьшению выбросов токсичных газов, так как термодинамические расчеты показывают, что преобладающими продуктами при таком соотношении будет вода и углекислый газ [1].

Содержание солей в окислительной фазе поддерживается на уровне 70 - 94 масс. %. При этом возможно использование различных солей (их примеры и свойства указаны в таблице 4) с целью снижения температуры кристаллизации раствора, что благоприятно сказывается на стабильности эмульсии [1].

Таблица 4 – Некоторые соли окислители и их свойства

Окислитель	КБ, %	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Теплота образования, кДж/моль	Растворимость в воде, г/100 г		
					20 °С	60 °С	80 °С
Аммиачная селитра	+20,0	1,69 – 1,73	169,6	365,7	179	411	618
Натриевая селитра	+47,1	2,257	309,5	467,6	88	125	148
Кальциевая селитра	+48,8	2,360	561	937,8	129	359	360

Окончание таблицы 4 – Некоторые соли окислители и их свойства

Окислитель	КБ, %	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Теплота образования, кДж/моль	Растворимость в воде, г/100 г		
					20 °С	60 °С	80 °С
Перхлорат натрия	+52,3	2,212	482	436,2	200	290	-
Перхлорат аммония	+34	1,952	270 разложение	293,8	23,4	51,6	-
Хлорат натрия	+45,0	2,490	248	411,6	50,2	62	-
Хлорат калия	+39,2	2,320	356	436,8	6,96	18	-

Содержание воды варьируется от 7 до 25 масс. %. Вода в рассматриваемой системе выполняет несколько функций: является растворителем для солей окислителя и регулирует чувствительность ЭВВ обеспечивая безопасность составов. Выход за указанные рамки содержания воды приводит или к чрезмерной чувствительности получаемого ЭВВ и уменьшению стабильности эмульсионной матрицы, или к снижению энергии взрыва в следствии высокой теплоемкости воды, вплоть до появления отказов при детонации ЭВВ [1].

Топливная фаза в общем случае состоит из двух частей. Это различные нефтепродукты типа минеральных масел, дизельного топлива, парафинов и многих других углеводородов выступающих в роли топлива в смеси «окислитель-горючее» и ПАВы, образующие эмульсию структуры «Вода в Масле». Содержание топливной фазы в общем случае варьируется в диапазоне от 5 до 10 масс. % [1, 68]. При всем этом содержание ПАВ в общем случае составляет от 1 до 3 масс. %. Существует ряд ПАВ, характеризуемые определенным значением гидрофильно-липофильного баланса (далее – ГЛБ) которые обеспечивают получение стабильной эмульсии второго рода куда входят первичные и вторичные алифатические амины, олеат триэтаноламина, нитраты алифатических аминов и другие [49-54]. Тип компонентов топливной фазы и их содержание напрямую влияет на кислородный баланс и стабильность эмульсионного взрывчатого вещества. Так же в литературе

сообщается, что у компонентов топливной фазы наблюдается синергетический эффект [55] различных нефтепродуктов между собой, которые улучшают свойства эмульсий.

Содержание сенсibilизатора эмульсионной матрицы варьируется исходя из вида самого сенсibilизатора и желаемой плотности ЭВВ. В основном сенсibilизаторами являются газифицирующие растворы или твердые добавки полых или пористых материалов, таких как стеклянная микросфера. Для заряжания скважин при открытых взрывных работах на поверхности наливным способом в литературе рекомендуется использование в качестве сенсibilизатора раствора нитрита натрия концентрацией 1 – 15 масс. % в количестве не более 2 масс. % [56]. Для составов, в которых необходимы более долгие сроки хранения рекомендуется использовать добавки полых стеклянных микросфер, вспученного перлита или вспененного полистирола в количестве от 1 до 8 % [57].

Все описанные выше принципы в первую очередь ориентированы на получение стабильной эмульсионной матрицы и ЭВВ имеющего достаточные детонационные характеристики. Но при этом мало уделено внимания влиянию рассматриваемых компонентов на образование токсичных продуктов взрыва. Эта информация встречается в литературе, но разрозненно и дает не полное представление о возможных процессах.

В зависимости от условий применения в уже сложившуюся рецептуру могут вноситься технологические добавки для улучшения характеристик или уменьшения пылегазообразования. Про эти добавки будет сообщено далее.

2.1 Методы снижения газовой вредности ПЭВВ

В настоящее время существует два основных метода снижения образования токсичных продуктов взрыва. Первый метод связан с заряжания скважин, например, применение гидрозабойки для снижения образования оксидов азота. При этом выделяющиеся оксиды азота поглощаются водой и образуют азотистую и азотную кислоту. Так же применяют еще способы типа пеногелевой забойки, гидрогелевой забойки и введение в забойку добавок типа неочищенной каменной соли, щебня, или активных катализаторов [10]. Активные катализаторы типа

карбонатов кальция, магния и цинка могут снижать концентрации выделяемых при массовом взрыве оксидов азота вплоть до 8 раз [58]. Пеногелевая забойка по принципу работы схожа с гидрозабойкой, но за счет вспенивания требует в несколько раз меньше сырья [59]. Заполнение забойки неочищенной каменной солью снижает содержание монооксида углерода на 52,8% и оксидов азота на 23,7% [10, 60]. Таким образом первый метод направлен на нейтрализацию образующихся токсичных продуктов взрыва [10].

Второй метод основан на введении специальных добавок непосредственно во взрывчатое вещество. Примером этого метода является введение солей щелочных металлов в состав ВВ. При этом количество оксидов азота уменьшается практически существенно [60]. Так же имеются исследования о введении в состав ВВ нитрата калия, которое позволяет снижать количество образующихся монооксида азота и монооксида углерода [60].

2.2 Методы определение и измерения газовой вредности ПЭВВ

Как уже упоминалось ранее, единой методики измерения газовой вредности не существует. В литературе встречаются отдельные работы по измерению состава продуктов взрыва, которые можно разделить на две группы: полигонные измерения во время ведения взрывных работ и лабораторные испытания.

Проблема проведения полигонных измерений состава продуктов взрыва описанных в различных работах [3, 6, 10, 30] заключается в существенном влиянии условий проведения испытаний на получаемые результаты для одного и того же вещества, о чем уже упоминалось ранее в работе. Позволяя таким образом фиксировать текущие выбросы продуктов взрыва в окружающую среду, что полезно для экологического мониторинга, но недостаточно подходит для установления действительных закономерностей образования тех или иных продуктов взрыва, или влияния на их образование различных компонентов эмульсионной матрицы или ЭВВ.

Лабораторные испытания, в свою очередь, позволяют контролировать большинство параметров, которые могут оказывать влияние на детонационные процессы и образование продуктов взрыва, таким образом обеспечивая

достоверные данные о исследуемых закономерностях. Проблема ведения подобных исследований заключается в сложности безопасного проведения эксперимента и необходимости специального оборудования. По этой причине количество работ в этой области ограничено, а методики проведения экспериментов отличаются. Далее кратко будут рассмотрены некоторые существующие установки для определения состава продуктов взрыва.

В работах [61-64] описывается измерение газовой вредности различных промышленных взрывчатых веществ используя испытательный полигон представляющий собой тупиковую подземную выработку, представленную на рисунке 3. Эксперименты проводились в стальных трубах диаметром 1000 мм и длиной 1000 мм. Для анализа продуктов взрыва используется многокомпонентный газоанализатор «Каскад 312.4» позволяющий определять основные токсичные продукты взрыва, такие как CO, NO и NO₂. Также в исследовании определяли скорость детонации исследуемых ВВ, но без указания каким методом.

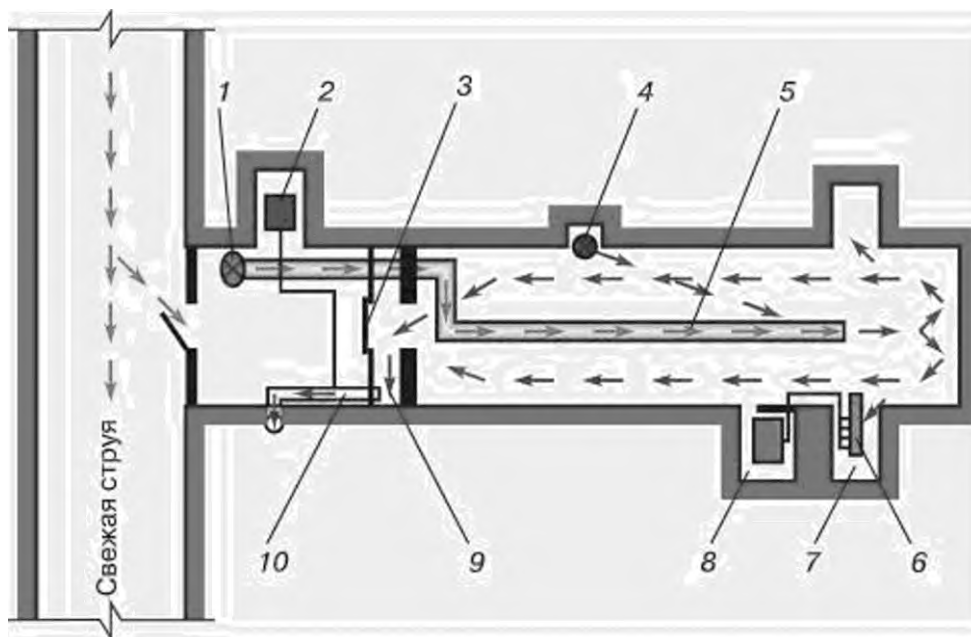


Рисунок 3 – Схема испытательного полигона для определения газовой вредности [61]

- 1 – вентилятор нагнетания; 2 – газоанализатор «Каскад 312.4»; 3 – дверь;
 4 – вентилятор перемешивания; 5 – вентиляционная труба; 6 – заряд;
 7 – испытательная камера; 8 – измерительная камера; 9 – исходящий поток;
 10 – зонд отбора проб газа

Показанная схема позволяет проводить испытания больших зарядов, что одновременно является и плюсом, и минусом предложенной схемы. Поскольку требуется обращение большого количества взрывчатых веществ. Еще одним значительным минусом является необходимость эксплуатации тупиковой подземной выработки, что существенно снижает возможность воспроизведения подобной схемы.

На этом фоне более привлекательной является взрывная камера, показанная в работе [65]. Взрывная камера объемом около 15 м³ позволяет проводить испытания различных классов взрывчатых веществ, ее схема показана на рисунке 4.

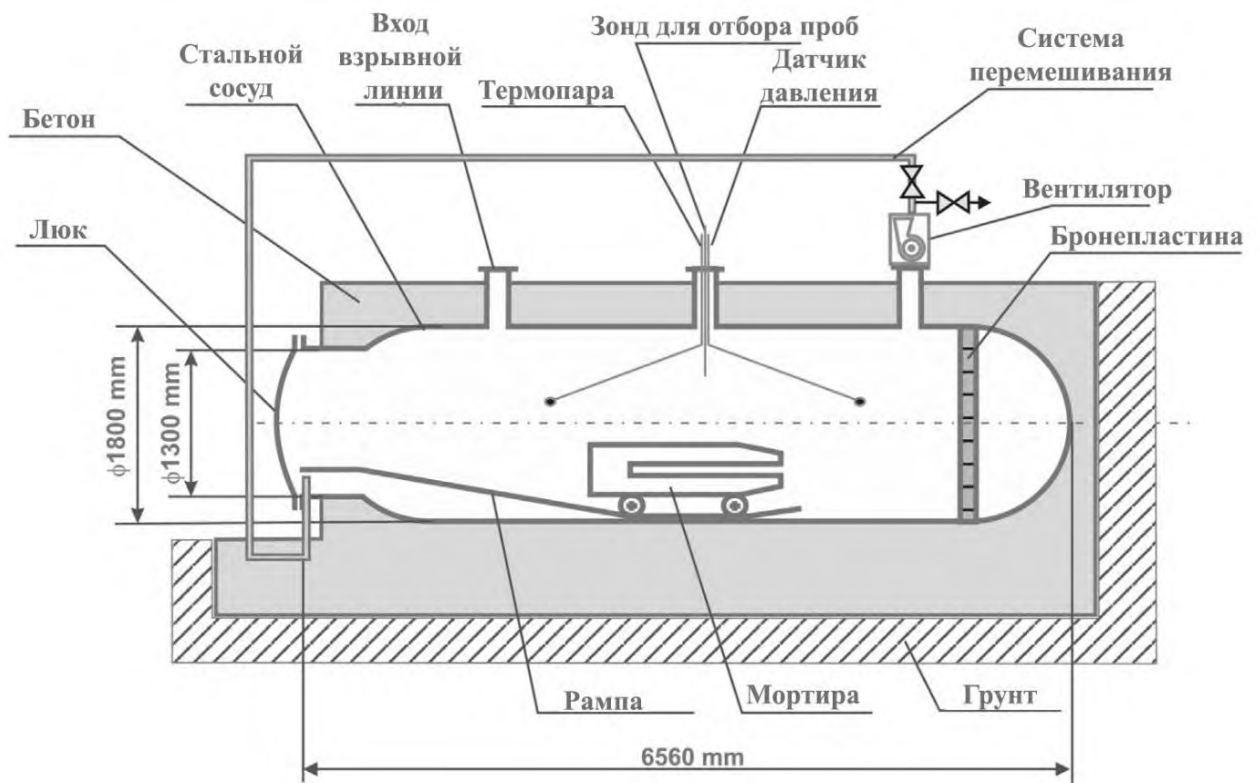


Рисунок 4 – Схема взрывной камеры для определения газовой вредности [65]

Заряды массой от 125 г до 1000 г имеют различную оболочку, бумажную или пластиковую, диаметром от 32 до 50 мм. Помещаются в мортиру, которая находится внутри взрывной камеры. Внутри самой камеры предусмотрено перемешивание газов для усреднения концентрации продуктов взрыва с помощью системы труб и вентилятора. Анализ получаемых оксидов углерода производится

ИК анализатором MIR 25, оксидов азота – хемолуминесцентным газоанализатором TOPAZE 32 M [10].

Данная взрывная камера уже не требует работы с большим количеством взрывчатых веществ и позволяет обходиться с зарядами малого диаметра и массы, но все еще требует больших трудозатрат для ее воспроизведения вследствие сложности конструкции и ее большого размера.

Испытательный стенд, схема на рисунке 5, предложенный в работе [66] имеет чуть более простую конструкцию и меньший объем, при схожих возможностях для испытаний.

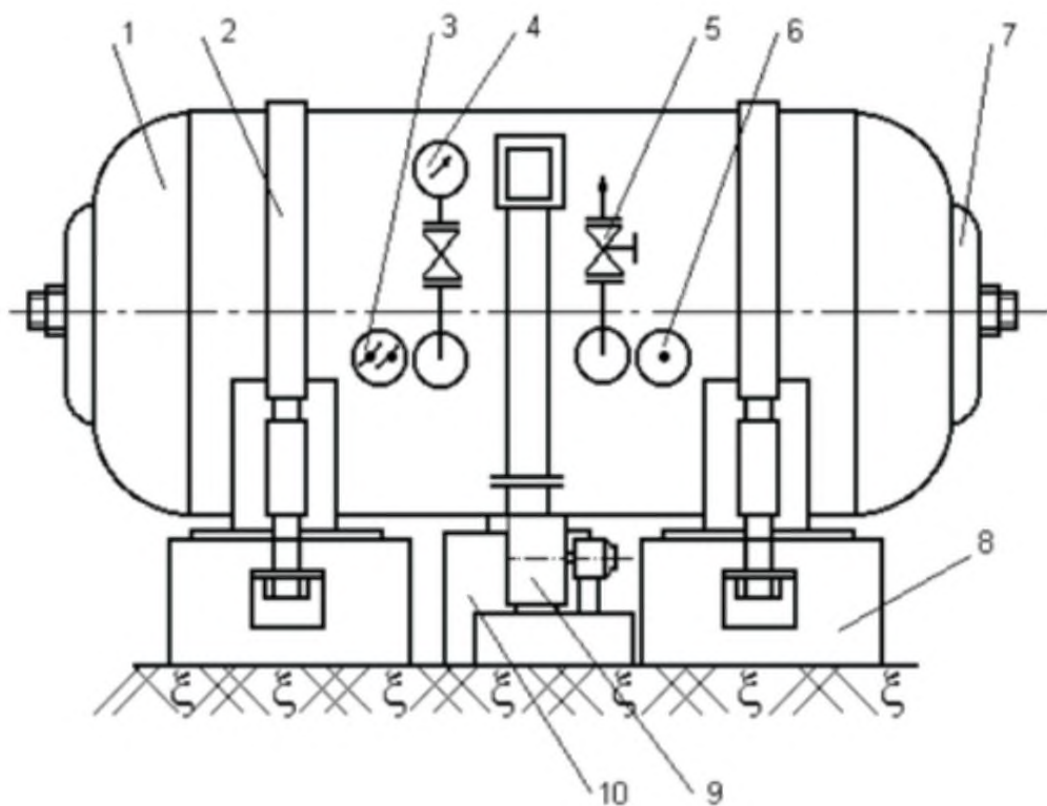


Рисунок 5 – Схема испытательного стенда для определения газовой вредности [66]

1 – корпус камеры; 2 – укрепляющие пояса; 3 – клеммы соединения;
4 – манометр; 5 – штуцер пробоотбора; 6 – термокаман; 7 – крепление
крышки люка; 8 – фундамент; 9 – вентилятор; 10 – фундамент

Объем камеры взрывания составляет 7 м³. В камере проводятся испытания зарядов, состоявшие из 800 г испытуемого ВВ и 200 г промежуточного детонатора.

Заряды располагаются внутри mortar с глубиной канала 110 мм и диаметром 300 мм. Камера так же оборудована вентилятором для перемешивания получаемых продуктов взрыва. Их анализ производится хроматографически и фотометрически. К недостаткам этого подхода можно отнести сложности пробоподготовки при проведении фотометрического анализа.

Интересной результат можно получить если сравнить между собой получаемые значения газовой вредности при рассмотренных условиях проведения испытаний. Это сравнение показано в таблице 5. Для более объективного сравнения были отобраны результаты испытаний схожих эмульсионных взрывчатых веществ.

Таблица 5 – Сравнение некоторых результатов определения газовой вредности, полученных при различных условиях испытаний

Образец	КБ, %	Газовая вредность, л/кг	Условия испытаний			
			m, кг	d, мм	ПД (кг)*	Метод
Порэммит	-3,20	35	9,8	100 сталь	АмбЖВ**	КНЦ РАН подземная выработка
MWE-3	-2,70	24	0,3	32 – 40	ТЭН (0,0006)	Польша взрывная камера V ~ 15 м ³
Порэммит	-3,20	24	0,8	80	АмбЖВ (0,2)	ВОСТНИИ взрывная камера V ~ 7 м ³

*ПД (кг) – промежуточный детонатор (инициатор) и его вес;

** АмбЖВ – в качестве инициатора предположительно использовали Аммонит-бЖВ;

По таблице видно, что несмотря на изменение условий испытаний, в частности уменьшения объема испытательной камеры и уменьшения геометрии заряда, получаемые значения газовой вредности слабо отличаются друг от друга. Сильное различие наблюдается только при испытаниях в тупиковой подземной выработке. Что может быть обусловлено влиянием промежуточного детонатора при достаточно больших количествах взрываемого взрывчатого вещества. Таким образом был сделан вывод о возможности дальнейшего уменьшения лабораторного стенда без потери качества получаемых данных о газовой вредности.

2.3 Методы повышения эффективности ПЭВВ

Под термином «эффективность» в данной работе будет предполагаться набор характеристик эмульсионных взрывчатых веществ, таких как: скорость детонации, теплота взрыва, давление взрыва и количество газообразных продуктов взрыва. Соответственно, повышение как одной, так и ряда характеристик будет приводить к повышению эффективности ПЭВВ. Данные характеристики являются ключевыми для проведения буровзрывных работ, являются для ЭВВ эксплуатационными и указываются в руководствах по эксплуатации и технических условиях. В зависимости от них делается выбор в пользу того или иного ЭВВ для работы с различными типами пород или для различных видов взрывания.

Указанные выше эксплуатационные характеристики взрывчатого вещества в совокупности образуют основные свойства ВВ: бризантность и работоспособность.

Бризантность показывает способность ВВ оказывать дробящее воздействие на окружающую среду. Определяется пробой Гесса – сжатие свинцового столбика расположенным сверху зарядом ВВ. После эксперимента замеряется разница между начальной высотой столбика и конечной. Характеризует степень возможного дробления отбитой от массива породы. Параметр бризантности напрямую определяет возможность использования ВВ для конкретных типов буровзрывных работ.

Так же одним из основных параметров используемых при выборе ЭВВ и расчетах буровзрывных работ является работоспособность ВВ. Под

работоспособностью ВВ подразумевается способность ВВ выполнять механическую работу по сжатию и разрушению окружающих материалов. Механическая работа производится за счет работы расширения продуктов взрыва и определяется несколькими способами. Эксперимент в бомбе Трауцля – эксперимент в свинцовой бомбе, куда помещается заряд, пустоты заполняются кварцевым песком и производится взрывание. В процессе детонации продукты взрыва расширяются в замкнутом объеме и увеличивают объем внутри бомбы, который в последствии замеряется. Так же работоспособность измеряется похожим образом с помощью образцов горных пород [67].

Влияние на скорость детонации в первую очередь оказывает площадь поверхности контакта «окислитель-горючее», характеризующееся размером глобул раствора окислителя (дисперсной фазы) внутри эмульсионной матрицы и их распределением. Уменьшение размера глобул дисперсной фазы приводит к увеличению площади контакта, приближению детонационных характеристик к «идеальным» и стабилизации матрицы. Этого можно несколькими путями [68]:

- Использование подходящего эмульгатора. Для образования обратных эмульсий «вода в масле» лучше всего подходят неионогенные поверхностно-активные вещества с гидрофильно-липофильным балансом, находящимся между 3 и 6. Так же важно принимать соотношение между эмульгатором и используемым нефтепродуктом, а также их химическую структуру. Оптимальное соотношение эмульгатора и нефтепродукта вкупе с правильно подобранным эффективным эмульгатором, позволяющим противостоять процессу коалесценции за счет развитых гидрофильно-липофильных групп, позволяет получать структуру с высокой площадью контакта дисперсной фазой и дисперсионной среды.

- Использование подходящего нефтепродукта. Как уже упоминалось выше, одним из критериев выбора нефтепродукта является его химическая структура, которая должна иметь сходство с эмульгатором. Так же на эмульсионную матрицу влияет вязкость нефтепродукта. Установлено, что влияние вязкости на размер частицы (d_k) в случае механического динамического перемешивания можно описать формулой (17) [68]:

$$d_k = k * \varphi f_0 \left(\frac{f_\varphi}{D} \right) * \left(\frac{d^3 * n^3 * \bar{\rho}}{\sigma} \right)^{k1} * \left(\frac{d * n^2}{g} \right)^{k2} * \left(\frac{\mu_e}{\mu_d} \right) \quad (17)$$

Где k – коэффициент формы лопатки;

φ – фракционный объем дисперсной фазы;

f_φ – коэффициент связанный с φ ;

f_0 – коэффициент влияния критического диаметра частицы;

d – диаметр лопатки, см;

D – диаметр емкости эмульгирования, см;

μ_e – коэффициент вязкости дисперсионной среды, г/с*см

μ_d – коэффициент вязкости дисперсной среды;

σ – напряжение границы раздела дисперсной среды и дисперсионной фазы, дин/см;

$\bar{\rho}$ – средняя плотность коллоидного раствора, г/см³

$\bar{\rho} = 0,4\rho_c + 0,6\rho_d$;

ρ_c – плотность дисперсионной среды, г/см³;

ρ_d – плотность дисперсной фазы, г/см³.

- Использование подходящего окислителя. Использование различных веществ в качестве окислителя или их смесей приводит к изменению плотности раствора окислителя, и как следствие, плотности дисперсной фазы. Влияние плотности дисперсной фазы на размер образуемых частиц указано в формуле выше. Комбинации из различных неорганических окислителей приводят к снижению температуры кристаллизации дисперсной фазы, что положительно влияет на размер получаемых частиц и на общую стабильность эмульсионной матрицы.

- Оптимизация технологии эмульгирования. Как уже показано в формуле (17) выше, технологические параметры механического эмульгирования так же непосредственно влияют на качество эмульсионной матрицы и размер получаемых частиц дисперсной фазы. Непосредственно влияют оказывают форма лопаток, диаметр лопаток, скорость их вращения и диаметр емкости для эмульгирования. Также непосредственное влияние оказывают температура проведения

эмульгирования и очередность подачи компонентов. В проведенных ранее исследованиях указывается, что рекомендуется подавать горячий раствор окислителя к готовой смеси эмульгатора с нефтепродуктом, при этом медленное добавление и короткое время диспергирования приводит к более однородному распределению частиц дисперсной фазы и меньшему ее диаметру.

Влияние на теплоту взрыва оказывает в первую очередь содержание воды в эмульсионной матрице, а также наличие каких-либо добавок типа алюминиевого порошка. Увеличение содержания воды в составе эмульсионной матрицы приводит к снижению теплоты взрыва за счет того, что вода является балластом для данной системы и большое количество энергии (41868 Дж/моль) затрачивается на ее испарение в процессе реакции взрывчатого превращения. Исследования показывают, что на примере грубодисперсных механических смесей типа аммиачная селитра/дизельное топливо (АСДТ) содержание воды в составе влияет следующим образом, указанным в таблице 6.

Таблица 6 – Влияние содержания воды на теплоту взрыва АСДТ 95,5/5,5

Содержание воды, масс%	Теплота взрыва, ккал/кг (вода-пар)
0	917,13
3	873,07
5	843,69
7	814,31
10	770,25
12	740,87
15	696,81
20	623,37

Алюминиевый порошок является классической добавкой, повышающей энергию взрыва. Его влияние широко изучено как на примере обычных гомогенных взрывчатых композиций, так и на примере гетерогенных взрывчатых смесей [68 – 72]. Во всех этих работах авторы показали, что несмотря на то, что прирост теплоты взрыва линейно зависит от внесенной добавки алюминия, существует предельная

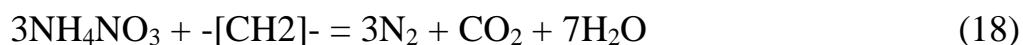
концентрация алюминия после превышения которой дальнейший прирост теплоты не наблюдается. Эта предельная концентрация прямо зависит от кислородного баланса взрывчатого вещества, поскольку механизм взрывчатого превращения проходит через окисление алюминия кислородом. В случае отрицательного кислородного баланса и нехватки кислорода в системе, добавка алюминия будет сильно ограничена. Так же значительно влияет дисперсность используемой добавки алюминиевой пыли, поскольку тут так же играет роль площадь контакта реагирующих веществ, что напрямую выражается во времени протекания химической реакции, и как следствие, отображается на детонационных характеристиках взрывчатого вещества. На примере смесей алюминия с ТНТ, октогеном и БТНЭН показано, что при содержании в смеси 15 % алюминия оптимальным размером частицы металла будет 1 мкм, в случае увеличения содержания добавки до 40 %, то максимальные значения теплоты взрыва наблюдаются при меньших размерах частиц алюминия. В случае же эмульсионных взрывчатых веществ максимум по теплоте взрыва наблюдался так же в районе 16 массовых % добавки алюминия от массы эмульсии [68].

На количество газообразных продуктов взрыва напрямую влияет количество воды и неорганического окислителя в составе эмульсионной матрицы. С уменьшением содержания воды увеличивается, теплота взрыва, за счет снижения потерь энергии на фазовый переход жидкость-пар, но при этом уменьшится количество самого водяного пара, что отразится на общем количестве образуемых газов. Это отражено на примере грубодисперсных механических смесей типа АСДТ в таблице 7.

Таблица 7 – Влияние содержания воды на удельный объем газообразных продуктов взрыва АСДТ 95,5/5,5

Содержание воды, масс. %	Удельный объем, л/кг (вода-пар)
0	969,69
3	977,93
5	983,43
7	988,92
10	997,17
12	1002,66
15	1010,90
20	1024,64

Увеличение же в составе неорганического окислителя, такого как нитрат аммония, наоборот приводит к увеличению объема продуктов взрыва по реакции с нефтепродуктом (18) из предыдущего раздела [68]:



По формуле видно, что на 1 часть аммиачной селитры будет приходится 3,66 частей образующихся газов, что является более выгодным в части работы газов по сравнению с водяным паром. Так же к снижению количество газообразных продуктов будет приводить и использование алюминиевого порошка, эффект которого на теплоту взрыва был рассмотрен выше. Влияние алюминия выражается в том, что он связывает газообразный кислород для окисления и таким образом снижает количество молей газа в продуктах взрыва, снижая таким образом коэффициент полезного действия от работы газов.

Грамотное варьирование рассмотренными параметрами позволяет повышать или понижать работоспособность и бризантность составов, таким образом создавая новые или адаптируя существующие рецептуры для различных условий применения.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПЭВВ НА ИХ ЭКОЛОГИЧНОСТЬ

3.1 Разработка стенда для определения продуктов взрыва лабораторным способом

Лабораторный анализ продуктов взрыва промышленных взрывчатых веществ представлял собой анализ на разработанном и собранном стенде по определению состава продуктов взрыва, состоящей из бомбы Бихеля и газоаналитического оборудования, представлявшего абсорбционный газоанализатор Trace 1310 и хемолюминесцентный анализатор оксидов азота Beckman Industries 951A [73-78].

3.1.1 Принцип работы хемолюминесцентного анализатора NO/NO_x

Анализатор No/NO_x Beckman Industries 951A используется в промышленности для анализа трубных газов на наличие оксидов азота. Работает в двух режимах NO и NO_x. NO режим используется для определения NO по хемолюминесцентной реакции и принцип его работы соответствует ГОСТ Р ИСО 10849-2006:



Полученный сигнал детектируется фотоэлементом и переводится в электрический ток который передается через АЦП на компьютер.

NO_x режим используется для определения суммарного количества NO и NO₂ и его принцип работы так же соответствует ГОСТу. Газ подается в конвертер, где при высокой температуре и при наличии восстановителя NO₂ конвертируется в NO по реакции (21):



После этого исследуемая смесь NO/NO₂ попадает в реакционную камеру, где происходят реакции (19) и (20) и происходит детектирование.

Прибор имеет высокие требования к режиму подачи анализируемого и вспомогательного газа, в зависимости от необходимого множителя сигнала, который устанавливается исходя из концентрации детектируемых оксидов азота. Только при соблюдении условий подачи газов будут получены действительные данные и погрешности сведены к минимуму. Требования к подаче газов в разных режимах прибора указаны в таблице 8.

Таблица 8 – Режим подачи газов для различных установок прибора

Множитель сигнала	Газ подаваемый на вход «Воздух»	Необходимое давление на манометре «Озон»	Необходимое давление на манометре «Образец»
1000	Воздух	20 фунтов на кв. Дюйм (138кПа) Обеспечивает поток около 500 см ³ /мин для генератора озона	4 фунта на кв. Дюйм (27,6 кПа) Обеспечивает поток около 60 см ³ /мин в реакционную камеру
2500	Воздух	30 фунтов на кв. Дюйм (207 кПа) Обеспечивает поток около 1000 см ³ /мин для генератора озона	
10,000	Кислород	30 фунтов на кв. Дюйм (207 кПа) Обеспечивает поток около 1000 куб. см ³ /мин для генератора озона	1,5 фунтов на квадратный дюйм (10,3 кПа) Обеспечивает поток около 20 см ³ /мин в реакционную камеру

Преимуществом данного прибора заключается в том, что он является прибором постоянного контроля, что позволяет записывать текущие значения

концентраций во времени на персональном компьютере с помощью специального программного обеспечения.

3.1.2 Описание лабораторного стенда для определения состава продуктов взрыва

Как было рассмотрено ранее уменьшение размера взрывной камеры не приводит к значительному изменению получаемых результатов при испытаниях эмульсионных взрывчатых веществ. По этой причине за основу испытательного лабораторного стенда была взята калориметрическая бомба Бихеля. Ее схематическое изображение представлено на рисунке 6.

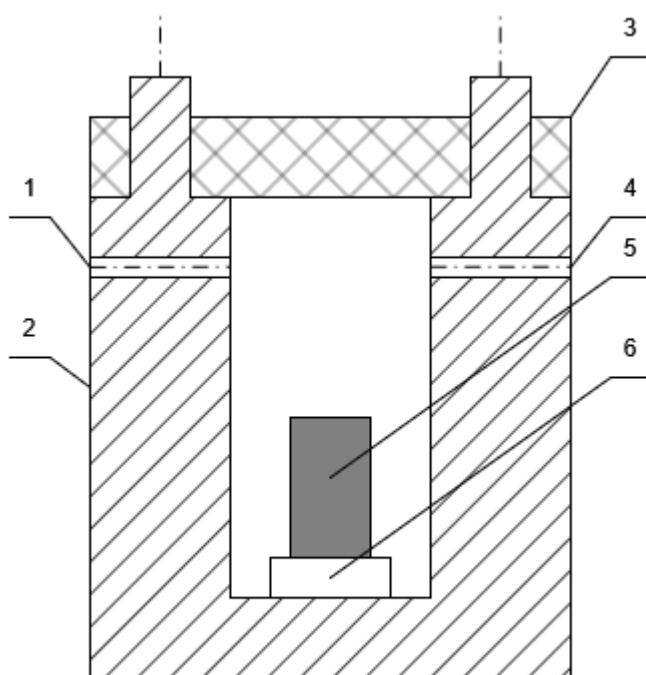


Рисунок 6 – Схематическое изображение использованной калориметрической бомбы Бихеля

1 – отверстие подачи продуктов взрыва; 2 – корпус калориметрической бомбы; 3 – крышка; 4 – отверстие подачи инертного газа; 5 – заряд; 6 – подставка из инертного материала

Внутренний объем бомбы Бихеля составляет 16.3 л, что позволяет работать с зарядами малого диаметра и массы в стальной оболочке. Она способна выдерживать высокое избыточное давление и сохранять герметичность, таким образом является подходящим инструментом для получения продуктов взрыва. Была разработана

система труб подачи газов, вентилялей и редуктора объединяющих приборы газового анализа с бомбой Бихеля и образующих лабораторный стенд анализа продуктов взрыва. Принципиальная схема стенда показана на рисунке 7.

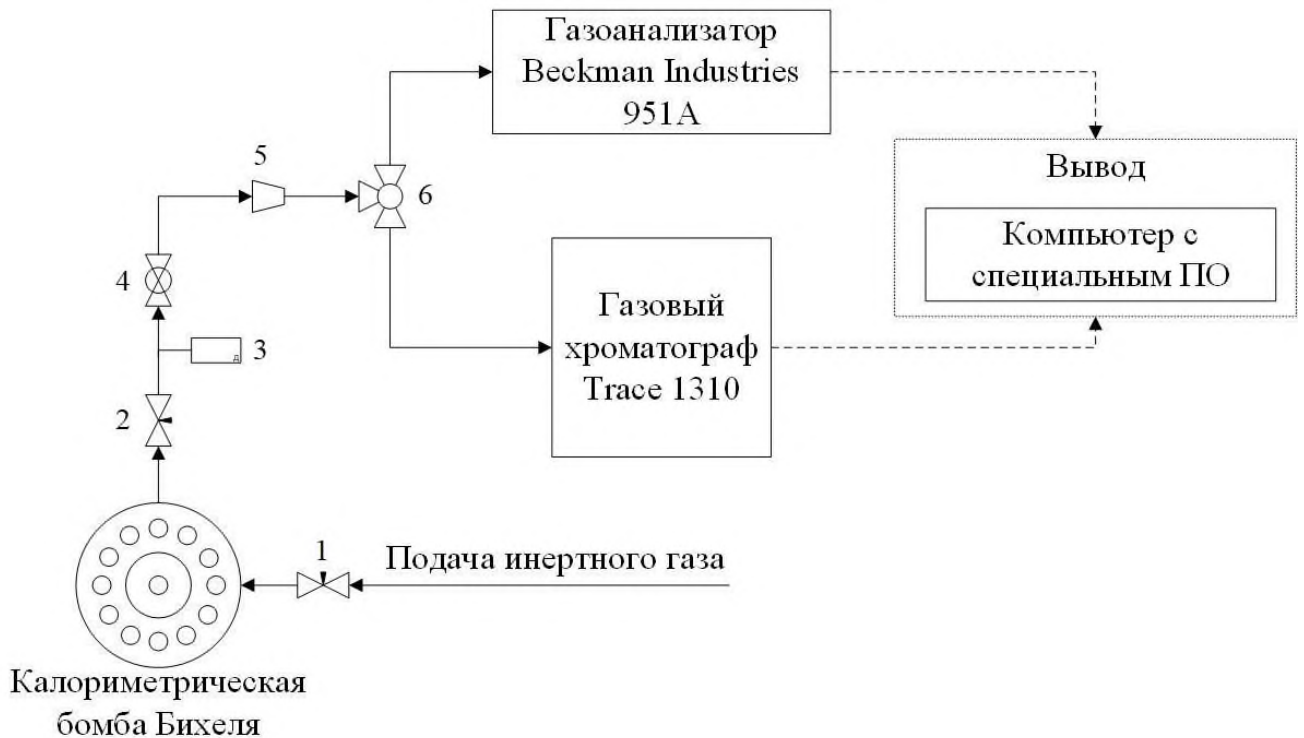


Рисунок 7 – Лабораторный стенд для анализа продуктов взрыва в бомбе Бихеля

*1,2 – игольчатый вентиль; 3 – манометр; 4 – шаровой кран;
5 – редуктор; 6 – трехходовой кран.*

Данный стенд основан уже на другом алгоритме, чем рассмотренные ранее. За счет высокого избыточного давления, которое образуется в бомбе Бихеля становится возможным непрерывная подача пробы в анализатор без необходимости создания замкнутой линии подачи газа и использования нагнетательного оборудования. Так же преимуществом данного подхода является невозможность попадания в линию подачи газа атмосферного кислорода за счет наличия в стенде избыточного давления.

Принцип работы на данном лабораторном стенде заключался в следующем. В начале работы в бомбу Бихеля вносился заряд с испытуемым составом, она герметизировалась и производилась продувка техническим азотом всего стенда для удаления воздуха. Продувка занимала 10 минут при избыточном давлении около 1

атмосферы. Подача азота заканчивалась, краны перекрывались, производился взрыв. Далее проводилось включение анализатора и хроматографа, их вывод на рабочий режим. Подготовка оборудования для работы занимает 1 час. После чего открывался первый вентиль после бомбы и замерялось избыточное давление в бомбе. Далее открывался следующий кран и редуктор, которым регулировалось давление подачи. Производилась продувка второй части контура, включавшей приборы газового анализа исследуемой смесью газов. Подача пробы из бомбы Бихеля проводилась под избыточным давлением 0.5-0.75 атмосферы для достижения оптимальных условий работы газоанализатора. После этого начинался анализ. В начале производился отбор пробы хроматографом в течение 10 минут, за время которых проводилась продувка пробой инжектора, после переключался трехходовой кран и начинался анализ с помощью газоанализатора оксидов азота.

3.2 Исследование влияния состава эмульсионной матрицы и сенсбилизации на газовую вредность

Для проведения экспериментов по определению влияния состава эмульсионной матрицы на состав продуктов взрыва промышленных эмульсионных взрывчатых веществ были разработаны различные рецептуры эмульсионных матриц, которым была присвоена аббревиатура ЭНА (Эмульсия Нитрата Аммония). Они имели основное отличие друг от друга в характеристике кислородного баланса. Типовой состав эмульсионной матрицы указан в таблице 9.

Таблица 9 – Типовой состав эмульсионной матрицы ЭНА

Компонент	Содержание, масс. %
Окислитель	84.16 ± 1
Вода	9.84
Топливная фаза	6 ± 1

Варьирование кислородного баланса проводилось путем увеличения или уменьшения масла в топливной фазе за счет аммиачной селитры в растворе окислителя (диапазон указан в таблице 9) при зафиксированном количестве эмульгатора (входит в состав топливной фазы) и воды. Пропорции соответствуют

ЭВВ, используемым для подземного шпурового заряжания и патронам детонаторам.

Сенсибилизация эмульсионных матриц проводилась 3 способами, использованием стеклянной микросферы, полимерной микросферы и газогенерирующей добавкой. ЭВВ помещалось в стальную оболочку диаметром 32 мм с толщиной стенки 4 мм, масса вещества в заряде 100 г [73-78].

Заряды размещались в камере бомбы Бихеля, после чего ее герметизировали и продували азотом для удаления воздуха. Подрыв заряда проводили, используя инициатор массой 10 г. После взрыва манометром измерялось давление продуктов взрыва. Подача газов в газоанализатор (NO / NO_x) и хроматограф регулировалась редуктором [73-78].

Характеристика зарядов представлена в таблице 10.

Таблица 10 – Характеристика использованных зарядов

Модельное вещество	Кислородный баланс	Содержание Сенсибилизатора, %	Плотность г/см ³	
ЭНА 0	0	1*	≈ 1	
		5		
ЭНА +3	3	1*		
		5		
ЭНА -1	-1	3**		
ЭНА - 2	-2.54	1*		
		5		
		0.5**		
ЭНА - 6	-6.25	1*		
		5		
* - полимерная МС, ** - ГГД				

Из общего ряда выделяется состав ЭНА - 1 содержащий большее количество воды, соответствующее ЭВВ для скважинного заряжания и отличный от остальных эмульгатор.

Из величин давления продуктов взрыва и объема камеры манометрической бомбы вычисляли суммарный удельный объем выделившихся газов (V_0 , л/кг) по формуле (23) [73-78]:

$$V_0 = \frac{V_k \cdot P_k \cdot 273 \cdot 1000}{P_{\text{атм}} \cdot (273 + t) \cdot G} \quad (23)$$

Где V_k – объем бомбы, л;

P_k и давление в бомбе и атмосфере, Па;

t – температура тела бомбы Бихеля, °С;

G – масса заряда, г.

Долю монооксида азота (V_{NO} , л/кг) рассчитывали из концентрации NO в газовой смеси, измеряемой газоанализатором по формуле (24):

$$V_{NO} = V_0 \cdot \frac{C_{NO}}{10^6} \quad (24)$$

где V_0 – общее количество продуктов взрыва, л;

C_{NO} – концентрация монооксида азота, ppm.

Содержание монооксида азота, определенное экспериментально представлено в таблице 11.

Таблица 11 – Содержание NO в продуктах взрыва

Наименование	Кислородный баланс	Сенсибилизатор	Удельное образование NOx, л/кг
ЭНА 0	0	3М	2,43
		Expancel	1,4
ЭНА +3	+3	3М	1,86
		Expancel	1,64
ЭНА -1	-1	ГГД	0,48
ЭНА - 2	-2,54	ГГД	0,45
		3М	0,213
		Expancel	0,205
ЭНА - 6	-6,25	3М	2,21
		Expancel	1,2

Доля монооксида и диоксида углерода, определяемых газовым хроматографом рассчитывалась по формуле (25) [73-78]:

$$V_x = (V_0 - V_{NO}) \cdot \frac{C_x}{100} \quad (25)$$

Где V_0 – общее количество продуктов взрыва, л;

V_{NO} - объем выделившегося монооксида азота, л;

C_x – концентрация исследуемого газа, Об.% .

Содержание экспериментально определенных газов представлено в таблице 12.

Таблица 12 – Содержание оксидов углерода в продуктах взрыва

Наименование	Сенсибилизатор	Удельное образование газов, л/кг	
		CO	CO ₂
ЭНА 0	3M™	21,23	55,71
	Expancel	14,56	77,64
ЭНА +3	3M™	26,55	128,33
	Expancel	15,68	73,44
ЭНА -1	ГГД	25,36	157,09
ЭНА - 2	ГГД	25,16	84,00
	3M™	20,87	92,75
	Expancel	22,03	88,25
ЭНА - 6	3M™	43,67	56,25
	Expancel	63,33	93,55

3.2.1 Обсуждение результатов

В таблице 13 показаны результаты серии опытов с составом ЭНА-1.

Таблица 13 – Содержание CO и NO (л/кг) в продуктах взрыва образцов ЭНА-1

№ эксперимента	CO	NO _x	Условный CO, л/кг
1	25.46	0.41	28.125
2	24.89	0.43	27.685
3	22.63	0.44	25.49
4	24.39	0.53	27.835
5	28.43	0.61	32.395
6	26.66	0.52	30.04
7	25.38	0.42	28.11
8	24.7	0.46	27.69
9	25.27	0.47	28.325
10	25.74	0.49	28.925
Среднее значение:	25.36	0.48	28.46
Медианное значение:	25.33	0.49	28.12
Среднее квадратичное отклонение:	1,50	0,06	1,79

Данная серия опытов иллюстрирует сходимость результатов и показывает среднее отклонение получаемых значений. Таким образом делается главный вывод, что собранный лабораторный стенд дает достоверные данные и имеет удовлетворительную сходимость и воспроизводимость данных в рамках серии экспериментов.

Подобные серии опытов были проведены для остальных составов ЭНА, их результаты приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Содержание основных токсичных газов в продуктах взрыва модельных составов

Модельный состав	КБ, %	Содержание Сенсibilизатора, %	Удельных выход газов, л/кг		Газовая вредность, л/кг
			NO _x	CO	
ЭНА 0	0	1*	1,4	14,56	23,66
		5	2,43	21,23	37,03
ЭНА + 3	+ 3	1*	1.64	15,68	26,34
		5	1.86	26,55	38,64
ЭНА - 2	- 2.54	1*	0,205	22,03	23,36
		5	0,213	20,87	22,25
		0,5**	0,45	25,16	28,09
ЭНА - 6	- 6.25	1*	1,2	63,33	71,13
		5	2,21	43.67	58,04
* - полимерная МС, ** - ГГД					

Стоит отметить, что получаемые данные отлично согласуются с литературными данными полученным рассмотренными во второй главе методами. Сравнение показано в таблице 15 [79].

Таблица 15 – Сравнение некоторых полученных результатов газовой вредности с данными полученными другими методами [79]

Образец	КБ, %	Газовая вредность, л/кг				Условия испытаний			
		CO	NO	NO _x	CO + 6,5NO _x	m, г	d, м	ПД (кг) ¹	Метод
ЭНА 0	0,00	21,2	2,43	2,43	37	0,1	34	ТЭН (0,01)	Камера Бихеля V ~ 0,02 м ³
ЭНА-2	-2,54	21	0,2	0,2	22				
ЭНА +3	+3	16,9	1,53	1,64	26				
MWE-3	-2,70	21,4	0,40	0,42	24	0,3	40	ТЭН (0,0006)	Польша взрывн. камера V ~ 15 м ³
MWE-2	+8,70	21,4	1,09	1,15	29		32		
MWE-1	+8,70	21,9	0,62	0,68	26		40		
АмбЖВ	-0,20	3,4	–	2,9	22	0,8	80	АмбЖВ (0,2)	ВОСТНИИ взрывн. камера V ~ 7 м ³
Порэммит	-3,20	16,6	–	1,1	24				
Эмуласт ²	n/a	15,5	–	1,0	22				
АмбЖВ	-0,20	20,7	–	14,1	112	8,6	100	АмбЖВ ³	КНЦ РАН подземная выработка
Порэммит	-3,20	14,9	2,8	3,0	35	9,8	стал ь		

¹ ПД (кг) – промежуточный детонатор (инициатор) и его вес;

² Эмуласт – промышленное ВВ с углем и алюминиевой пудрой в составе с неизвестными КБ, источник [21];

³ АмбЖВ – в качестве инициатора предположительно использовали Аммонит-бЖВ.

Таким образом подтверждается первоначальное утверждение, что масштабы проводимых испытаний можно сужать до вполне компактных размеров, обеспечивающих высокую степень безопасности и меньшие затраты времени и материалов без потери в качестве получаемых данных. Что является неоспоримым преимуществом по сравнению с рассмотренными ранее методами и позволит

расширить методические возможности для испытаний зарядов разрабатываемых или модифицируемых взрывчатых веществ схожего типа. Для зарядов малого диаметра и массы остро стоит вопрос критического диаметра заряда, а вернее его близости при работе в указанных условиях. Таким образом требуется детальное рассмотрение прохождения детонационного режима в таких условиях, о чем подробно будет рассказано в 4-й главе данной работы.

По показанным в таблице 14 данным были сделаны рисунки 8-9 для наглядности.

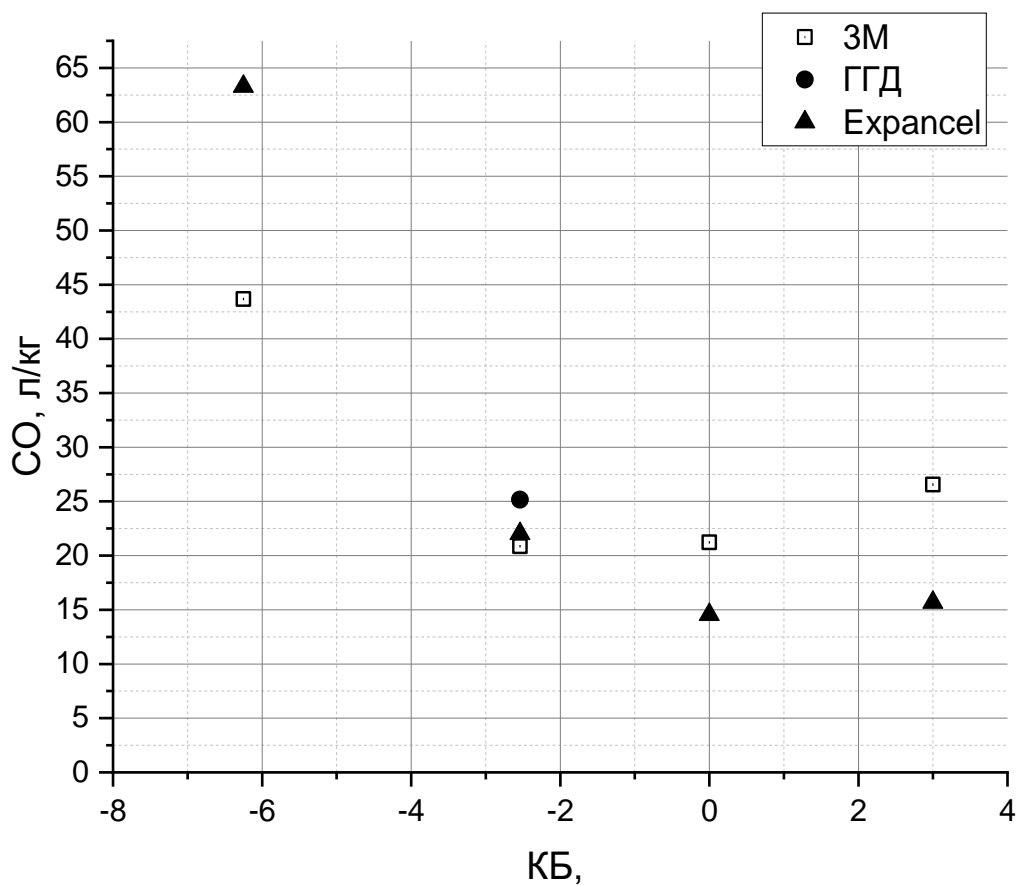


Рисунок 8 – Зависимость удельного образования СО от состава эмульсионной матрицы

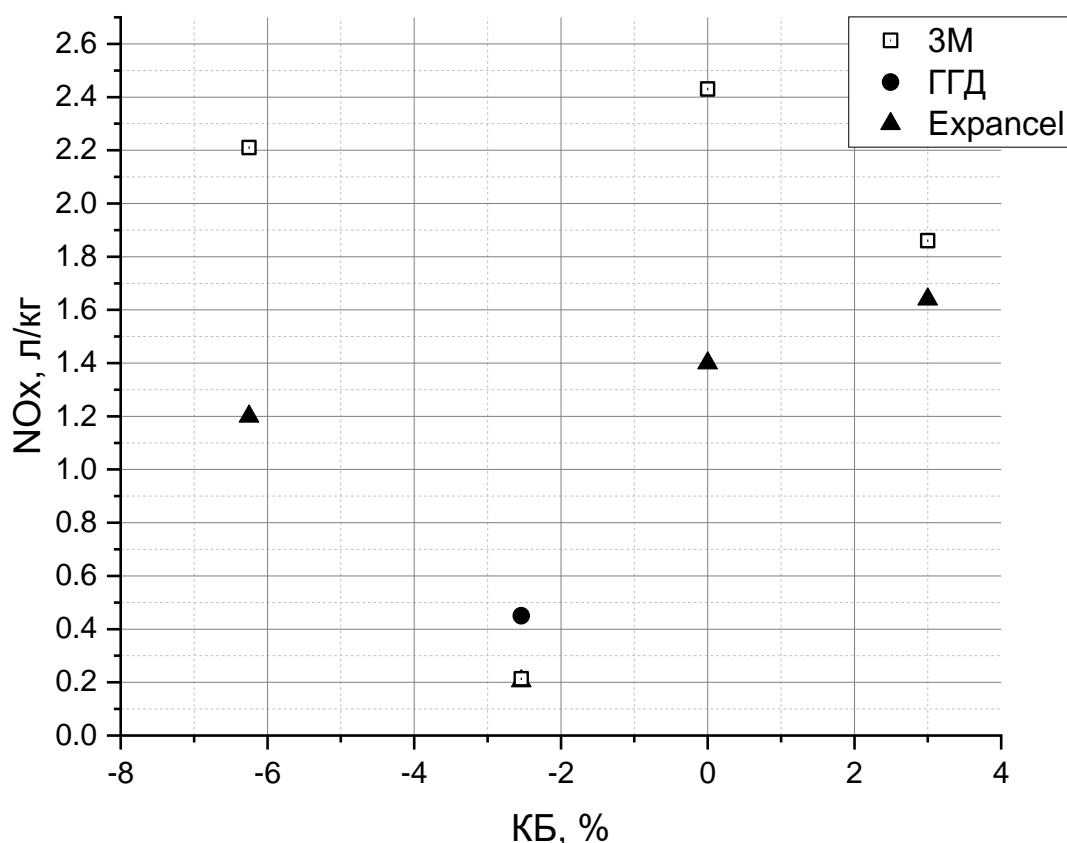


Рисунок 9 – Зависимость удельного образования NO от состава эмульсионной матрицы

Два рисунка выше детально иллюстрируют влияние состава эмульсионной матрицы (выраженного через кислородный баланс) на количество наиболее токсичных продуктов взрыва. Так же по этим рисункам возможно отследить влияние сенсibilизатора на образование продуктов взрыва, так как варьирование производилось в рамках одних и тех же составов.

По рисунку 8 видно, что сама по себе функция образования монооксида углерода носит характер кривой с ярко выраженным минимумом. Использование разного сенсibilизатора изменяет только на угол наклона этой функции, что указывает о непосредственном влиянии природы используемого сенсibilизатора которое необходимо учитывать. В случае использования стеклянной полый микросферы минимум образования монооксида углерода находится в области кислородного баланса от -2 до 0. Полимерный горючий сенсibilизатор

обеспечивает минимальное содержание монооксида углерода в точке стехиометрии, нулевом кислородном балансе. Изменение угла наклона кривой, ровно, как и смещение минимума функции можно обосновать природой используемых сенсibilизаторов. Поскольку полимерная микросфера является по сути своей дополнительным топливом в системе, что нельзя сказать про силикатную микросферу, то она непосредственно оказывает влияние на итоговый кислородный баланс ЭВВ, что не отражено на рисунке для наглядности, но необходимо учитывать для построения рецептур ЭВВ. Функции пересекаются в слабоотрицательной области кислородного баланса и в дальнейшем расходятся, таким образом показывая, что при снижении кислородного баланса эмульсионной матрицы выгоднее использовать инертные сенсibilизаторы, в то время как при увеличении кислородного баланса необходимо использовать горючие сенсibilизаторы для снижения первичного образования монооксида углерода.

Результаты удельного образования оксидов азота, показанные на рисунке 9, имеют более хаотичный порядок. Однако тут так же прослеживается некоторая закономерность, при первом приближении схожая с функцией, имеющей ярко выраженный минимум и данными для АСДТ, рассмотренными в первой главе. Следует отметить, что для разных типов сенсibilизаторов наблюдается общий минимум функций образования оксидов азота, это заметно по рисунку, где две точки перекрывают друг друга, приблизительно находящийся в области кислородного баланса -3, что необходимо уточнить дальнейшими исследованиями. Точки, в которых в качестве сенсibilизатора использовалась полимерная микросфера Exrapcel стабильно находятся ниже точек, где использован инертный сенсibilизатор. Таким образом выражается влияние природы сенсibilизатора на образование оксидов азота. Это явление предположительно можно связать с увеличением топливной части в общей системе итогового ЭВВ а так же с изменением процесса протекания детонационных процессов в сторону их более полного протекания.

Совокупный эффект варьирования кислородного баланса и используемого сенсibilизатора на газовую вредность показан на рисунке 10.

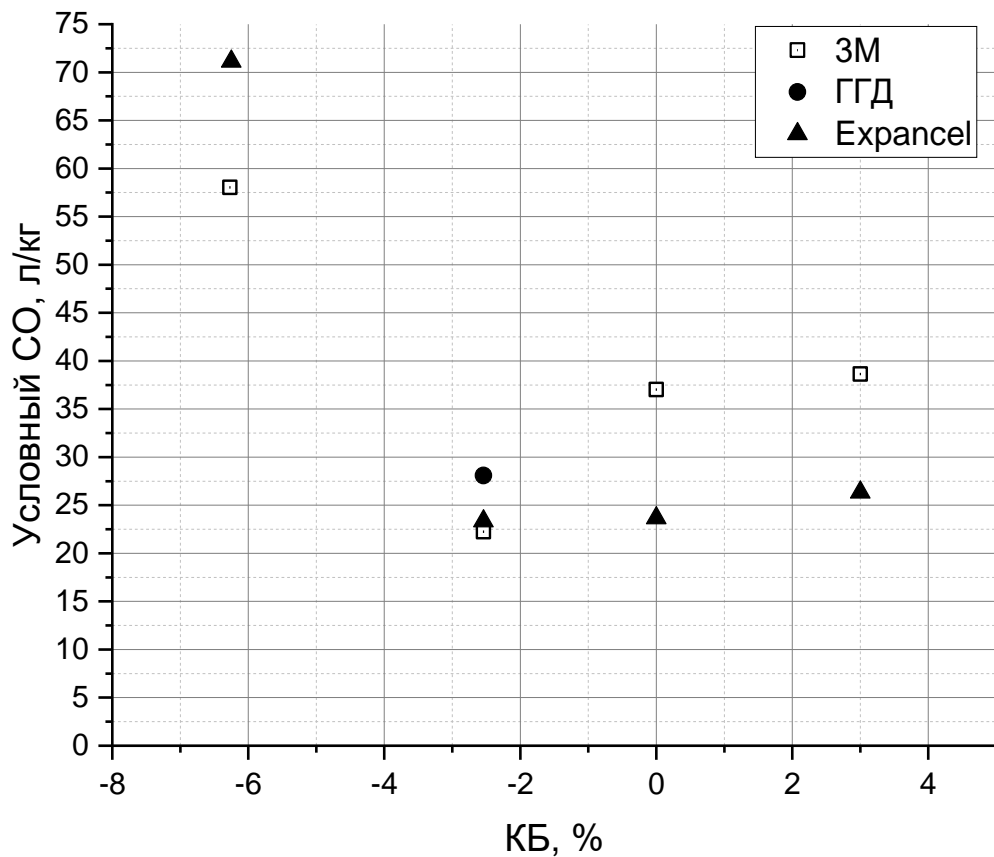


Рисунок 10 – Зависимость газовой вредности от сенсibilизатора и кислородного баланса

На рисунке явно видно, что практически полностью воспроизводится характер данных, полученных при изучении образования монооксида углерода. Точно также заметно существование зоны минимума газовой вредности, в котором влияние сенсibilизатора практически отсутствует. Показано преимущество использования горючего сенсibilизатора в зоне «справа» от минимума, в то время как в зоне «слева» от минимума в координатах кислородного баланса исходной эмульсионной матрицы снижение газовой вредности уже добивается использованием силикатной микросферы.

Таким образом явно показано влияние сенсibilизатора и соотношения топливной фазы к раствору окислителя в рамках уставок типовой рецептуры, указанной в таблице 9, на газовую вредность. Отличие получаемых значений при использовании одного и того же сенсibilизатора может достигать до 3-х раз, а при

изменении сенсibilизатора с сохранением рецептуры эмульсионной матрицы от 5 % до 156 %, что явно наводит на мысли о необходимости или более строгого соответствия указываемым в технических условиях рецептурам или об указании в технической документации не конкретного значения газовой вредности для состава, а об их диапазоне, соответствующим крайним значениям рецептурных уставок.

Об этом же свидетельствуют данные показанные на рисунке 11, где кислородный баланс ранее описанных составов скорректирован с учетом вклада горючего сенсibilизатора. Таким образом подтверждается необходимость учета влияния сенсibilизатора на характеристику кислородного баланса готового изделия и существование области минимума газовой вредности, которая также прослеживается из характера распределения значений точек газовой вредности.

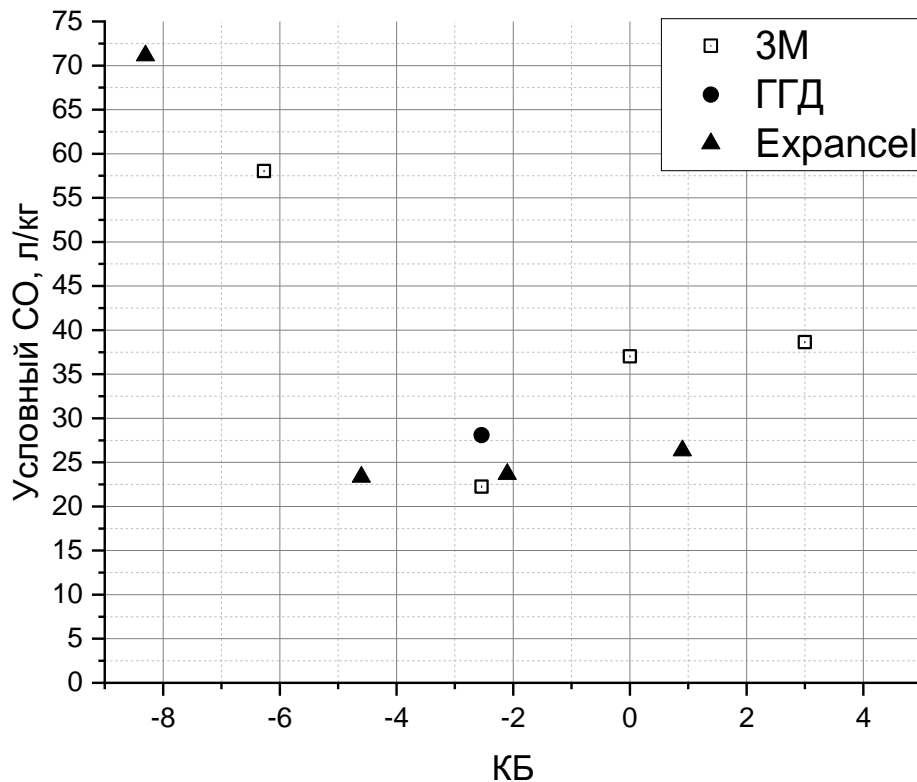


Рисунок 11 – Зависимость газовой вредности от сенсibilизатора и кислородного баланса с учетом вклада сенсibilизатора

Неоднозначный результат получился при использовании химической сенсibilизации заряда раствором нитрита натрия. В этом случае прирост удельного образования токсичных газов при пересчете в условный СО составил около 20% даже в точке предполагаемого минимума газовой вредности. Вероятно, это обуславливается сменой режима прохождения детонационного процесса в следствии менее равномерного расположения «горячих точек» вместе с увеличением их размера, и как следствие увеличения критического влияния детонации. Подробнее вопрос влияния сенсibilизатора на детонационные характеристики обсуждается в главе 4.

В составе эмульсионной матрицы всех составов ЭНА количество эмульгатора не изменялось, кислородный баланс варьировался путем изменения количества масла в масляной фазе. Сами по себе эмульгаторы представляют различное соотношение полимерного поверхностно активного вещества (ПАВ), мономерного ПАВ и разбавителя. Согласно проведенным расчетам, смена соотношения этих компонентов не сильно влияют (порядка 0.1 %) на кислородный баланс итоговой эмульсионной матрицы. Таким образом нельзя утверждать, что изменение удельного образования токсичных продуктов взрыва основывается только на изменении состава топливного компонента.

Вероятно, это может быть связано с силой образуемой смеси ПАВ, которая изменяет микроструктуру эмульсионной матрицы, увеличивая площадь поверхности контакта в системе «окислитель-горючее» за счет увеличения степени диспергирования и/или изменения поведения глобул эмульсии при прохождении через них ударной волны в процессе детонации. Предположение о изменении поведения эмульсии при прохождении через нее ударной волны косвенно подтверждается работой Сильвестрова В.В. [80] в которой рассматривается механизм вторичного диспергирования и его обоснование через измерение температуры ударно сжатой эмульсионной матрицы и появления за фронтом ударной волны неравномерного температурного поля, а так же через выполнение расчетов в программном комплексе ЭГИДА 2-D [80]. Иллюстрация предложенной

модели процесса разрушения эмульсии и перемешивания компонентов показана на рисунке 12.

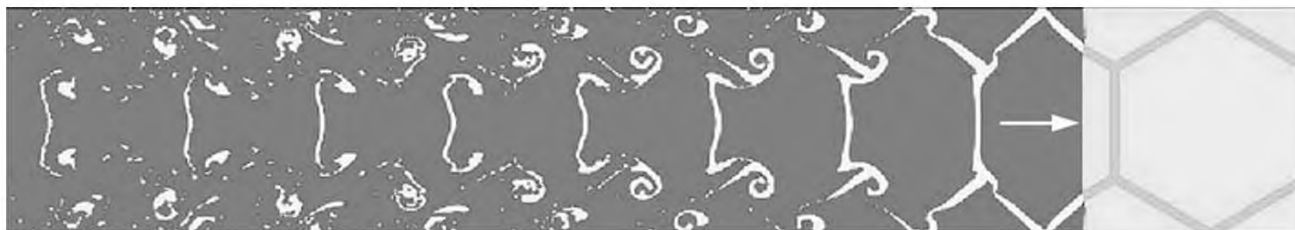


Рисунок 12 – Гидродинамическая картина разрушения эмульсии за фронтом ударной волны согласно [80]

Направление ударной волны показано стрелкой, давление на фронте 20 ГПа, глобула раствора окислителя показана шестиугольником, сам окислитель до фронта ударной волны указан светло-серым, после фронта темным. Материал топливной фазы до ударной волны указан темно серым, после – белым. Согласно проведенным авторами расчетам за фронтом ударной волны происходит разрушение структуры эмульсии и перемешивание фаз, что приводит к увеличению площади контакта с последующим разогревом и экзотермической реакцией между компонентами. Описанная модель является сильно упрощенной, описывает только возможный механизм образования горячих точек и не дает удовлетворительного описания наблюдаемого явления, поскольку никак не учитывает возможное, и наблюдаемое на состав ПВ, влияние ПАВ.

Более перспективное описание наблюдаемого явления можно вывести из работ [81 – 84] в которых описываются реологические свойства высококонцентрированных эмульсий. В этих работах описывается влияние давления на структуру полидисперсных (содержащих глобулы разного размера и сохраняющие за счет этого сферическую форму в условиях плотной упаковки глобул) эмульсий. В результате оказываемого давления на эмульсии происходит сдвиговая деформация крупных полидисперсных глобул, в следствие чего они из сферической формы приобретают эллипсоидальную форму и вследствие растяжения капель и последующей перетяжки происходит их распад на менее крупные капли, что так же приводит к увеличению степени диспергирования и

увеличению площади контакта фаз. Иллюстрация сдвиговой деформации показана на рисунке 13.

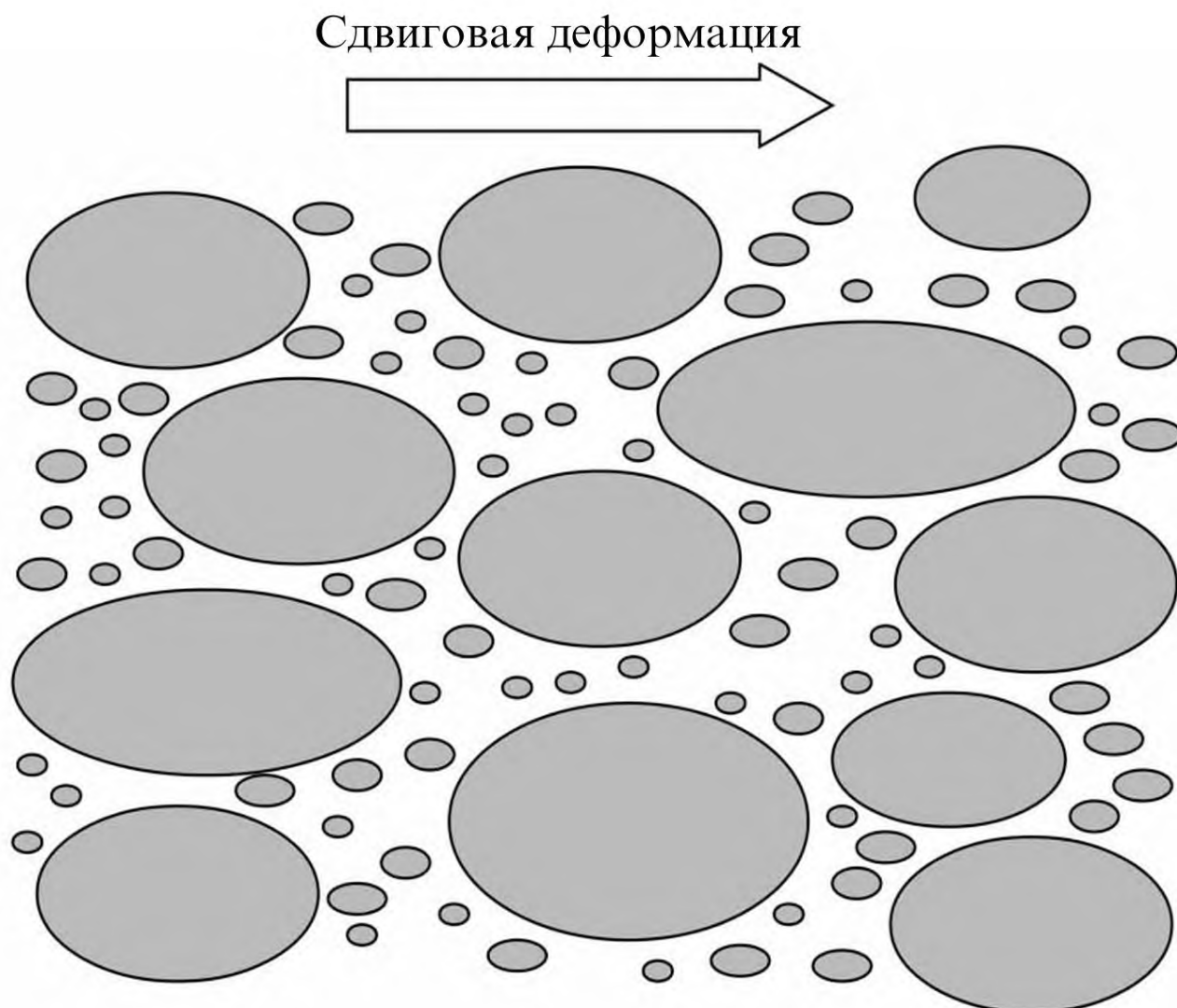


Рисунок 13 – Схематическое изображение сдвиговой деформации эмульсии [81]

Данное явление наблюдается экспериментально при перекачивании эмульсионной матрицы или при воздействии на нее поршнем после достижения некоторой критической скорости потока. Сдвиговая деформация так же не может дать полного описания наблюдаемого явления, поскольку в условиях детонации заряда не происходит движения массы ЭВВ. В момент прохождения ударной волны происходит сжатие всей массы с изменением структуры в сторону уплотнения упаковки глобул, где они, гипотетическим, могут переходить из сферической формы в шестиугольную и полиэдрическую под воздействием давления. Само по себе явление сжатия эмульсионной матрицы с уплотнением микроструктуры

описано в ряде работ [85 – 89] и экспериментально подтверждено. Гипотетически, сдвиговая деформация возможна в зоне релаксации после ударной волны, где вектор сдвига будет противоположен вектору ударной волны и возможно образование условий для вторичного диспергирования параллельно разогреву всей массы с образованием горячих точек.

Учитывая, что скорость разогрева веществ в процессе сжатия ударной волной и начало экзотермических реакций составляет порядка 10^{-6} секунды, то вероятнее всего вторичное диспергирование в следствие сдвиговой деформации не успевает произойти до начала химических реакций, и увеличение площади поверхности контакта фаз происходит только за счет ударного сжатия эмульсионной матрицы. Это предположение основывается на модели Принсена [90, 91], где описывается увеличение площади поверхности при сжатии капель высококонцентрированных эмульсий приложением внешнего давления и согласуется с представлениями, указанными в работах [16, 92-99].

Таким образом можно предположить, что полнота детонационного превращения ЭВВ будет так же зависеть от способности эмульсионной матрицы сжиматься при приложении давления. При этом, судя по наблюдаемым значениям газовой вредности, одним из инструментов влияния на эту способность является правильного ПАВ. Предполагаемая схематическая иллюстрация сжатия эмульсионной матрицы при прохождении ударной волны показана на рисунке 14. Если принять размер глобул до сжатия за 5 мкм а после сжатия за 1 мкм, то в момент прохождения ударной волны и разогреве общей массы эмульсионной матрицы происходит увеличение площади прохождения химических реакций (площадь поверхности контакта окислителя с горючим) в 5 раз. Что будет прямо влиять на энергетическую эффективность проходящих процессов, и как следствие, на детонационные характеристики и газовую вредность ЭВВ.

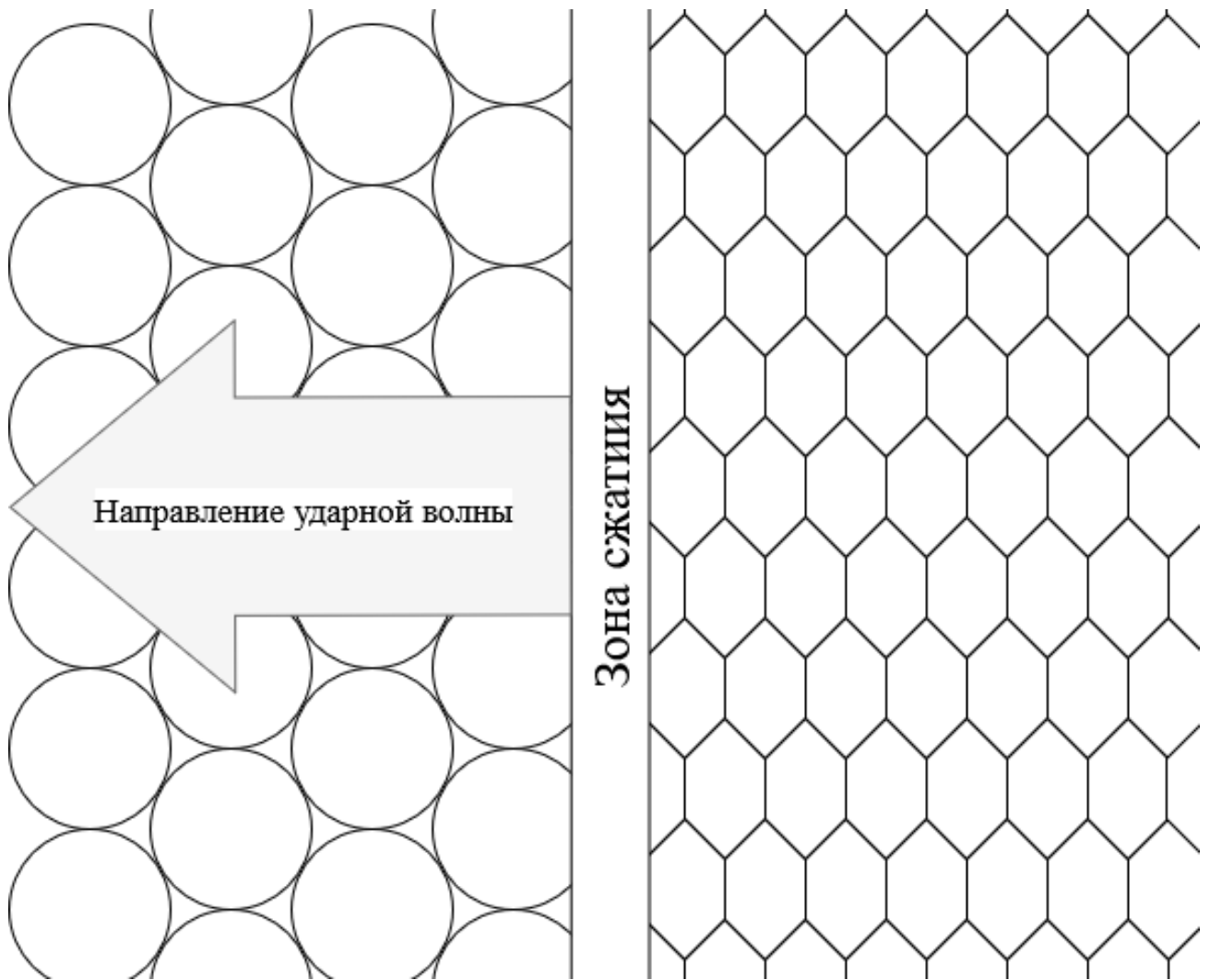


Рисунок 14 – Предполагаемая схема сжатия эмульсионной матрицы при прохождении ударной волны

Таким образом степень развития поверхности контакта топливной фазы с раствором окислителя может являться функцией, зависящей от силы используемых ПАВ, которые могут образовывать изначально развитую микроструктуру, которая при приложении давления дополнительно сжимается и в дальнейшем распадается на более мелкие капли. Проверить эту гипотезу возможно путем проведения опытов по замеру детонационных характеристик составов, в которых достигается одинаковая дисперсность эмульсионной матрицы, но при этом используются разные по силе ПАВ. При этом силу ПАВ можно оценивать через параметр водостойчивости эмульсионной матрицы как функции стабильности эмульсии при контакте с водой, что описано в работе [100].

Другое предположение основывается на идее, что изменением количества топливной фазы в системе задается толщина дисперсионной среды, находящейся в контакте с глобулами раствора окислителя. Таким образом возможно достижение не только поверхности высокой степени развитости, в которой будут напрямую происходить реакции окислителя с горючим, но и соблюдаться их пропорции для наиболее полного прохождения этих химических реакций. Таким образом становится логичным смещение стехиометрического соотношения окислителя и горючего внутри гетерогенной эмульсионной системы, по сравнению с расчетным брутто соотношением, в слабоотрицательную область кислородного баланса. Где вероятно возможно образование предполагаемой структуры. Это предположение, являясь самостоятельным, не отменяет предыдущего рассуждения о восприимчивости эмульсионной матрицы к сжатию ударной волной, а скорее дополняет его.

В пользу этих же предположений можно отнести тот факт, что при изменении сенсбилизатора не происходит существенного изменения газовой вредности в области обнаруженного минимума. Хотя при замене силикатной микросферы 3M™ на полимерную Expancel 461 DET 40d25 изменение поверхности контакта в среднем увеличивается в 1.56 раз. Замена явно отражается на детонационных характеристиках, что будет показано в главе 4, но слабо отражается на характеристике газовой вредности, таким образом подводя к выводу, что в первую очередь состав продуктов взрыва в рассматриваемой области кислородного баланса задается именно структурой образуемой гетерогенной системы, которая достигает наибольшей энергоэффективности, через соотношение компонентов и используемые ПАВ.

Отмечается, что использованными эмульгаторами марки LNS производства АО «НИТРО СИБИРЬ» обеспечивается высокая степень диспергирования эмульсионной матрицы, которая подтверждается микрофотографиями с камеры микроскопа представленными на рисунках 15.

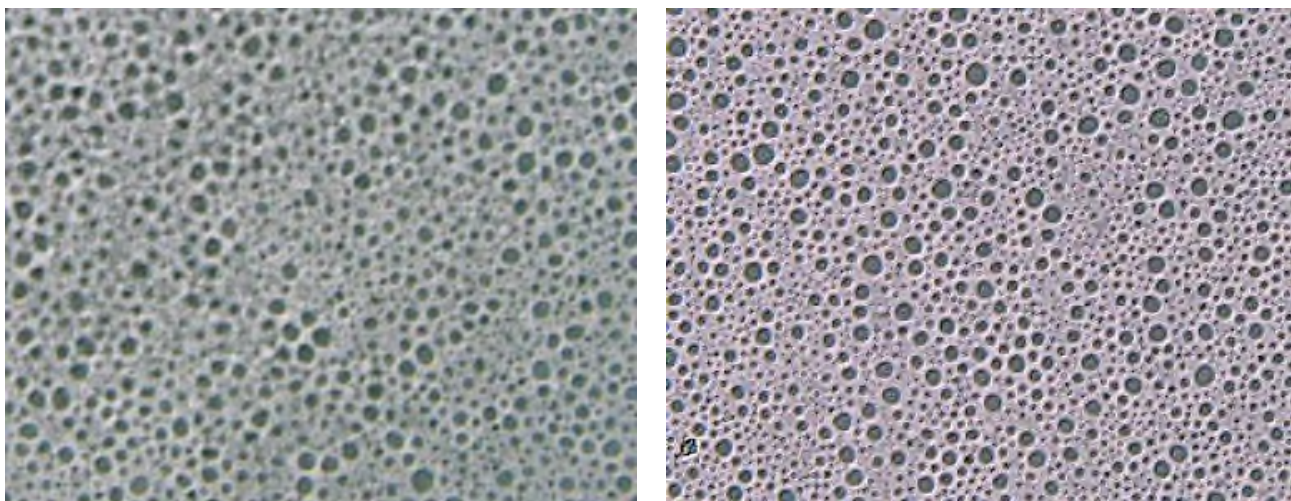


Рисунок 15 – Иллюстрация степени диспергирования эмульсионных матриц с эмульгаторами марки LNS

Что свидетельствует о том, что эмульсионные матрицы, являющиеся основой ЭВВ, имеют практически идентичную микроструктуру.

3.3 Выводы по главе 3

Разработанный стенд для анализа продуктов взрыва зарядов малого диаметра на основе манометрической бомбы Бихеля в паре с абсорбционным газовым хроматографом и хемилюминесцентным газоанализатором позволяет проводить достоверный анализ продуктов взрыва [73-78]. Что показано сериями опытов на модельных эмульсионных составах, моделирующих реальные ЭВВ для подземного заряжания, характеризующиеся низким содержанием воды в составе. А также серией состава ЭНА-1, содержащим 16 % воды, что соответствует ЭВВ, заряжаемым в скважины.

Выбранные методы контроля состава продуктов взрыва перспективно использовать для оптимизации рецептуры высокоэнергетических взрывчатых эмульсий с целью улучшения экологичности используемых составов.

Обнаружено влияние соотношения топливной фазы к раствору окислителя в эмульсионной матрице, выраженное кислородным балансом. Показано существование области минимума газовой вредности, находящейся в слабоотрицательной области кислородного баланса. Дано предположение касательно обоснования наблюдаемого явления через особенности гетерогенной

структуры эмульсионной матрицы и ее возможных изменениях от воздействия ударной волны.

Показано влияние сенсibilизатора на газовую вредность. Установлено, что итоговое влияние сенсibilизатора на газовую вредность зависит от рецептуры эмульсионной матрицы. Полимерный и горючий сенсibilизатор снижает газовую вредность в случае составов с слабо положительным и нулевым кислородным балансом, но резко ухудшает при слабоотрицательном кислородном балансе.

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭМУЛЬСИОННОЙ МАТРИЦЫ И СЕНСИБИЛИЗАЦИИ НА ДЕТОНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЭВВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ МЕТОДОМ

В этой главе рассматривается возможность применения электромагнитного метода исследования детонационных характеристик ПЭВВ, которые представлены уже показанными ранее модельными составами ЭНА. Информация об использованных составах ЭНА представлена в таблице 16.

Таблица 16 – Характеристика использованных зарядов

Модельное вещество		КБ	Содержание сенсibilизатора, масс % (сверх 100 %)	Плотность, г/см ³
Наименование	Сенсibilизатор			
ЭНА «-2»	Expancel	-2,54	1,0	≈ 1
	3М TM		5,0	
	ГГД		1,0	
ЭНА «+3»	3М TM	3,00	5,0	
ЭНА «0»		0		
ЭНА «-6»		-6,25		

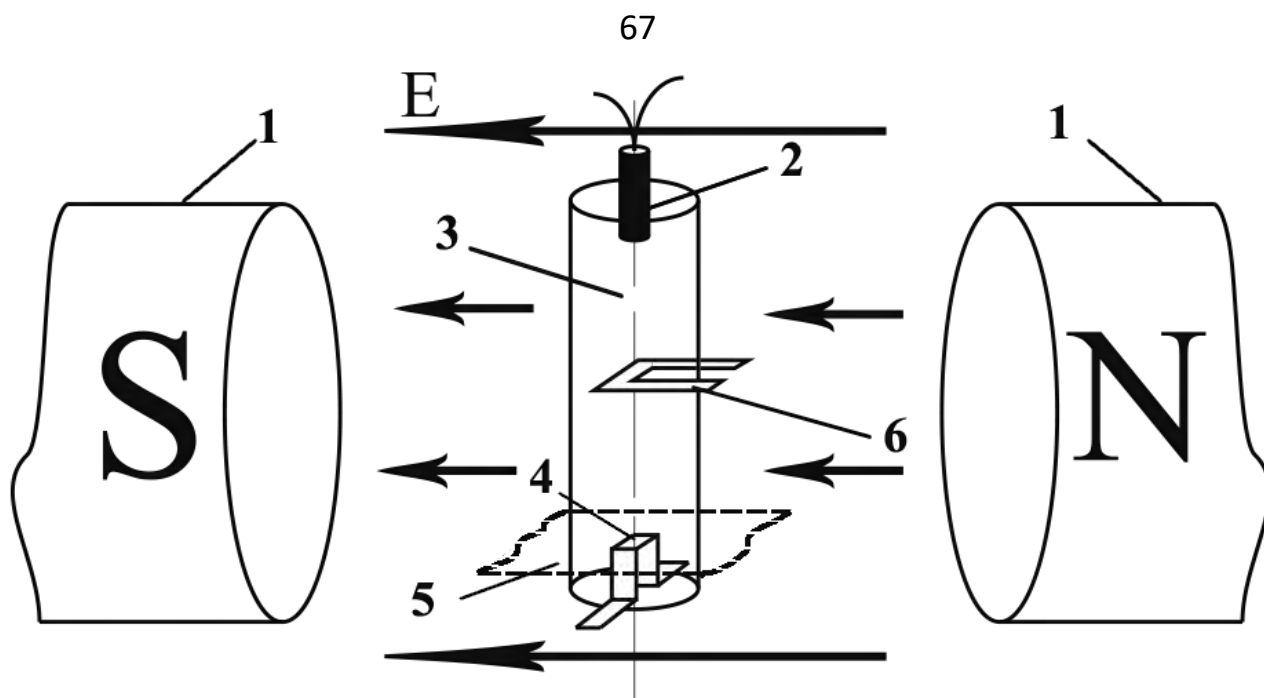
Составы ЭНА полностью повторяли изученные ранее. Сенсibilизация ЭНА «-2» проводилась по трем различным схемам. Полимерными микросферами Expancel 461 DET 40d25, содержащими в себе горючий наполнитель и имеющими средний размер частиц от 40 до 60 мкм; стеклянной микросферой 3М с размером частиц от 60 до 69 мкм; и путем химической сенсibilизации добавкой газогенерирующей добавки на основе нитрита натрия.

Плотность ЭНА после добавления сенсibilизаторов составляла около 1 г/см³. Измерение плотности проводилось гравиметрически путем помещения в стальной стакан с известным объемом и массой.

Характеристики заряда имели отличия от представленных в главе 3 данной работы. Это связано с особенностями электромагнитного метода, который не позволяет проводить испытания в стальной оболочке из-за риска повредить осколками оборудование и возможного смещения заряда с датчика в следствии воздействия электромагнитного поля.

Полученное ЭВВ в количестве 170 грамм помещалось в оболочку в виде пластиковой трубки с внутренним диаметром 36 мм и толщиной стенки 1,8 мм. Предварительно в стенке оболочки подготавливались два соосных отверстия диаметром 4,5 мм на расстоянии $l = 50$ мм от нижней части заряда. В эти отверстия заводился разрывной датчик из тонкой алюминиевой фольги шириной 4 мм.

Согласно алгоритму, который был предложен Хотиным В.Г. [20] и описанным также в работе [101] размещение заряда проводилось между полюсами электромагнитов, которые генерировали магнитное поле с индукцией $B = 0,21$ Тл поверх «П»-образного датчика. «П»-образный датчик фактически является листом алюминиевой фольги толщиной 0,12 мм и шириной 3 мм в форме буквы «П», которая заливалась вакуумированным парафином в цилиндрической формочке. Полученный парафиновый цилиндр приклеивался к картонной подложке основанию. Рабочая поверхность датчика на границе «ЭНА – парафин» представляла собой горизонтальную площадку, длина которой составляла $L = 5,5$ мм и располагалась перпендикулярно заряду. Разрывной датчик в последствии запаивался с «П»-образным датчиком к коаксиальному кабелю. Сигналы с датчиков передавались на осциллограф Rigol DS4024 и регистрировались в виде ЭДС (E, В). Общая схема установки заряда показана на рисунке 16.



- 1 - Полюса магнита; 2 - Инициатор; 3 - Заряд; 4 - «П»-образный датчик;
 5 - Рабочая плоскость «П»-образного датчика;
 6 - Дополнительный датчик для измерения скорости детонации (опционально).

Рисунок 16 – Схема установки заряда [101]

Инициатор представлял собой пенталит массой 10 г и каплю азиды свинца массой 0,5 г. Инициатор был выполнен в форме «линзы» для выравнивания фронта детонационной волны [101, 102].

Согласно исследованиям Хотина В. Г. [20] исследование массовой скорости продуктов взрыва производится во время деформации датчика детонационной волной и определяется характером этой деформации. Исходя из этого для расчёта массовой скорости (u , м/с) будут действительны следующие выражения [21]:

$$U = \frac{E}{B \cdot L} \quad (26)$$

где E – ЭДС, В; B – магнитная индукция, Тл; U – скорость движения проводника, м/с; L – длина проводника, м.

$$u = 164,58 + 1,32 \cdot U - 3,85 \cdot 10^{-4} \cdot U^2 + 5,49 \cdot 10^{-8} \cdot U^3 \quad (27)$$

где u – массовая скорость продуктов взрыва, м/с; U – скорость движения проводника, м/с.

По полученным значениям строились графики зависимости скорости движения продуктов взрыва (u) от скорости перемещения границы раздела (U).

Скорость детонации (D , м/с) определялась исходя из разницы во времени откликов (t , с) разрывного и «П»-образного датчика по выражению (28):

$$D = \frac{l}{t} \quad (28)$$

где D – скорость детонации, м/с; l – расстояние между датчиками, м; t – время между сигналами датчиков, с.

Максимальное давление взрыва ($P_{\text{макс.}}$, ГПа) рассчитывалось согласно законам сохранения исходя из плотности состава ВВ и полученных значений D и u .

4.1 Обсуждение результатов

Всего было проведено три серии испытаний для каждого состава. Во всех случаях наблюдалась полная детонация зарядов. Типовая осциллограмма записи ЭДС во времени представлена на рисунке 17.

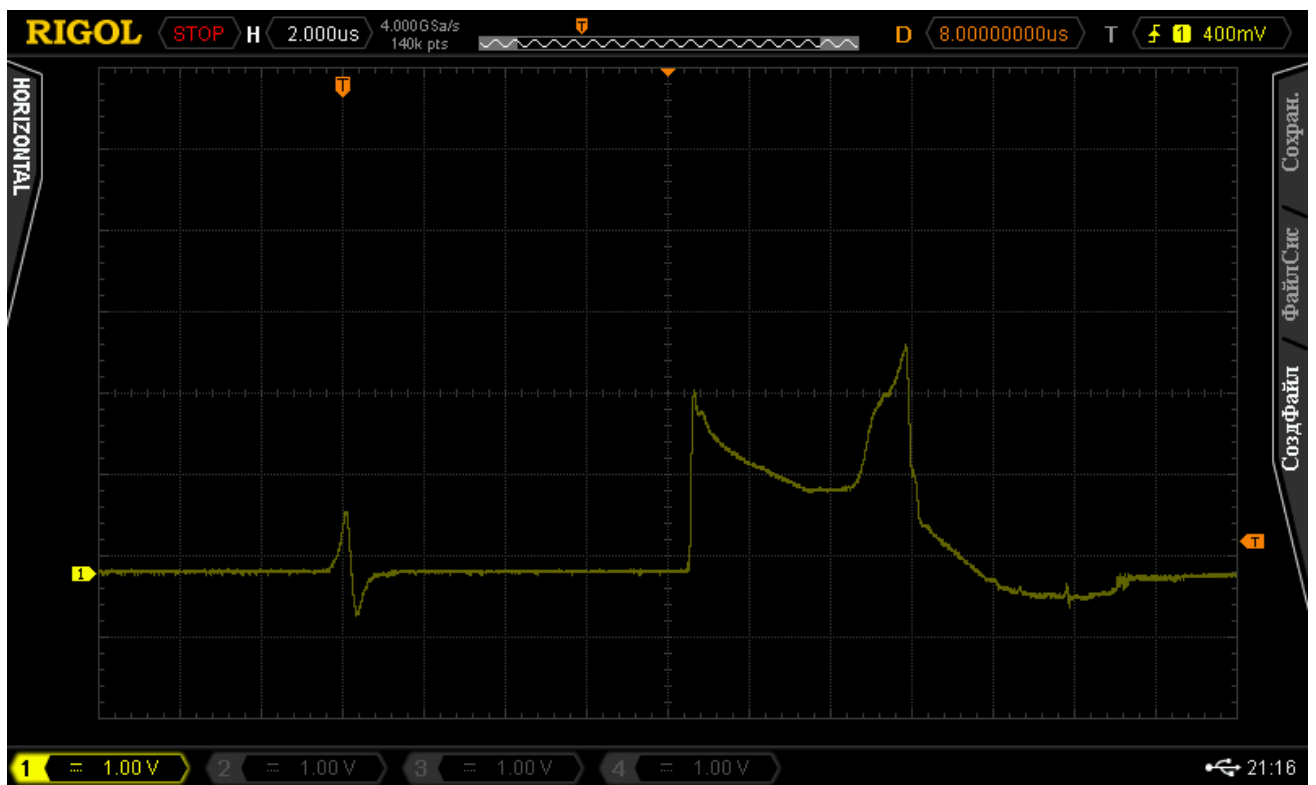


Рисунок 17 – Типовая осциллограмма записи ЭДС электромагнитным методом

Первый пик соответствует сигналу рвущегося датчика, второй пик – сигнал «П»-образного датчика. Обработка полученных сигналов с осциллографа по

формулам (26) – (28), их последующее усреднение позволили получить следующие значения для исследуемых составов представленные в таблице 17.

Таблица 17 – Полученные детонационные характеристики составов ЭНА

Состав	Сенсибилизатор	D , км/с	$P_{\text{макс.}}$, ГПа	$u_{\text{макс.}}$, км/с
ЭНА «-2»	Expancel	$5,76 \pm 0,28$	9,87	1,55
	3M™	$5,21 \pm 0,08$	7,33	1,38
	ГГД	$3,70 \pm 0,21$	3,31	0,84
ЭНА «+3»	3M™	$4,56 \pm 0,12$	5,91	1,23
ЭНА «0»		$4,62 \pm 0,08$	6,48	1,40
ЭНА «-6»		$5,13 \pm 0,10$	6,86	1,27

Полученные значения скорости детонации, представленные в таблице 17, указывают на достоверность получаемых данных, поскольку полигонные и лабораторные исследования аналогичных оболочных ПЭВВ имеют схожие показатели скорости детонации 5 – 6 км/с при таком же диаметре заряда.

На рисунках 18 - 23 показаны усредненные графики давления массовой скорости продуктов взрыва составов ЭНА «-2» с различными сенсибилизаторами [101, 102].

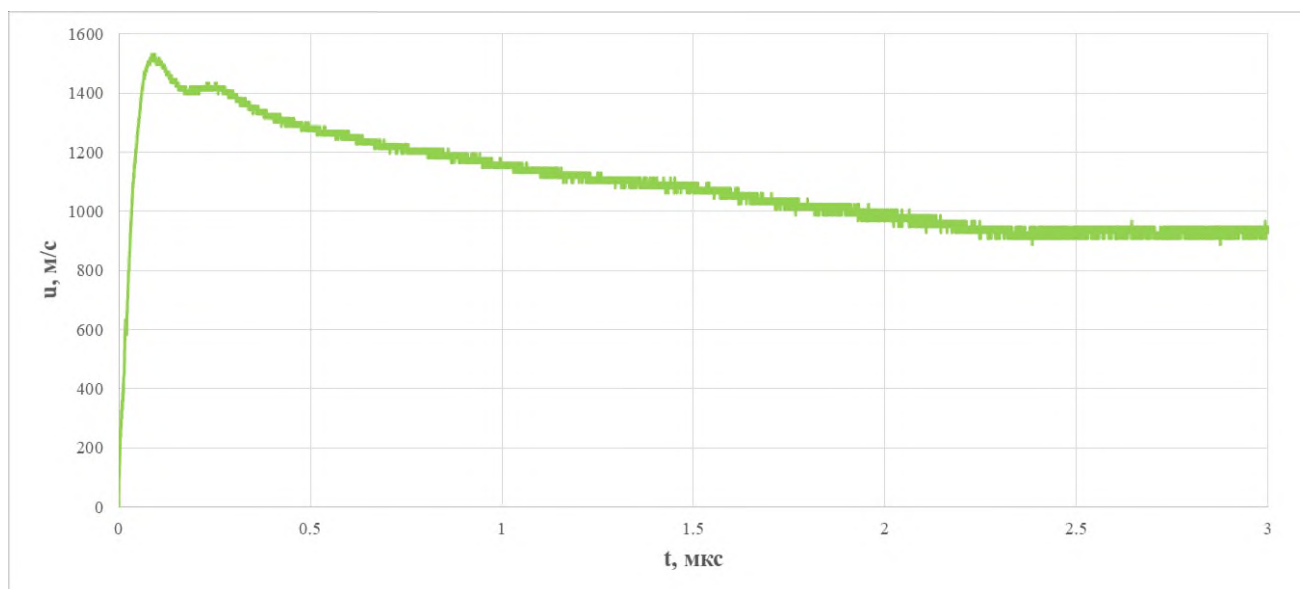


Рисунок 18 – Профиль массовой скорости продуктов взрыва ЭНА «-2» с микросферой Expancel

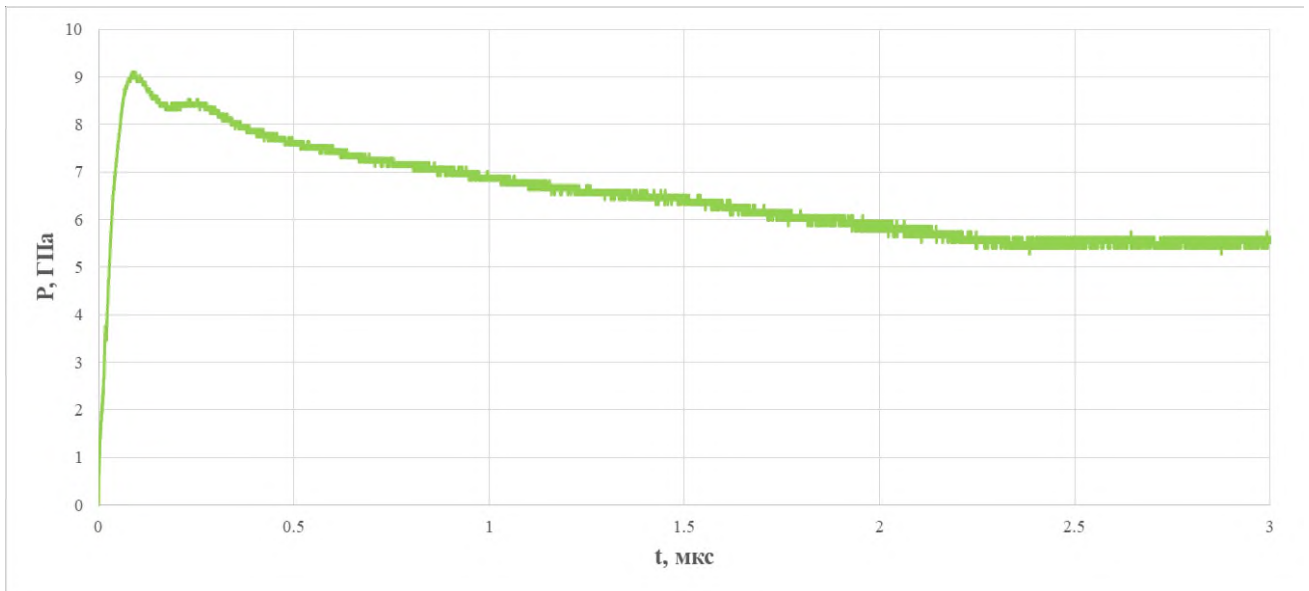


Рисунок 19 – Профиль давления взрыва ЭНА «-2» с микросферой Expancel

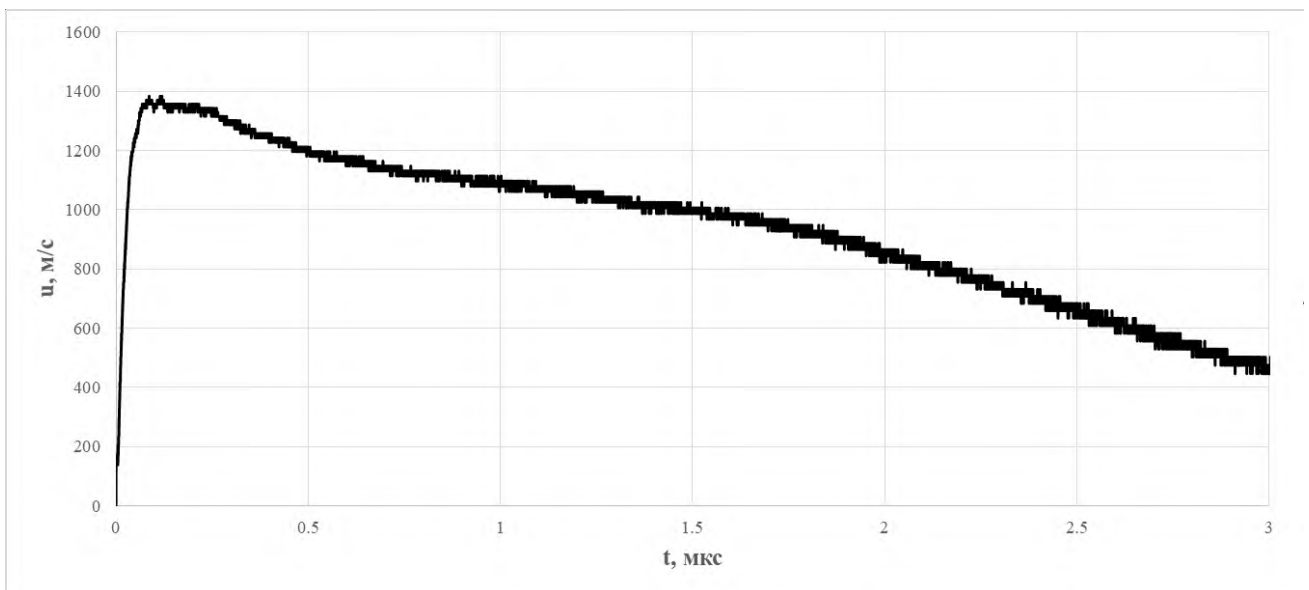


Рисунок 20 – Профиль массовой скорости продуктов взрыва ЭНА «-2» с микросферой 3M™

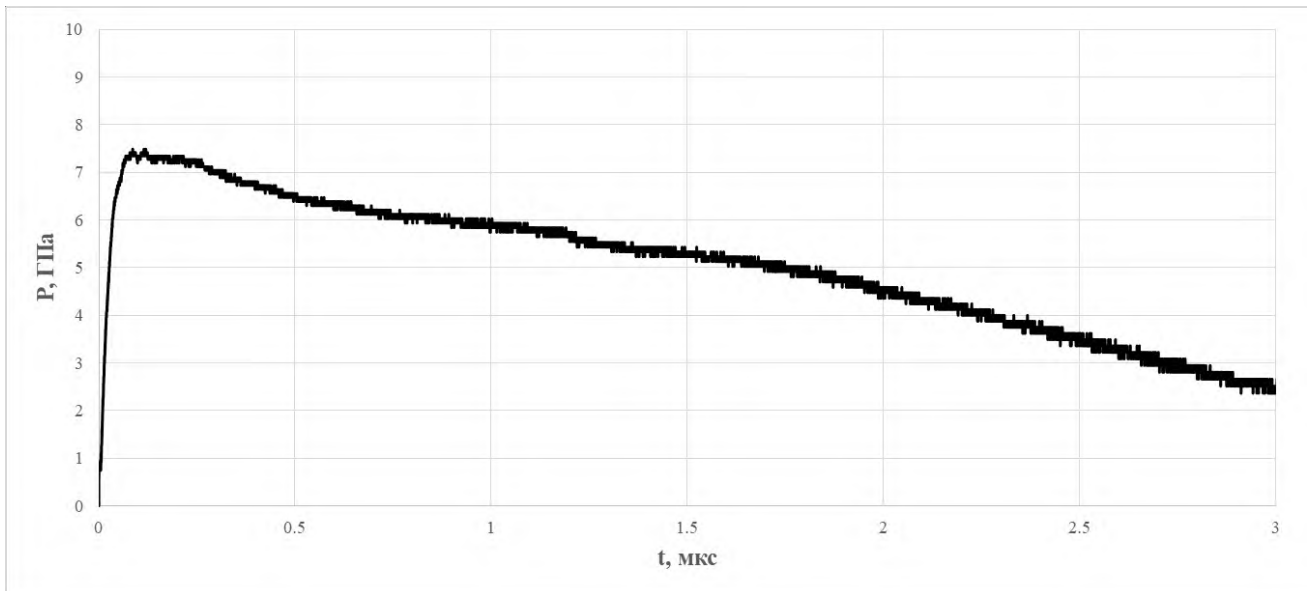


Рисунок 21 – Профиль давления взрыва ЭНА «-2» с микросферой 3М™

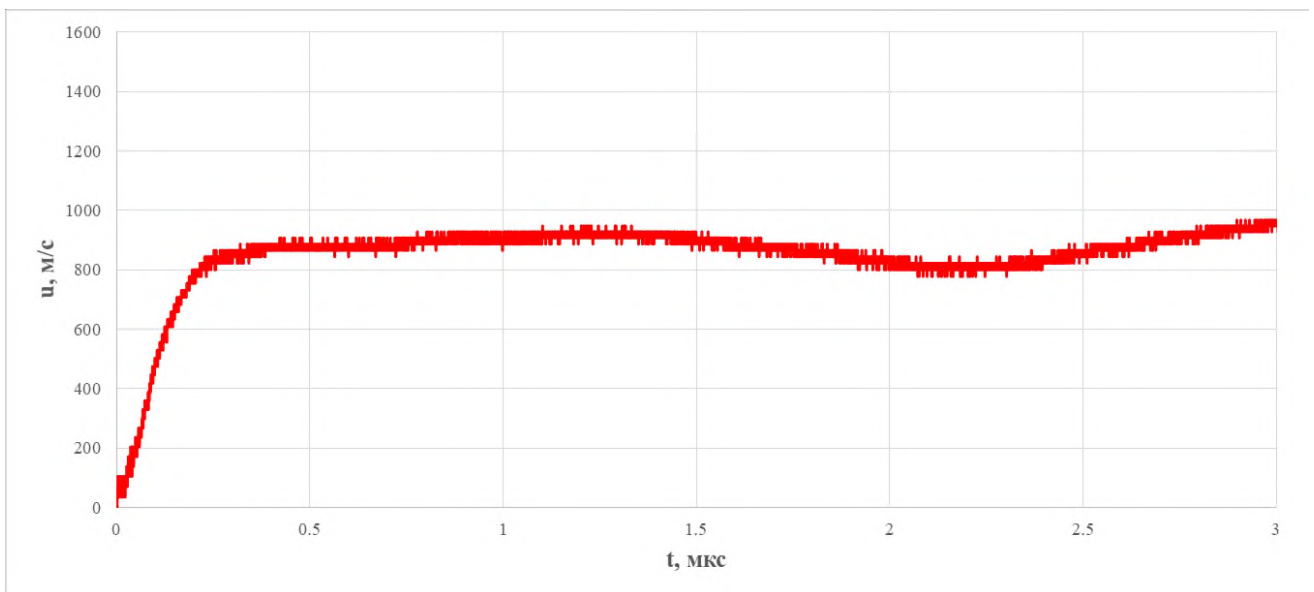


Рисунок 22 – Профиль массовой скорости продуктов взрыва ЭНА «-2»
с газогенерирующей добавкой

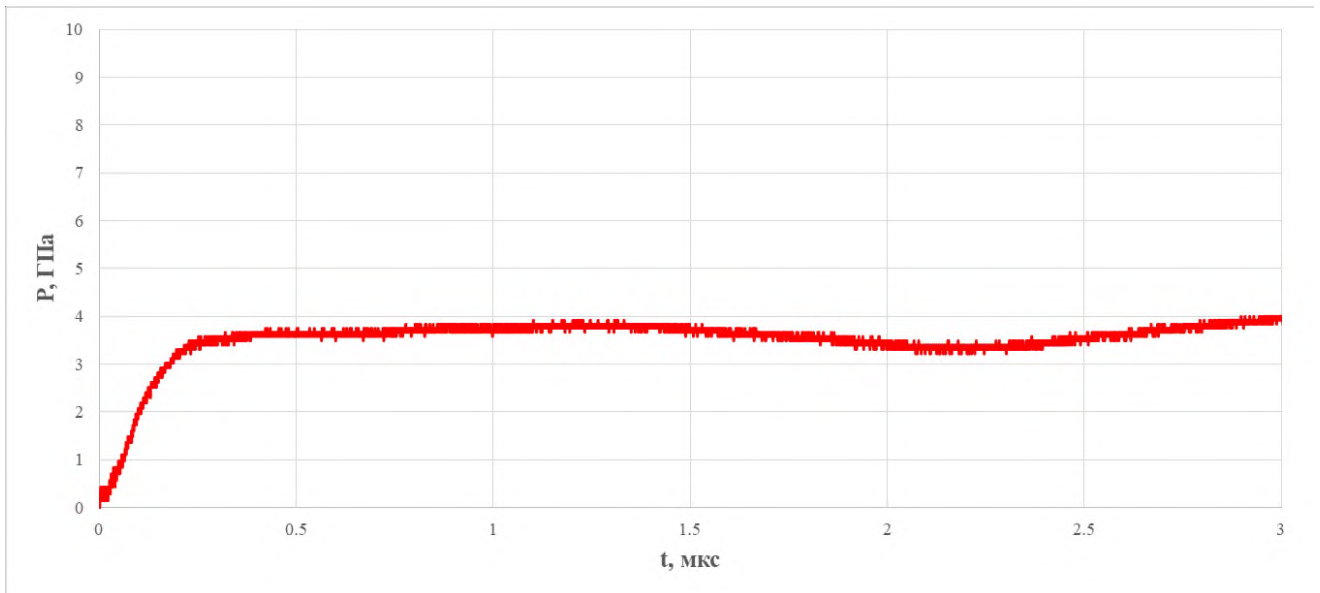


Рисунок 23 – Профиль давления взрыва ЭНА «-2» с газогенерирующей добавкой

На рисунках 24 и 25 показано сравнение усредненных профилей массовой скорости продуктов и давления взрыва исследуемых составов ЭНА «-2».

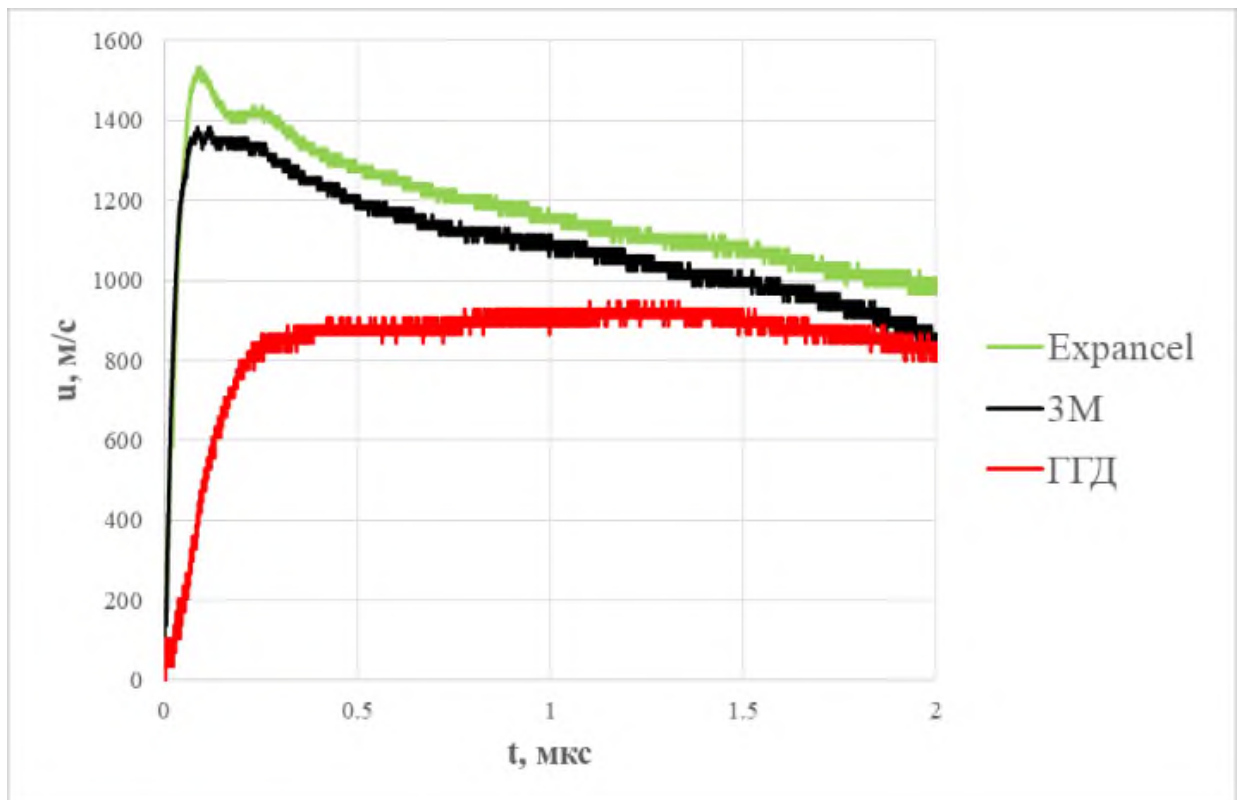


Рисунок 24 – Сравнение усредненных профилей массовой скорости продуктов взрыва ЭНА «-2»

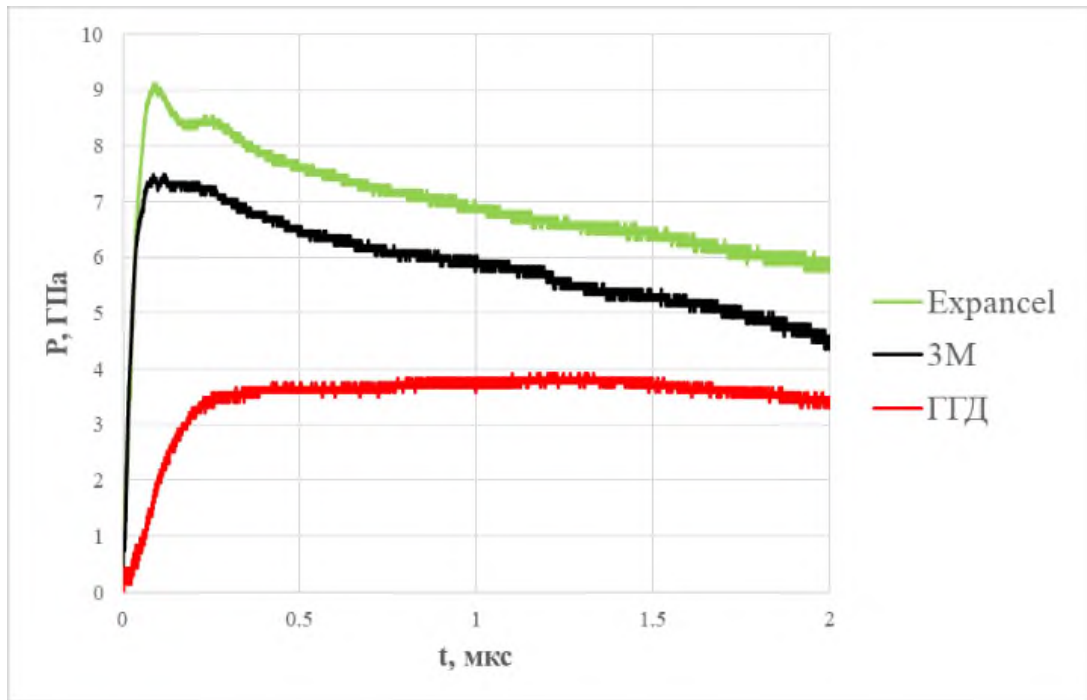


Рисунок 25 – Сравнение усредненных профилей давления взрыва ЭНА «-2»

Для нормализации полученных детонационных профилей была произведена дополнительная их обработка в программе OriginPro по алгоритму быстрого преобразования Фурье (применен алгоритм Кули-Тьюки для быстрого дискретного преобразования Фурье).

Нормализованные кривые показаны на рисунках 26 и 27.

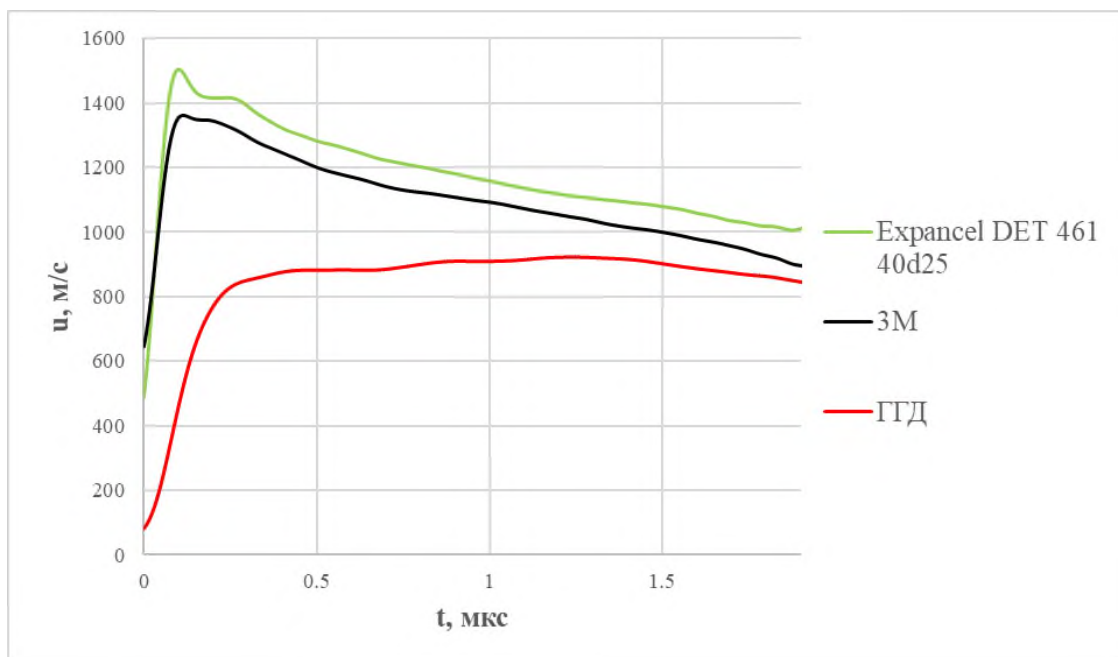


Рисунок 26 – Сравнение нормализованных профилей массовой скорости продуктов взрыва ЭНА «-2»

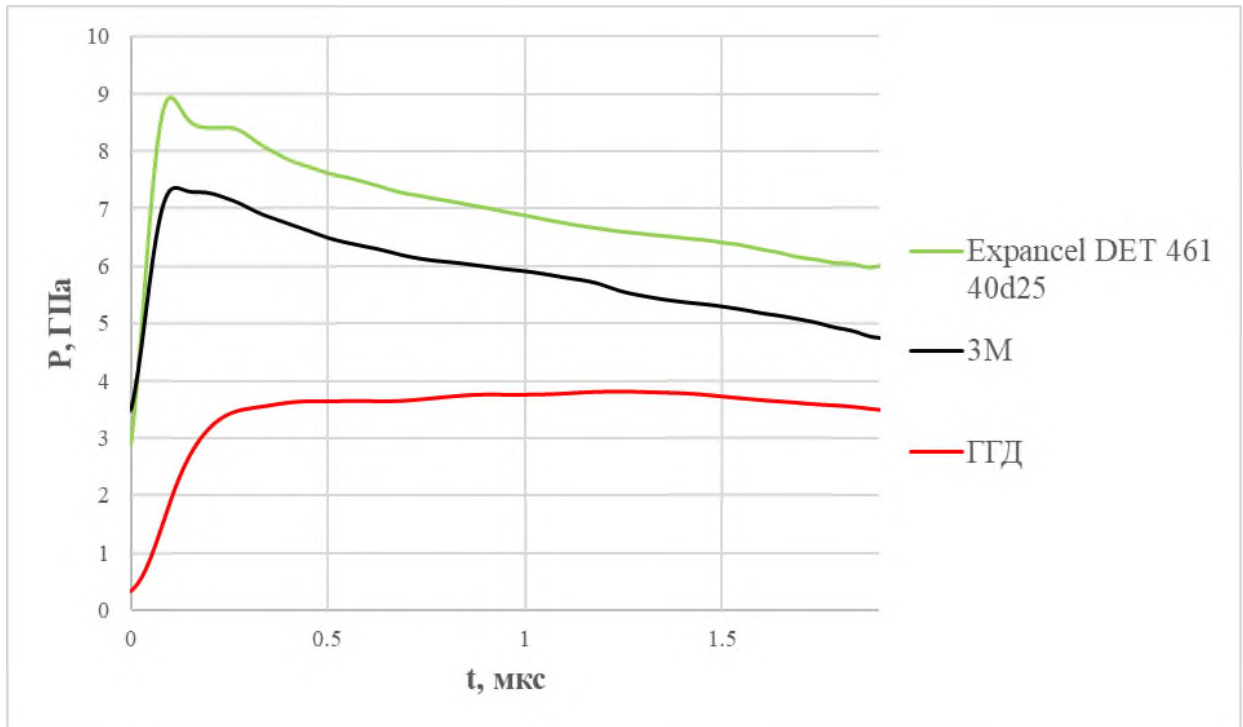


Рисунок 27 – Сравнение нормализованных профилей давления взрыва ЭНА «-2»

Анализ рисунков показывает, что выбор сенсibilизатора оказывает значительное влияние на детонационные характеристики конечного заряда, что подтверждается исследованиями другими методами на схожих водоэмульсионных составах другими методами [103 – 107]. Видно, что в случае состава ЭНА сенсibilизированного полимерными микросферами Expancel прослеживается явная зона химпика с плоскостью Чепмена-Жуге в районе 0,175 мкс. Значения массовой скорости и давления взрыва в точке Чепмена-Жуге составляют 1357,2 м/с и 8,3 ГПа соответственно. Такой результат можно обуславливать тем, что полимерная оболочка микросферы устойчива к сжатию и, соответственно, меньше подвержена разрушению в процессе технологических операций, а содержащиеся внутри горючие газы одновременно являются «горячими точками» и дополнительным источником топлива в системе, что повышает энергию взрыва.

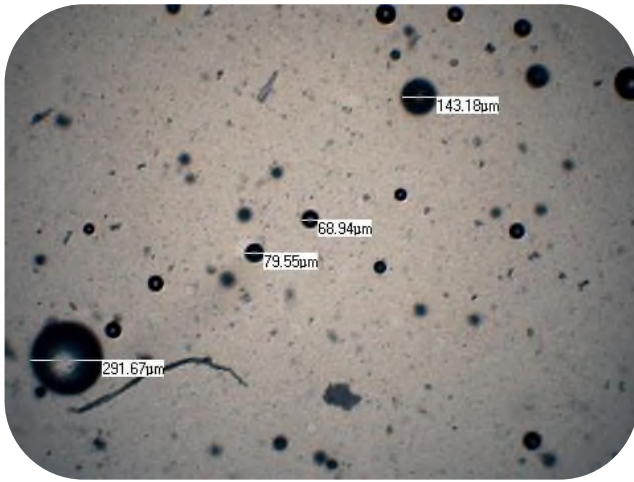
При анализе результатов стоит обратить внимание на некоторый вторичный рост массовой скорости и давления в районе 0,2-0,35 мкс. Учитывая исследования температур горячих точек [80], формируемых при использовании микросфер, имеющих схожую структуру, подобное явление может являться следствием

вторичного роста температуры и интенсификации вторичных реакций, приводящих к некоторому повышению массовой скорости и давления.

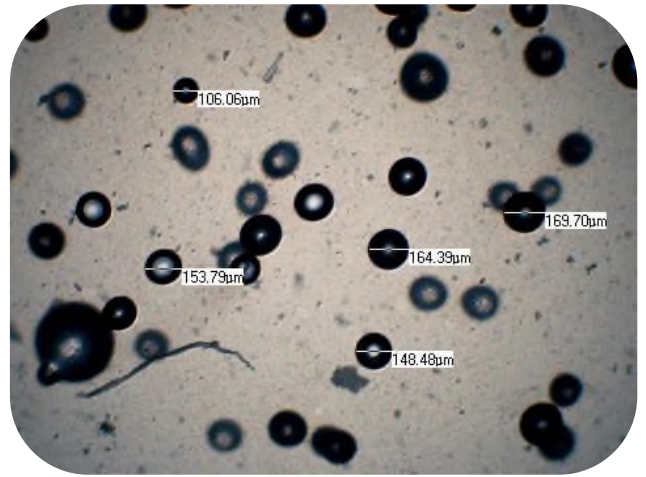
Для состава ЭНА «-2» сенсibilизированного микросферами 3M™ трудно выделить зону химпика и обнаружить предполагаемую плоскость Чепмена-Жуге, но характер поведения кривой переднего фронта осциллограммы схож с составом сенсibilизированным полимерной микросферой, что указывает на устойчивую детонацию. Некоторое снижение детонационных характеристик связано с тем, что стеклянная микросфера имеет свойство разрушаться в процессе технологических операций из-за механического воздействия, таким образом снижается количество «горячих точек». Также оболочка стеклянной микросферы требует некоторых затрат энергии взрыва на ее слом и разогрев, то есть является для системы «балластом».

Характер кривой массовой скорости и давления для состава ЭНА сенсibilизированного химическим способом существенно отличается от остальных. Имеет место длительное время завала переднего фронта осциллограммы. Полученные значения детонационных характеристик так же существенно отличаются. Это свидетельствует о неустойчивом характере детонационного процесса. Для проверки влияния критической плотности были проведены дополнительные серии экспериментов при плотности газифицированного состава 0.9 г/см^3 и 0.8 г/см^3 . Характер поведения кривой массовой скорости, давления взрыва, а также детонационные характеристики не изменились, что свидетельствует о близости критического диаметра заряда при используемой схеме сенсibilизации. Такой результат можно связать с тем, что добиться равномерного распределения и малого размера пузырьков газа крайне трудно из-за процессов коалесценции пузырьков при механических воздействиях на массу эмульсии и хаотично протекающей химической реакции, что приводит к уменьшению количества и качества «горячих точек».

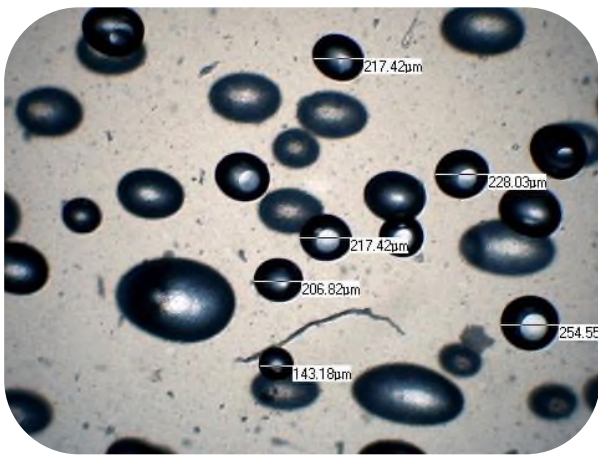
На рисунке 28 показана микроструктура состава ЭНА «-2» в динамике процесса химической сенсibilизации.



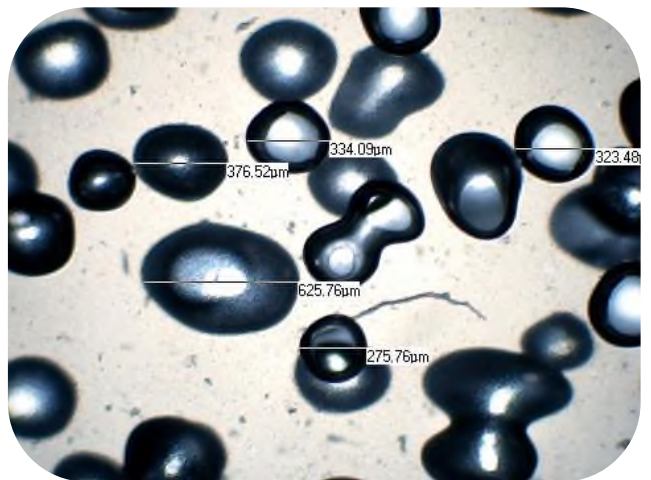
10 минут



20 минут



30 минут



60 минут

Рисунок 28 – Динамика изменения микроструктуры(х40) ЭНА «-2» при химической сенсбилизации

На рисунке 29 фотографии микроструктуры состава ЭНА «-2» с микросферой Ехрарсел и 3М™ для сравнения.

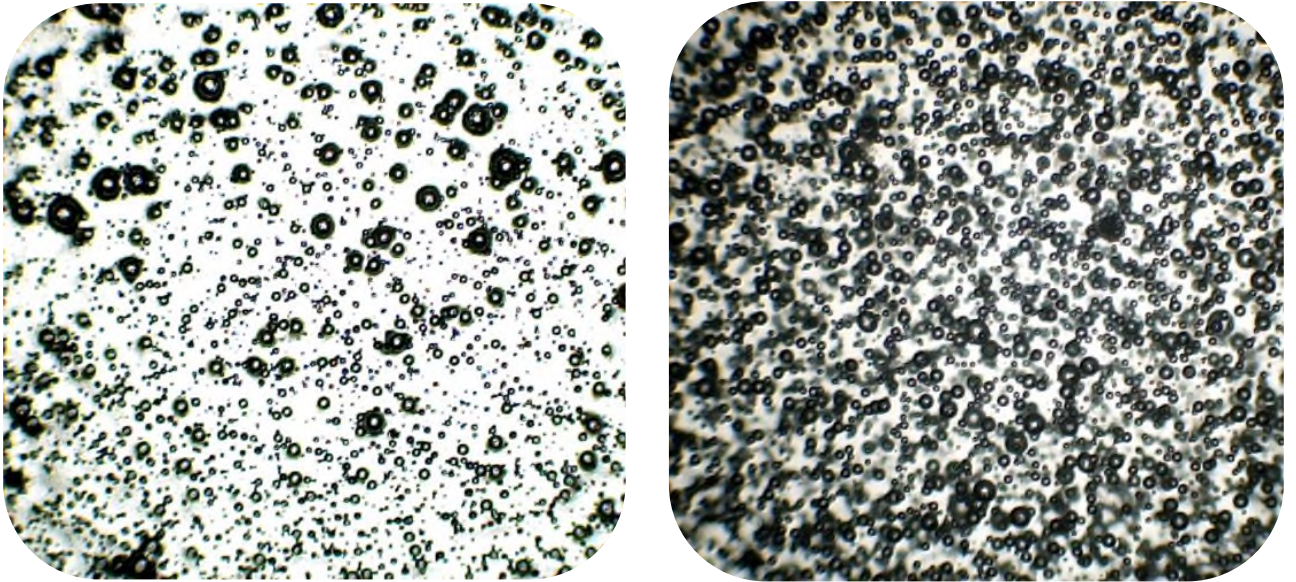


Рисунок 29 – Фотографии микроструктуры (x40) ЭНА «-2» с микросферой
Exrancel (слева) и 3М™ (справа)

В условиях скважинных зарядов эффект от этих процессов практически не заметен, так как диаметр заряда много больше критического диаметра для образующейся системы.

При этом видно, что микроструктура ЭНА включающая микросферу Exrancel сильно отличается от микроструктуры включающей микросферу 3М™. Расчет площади поверхности контакта «ЭНА-сенсibilизатор» показывает, что микросфера Exrancel позволяет увеличить площадь поверхности от 1.35 до 1.76 раз (в среднем в 1.57 раза) по сравнению с 3М™. Таким образом, учитывая результаты главы 3, текущие результаты и литературные данные [106 – 110] можно сделать вывод о том, что вероятнее всего химические реакции в процессе детонации преимущественно происходят именно на границе контакта компонентов системы и уже во вторую очередь происходит термический распад индивидуальных компонентов. На это указывает как повышение детонационных характеристик, так и снижение концентрации полупродуктов реакций.

На рисунках 30 – 36 представлены результаты измерения массовой скорости продуктов взрыва и давления взрыва составов ЭНА «+3», ЭНА «0» и ЭНА «-6».

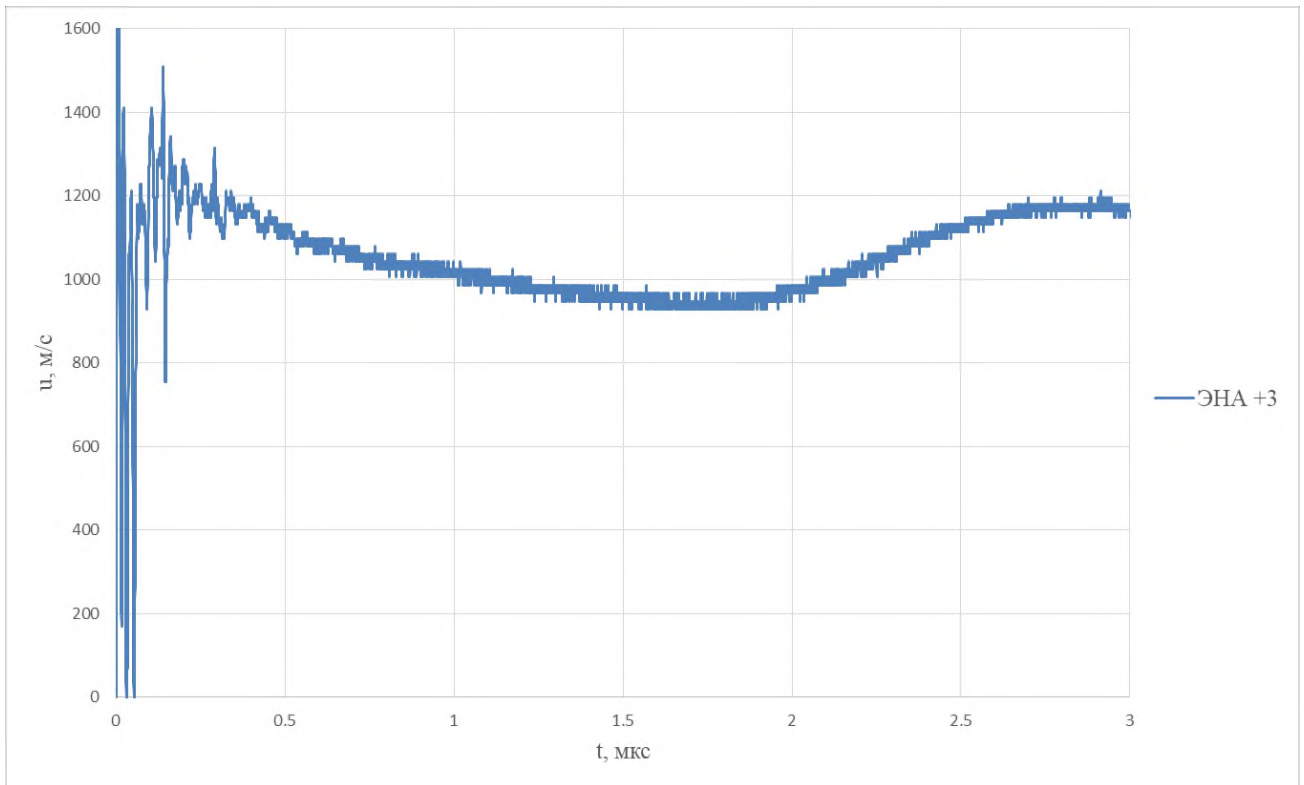


Рисунок 30 – Профиль массовой скорости продуктов взрыва ЭНА «+3»

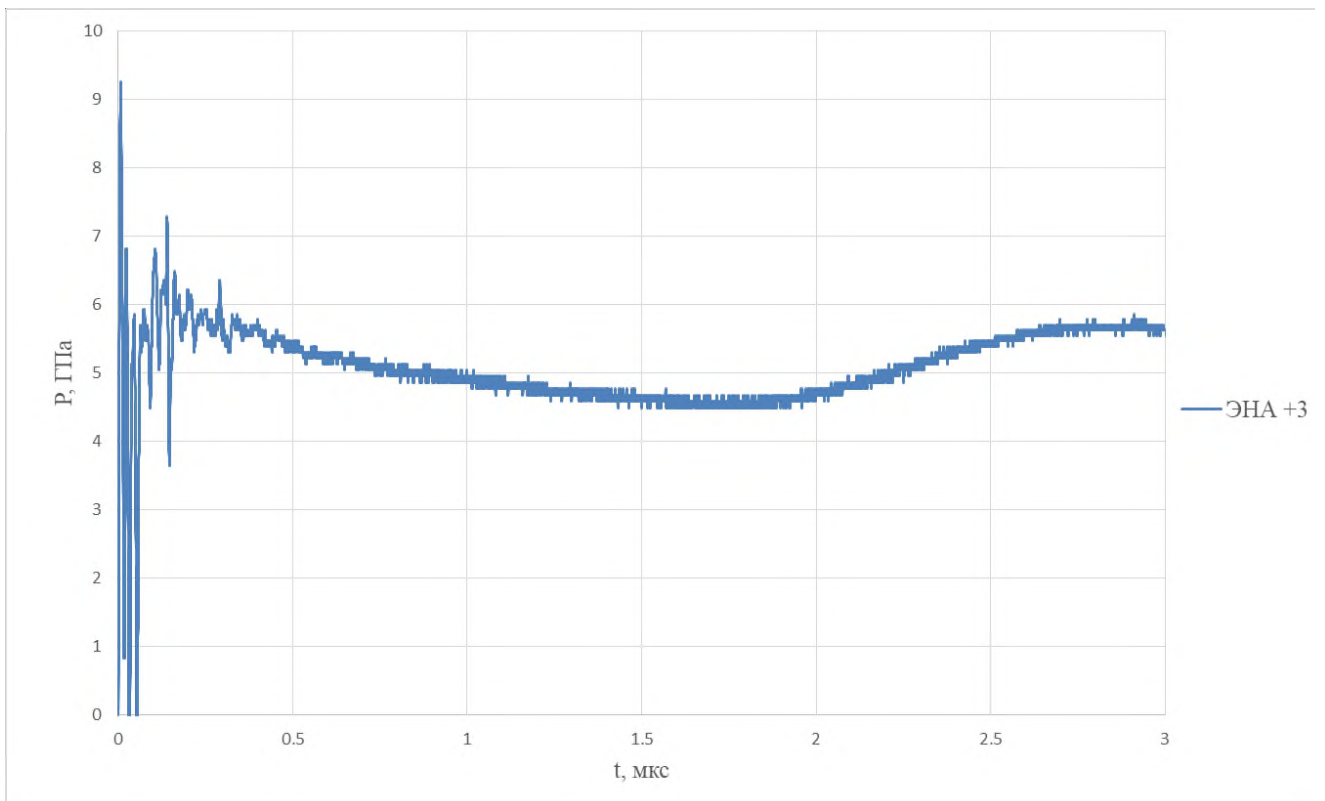


Рисунок 31 – Профиль давления взрыва ЭНА «+3»

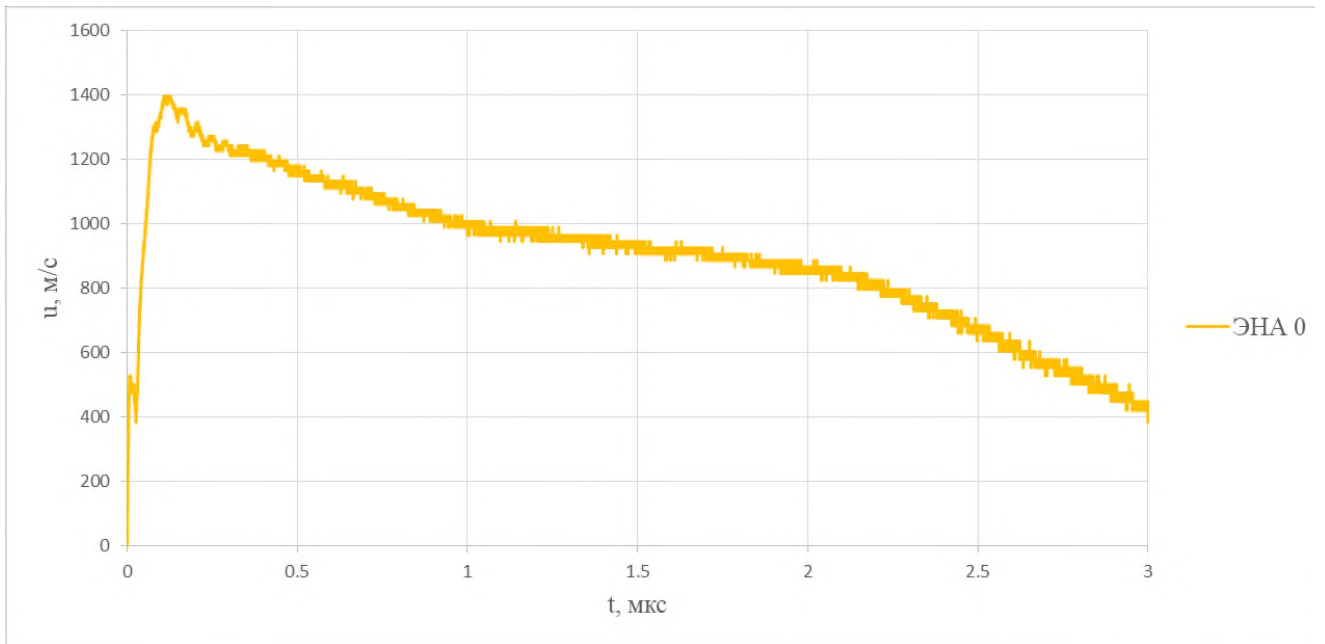


Рисунок 32 – Профиль массовой скорости продуктов взрыва ЭНА «0»

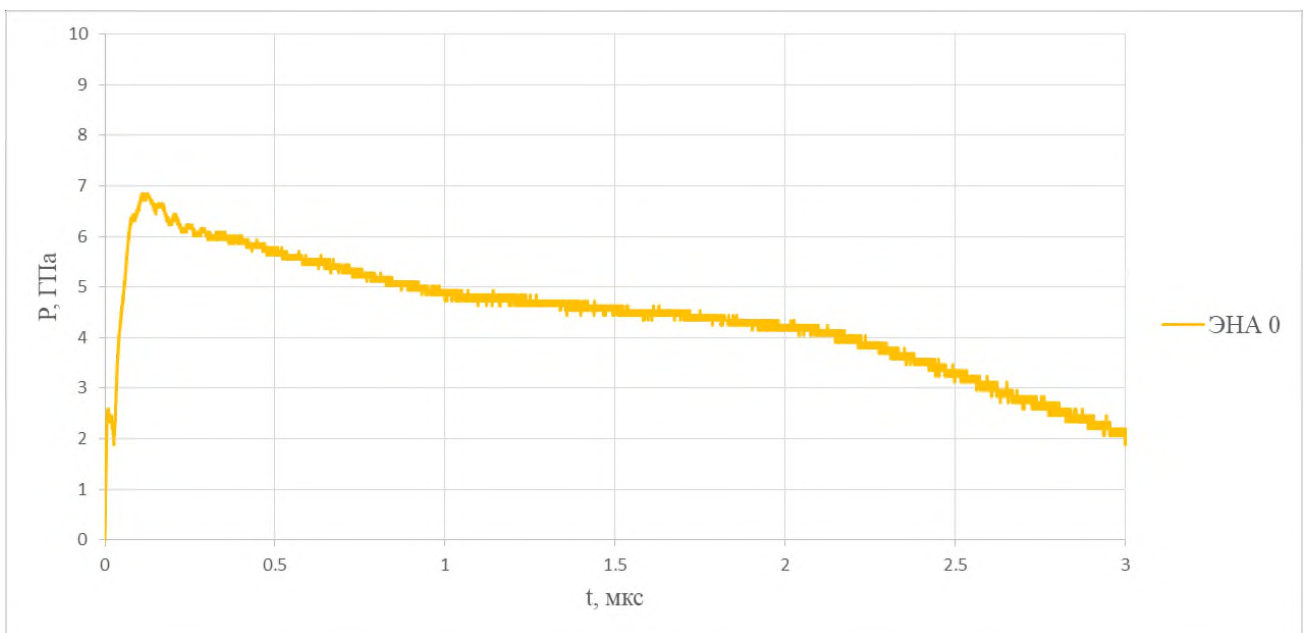


Рисунок 33 – Профиль давления взрыва ЭНА «0»

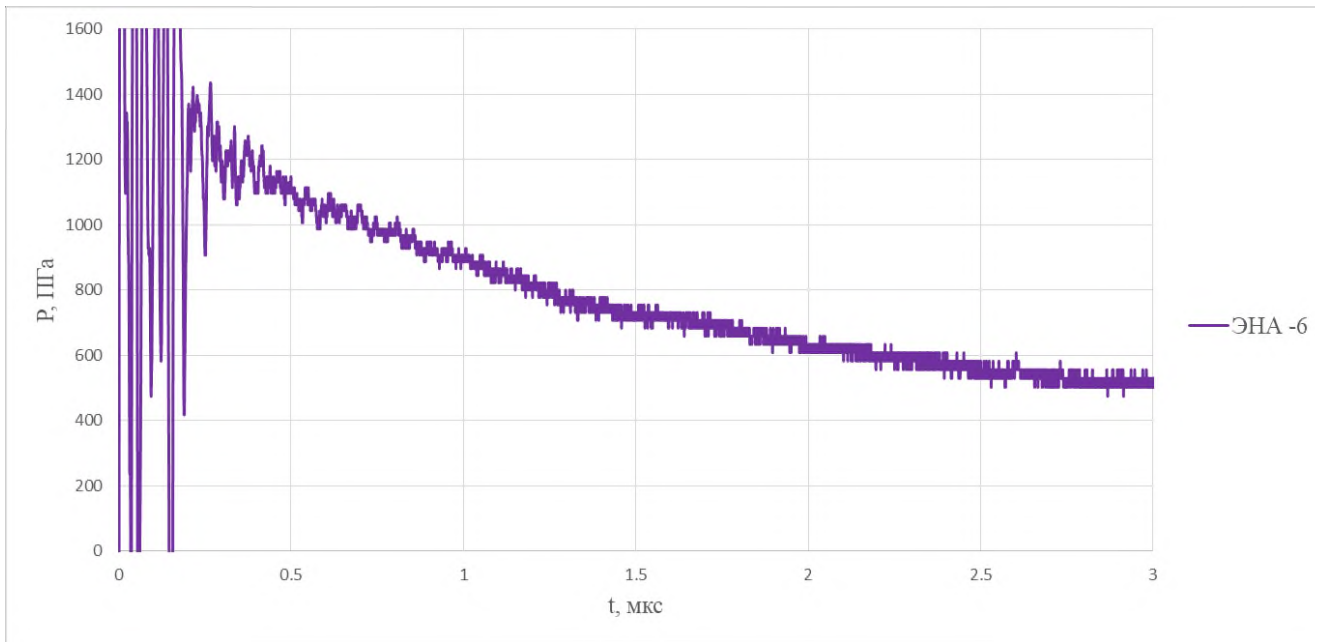


Рисунок 34 – Профиль давления взрыва ЭНА «-6»

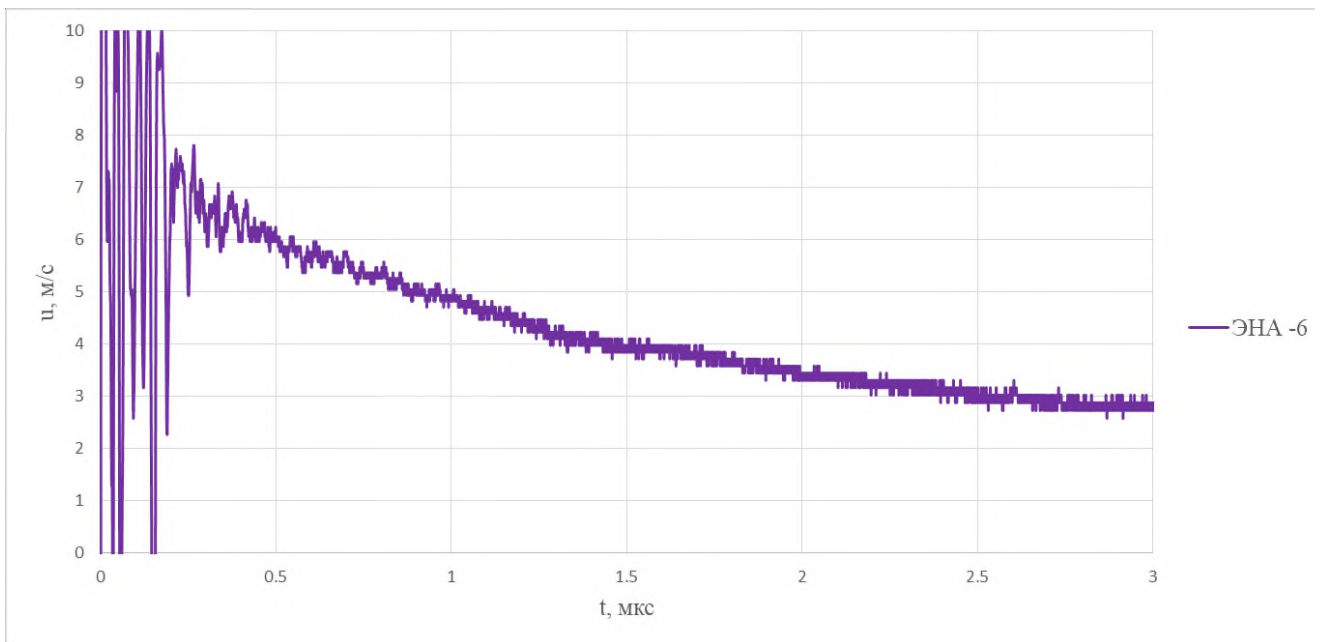


Рисунок 35 – Профиль массовой скорости продуктов взрыва ЭНА «-6»

Анализ рисунков показывает, что в случае составов ЭНА «+3» и ЭНА «-6» имела место методическая неточность, предположительно связанная с дефектом использованных парафиновых датчиков, поэтому в начале осциллограммы, в момент начала движения датчика в электромагнитном поле, равном примерно около 0,5 мкс, наблюдаются затухающие гармонические колебания, затрудняющие

определение максимального давления взрыва и максимальной массовой скорости продуктов взрыва.

Для нормализации полученных детонационных профилей составов ЭНА «+3» и ЭНА «-6» так же была произведена дополнительная обработка в программе OriginPro по алгоритму быстрого преобразования Фурье (применен алгоритм Кули-Тьюки для быстрого дискретного преобразования Фурье). Обработанные детонационные профили представлены на рисунках 36 – 39.

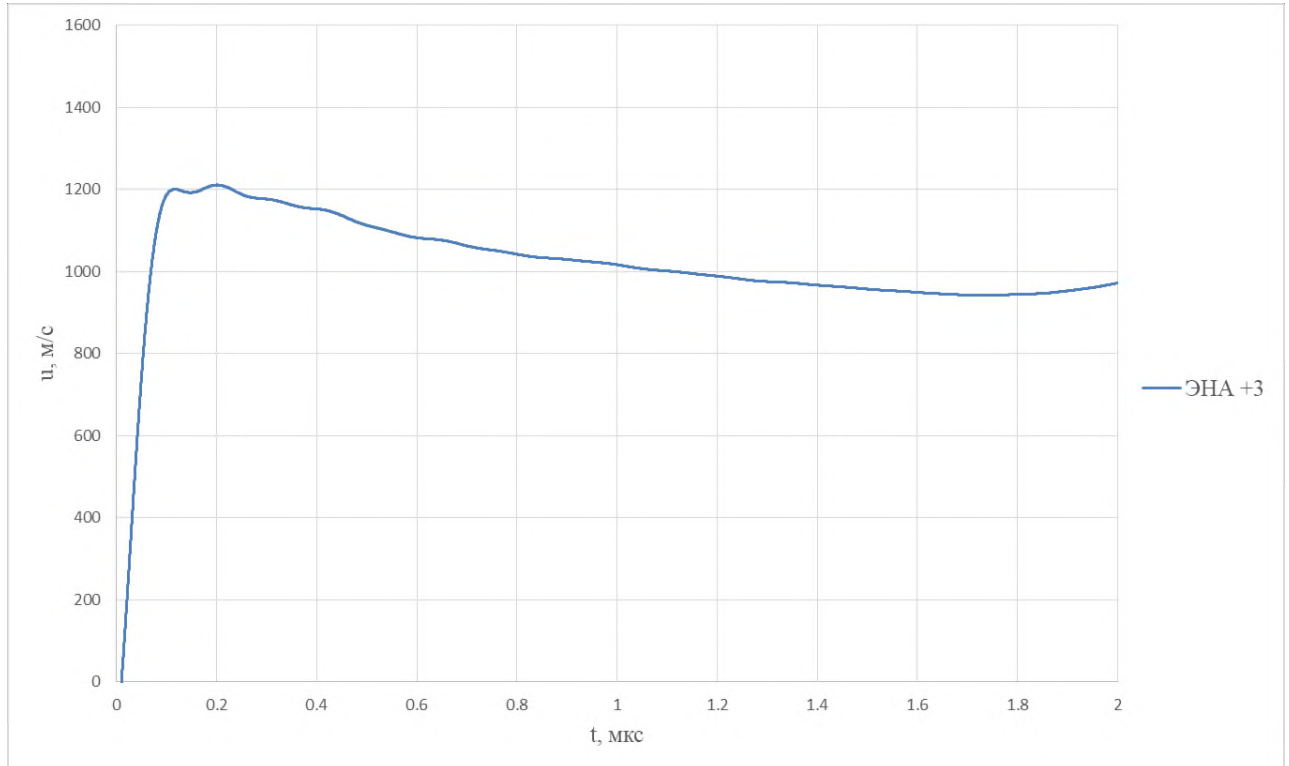


Рисунок 36 – Профиль массовой скорости продуктов взрыва ЭНА «+3» после применения БПФ фильтра

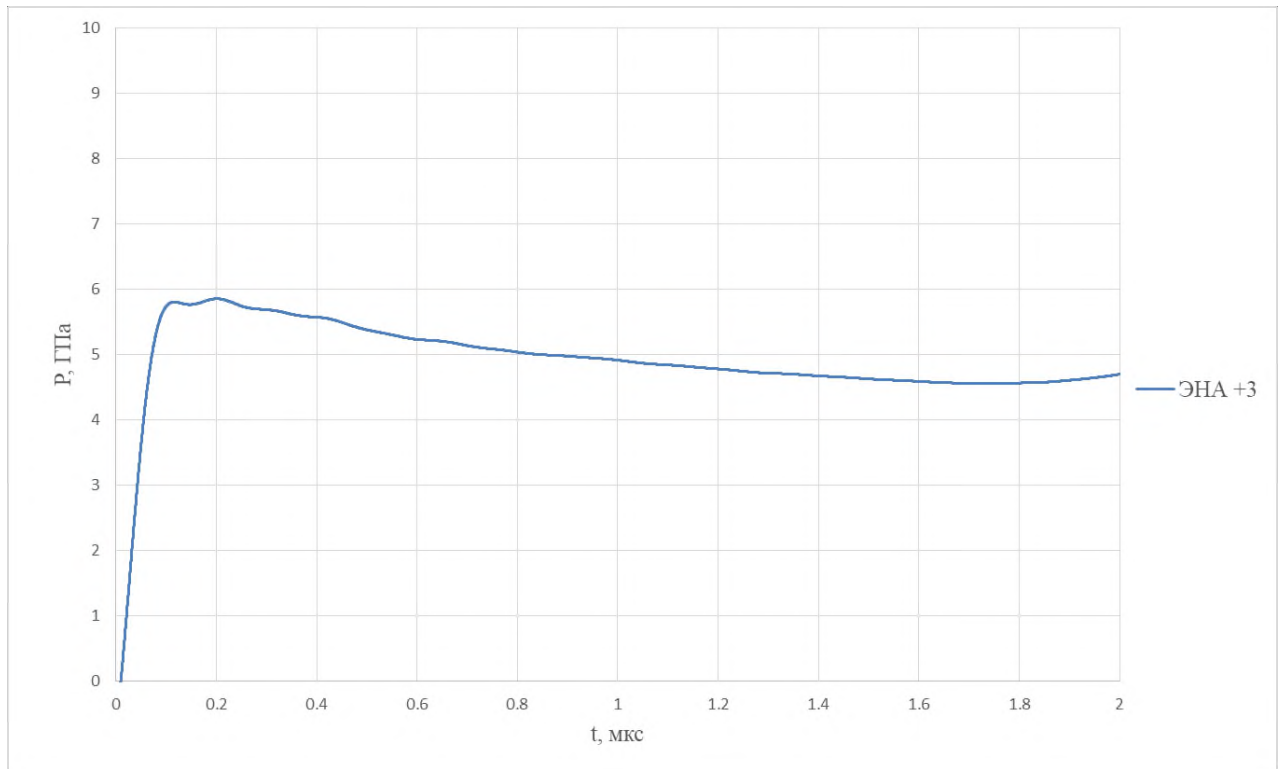


Рисунок 37 – Профиль давления взрыва ЭНА «+3» после применения БПФ фильтра

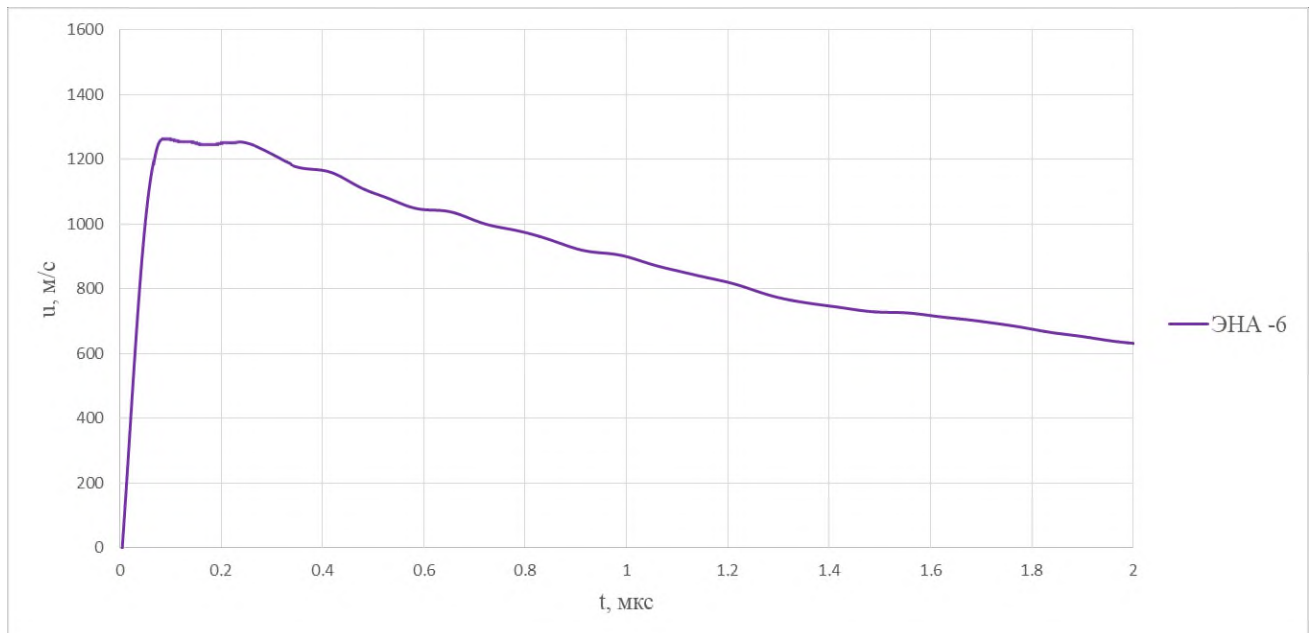


Рисунок 38 – Профиль массовой скорости продуктов взрыва ЭНА «-6» после применения БПФ фильтра

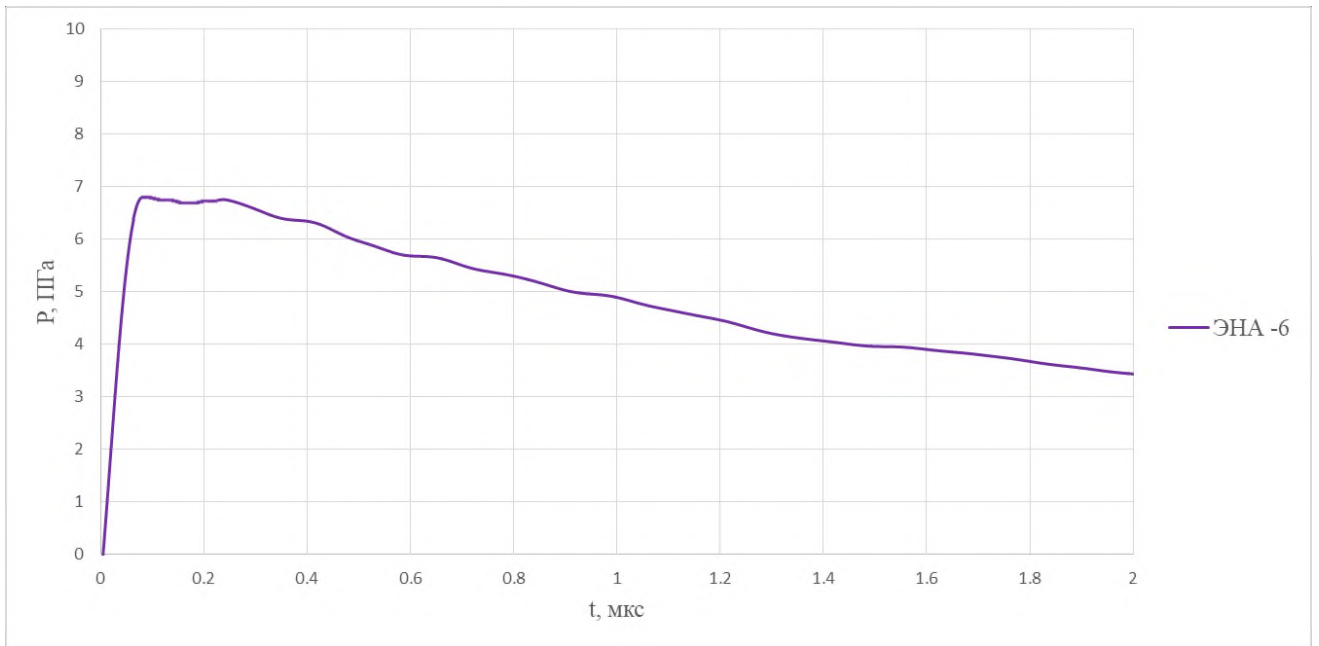


Рисунок 39 – Профиль давления взрыва ЭНА «-6» после применения БПФ фильтра

Так же для дальнейшего корректного сравнения такой же обработке были подвержены детонационные профили остальных составов. Обработанные профили для этих составов показаны на рисунках 40 – 43.

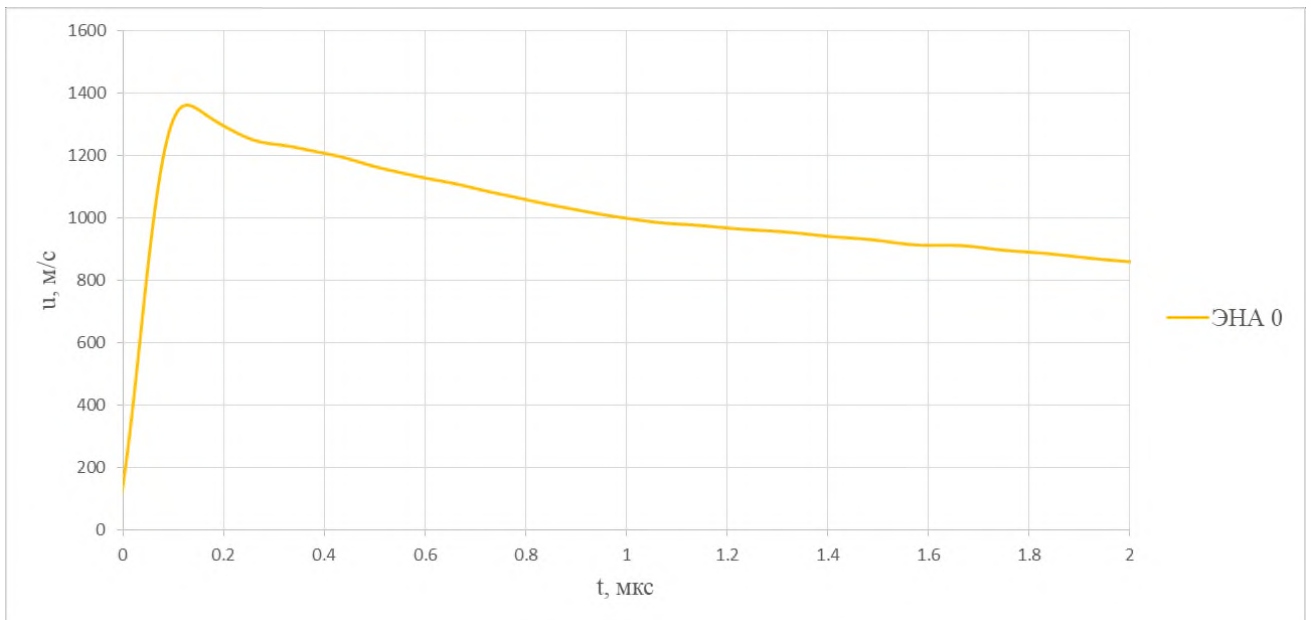


Рисунок 40 – Профиль массовой скорости продуктов взрыва ЭНА «0» после применения БПФ фильтра

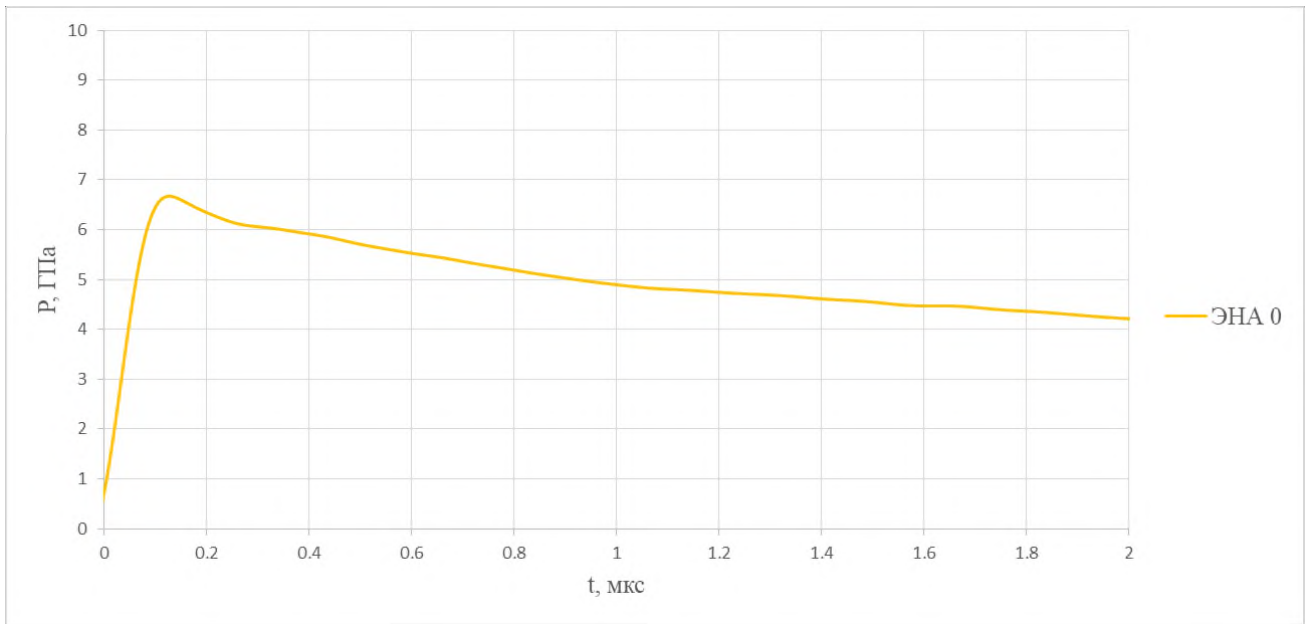


Рисунок 41 – Профиль давления взрыва ЭНА «0» после применения БПФ фильтра

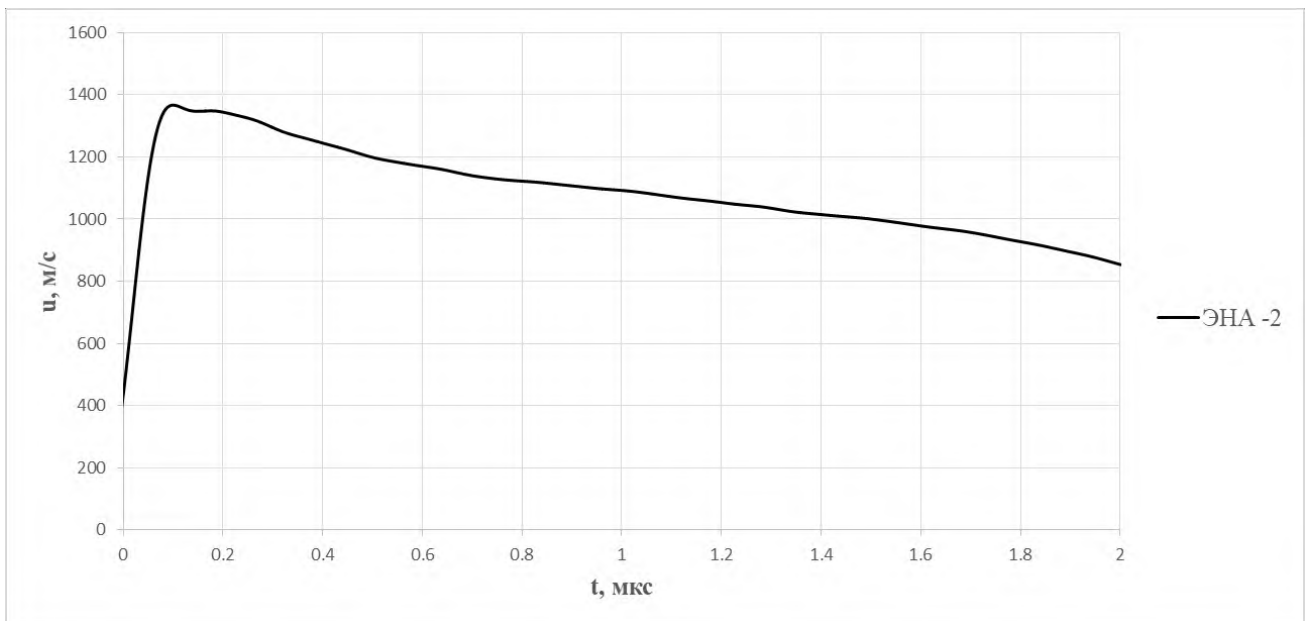


Рисунок 42 – Профиль массовой скорости продуктов взрыва ЭНА «-2» после применения БПФ фильтра

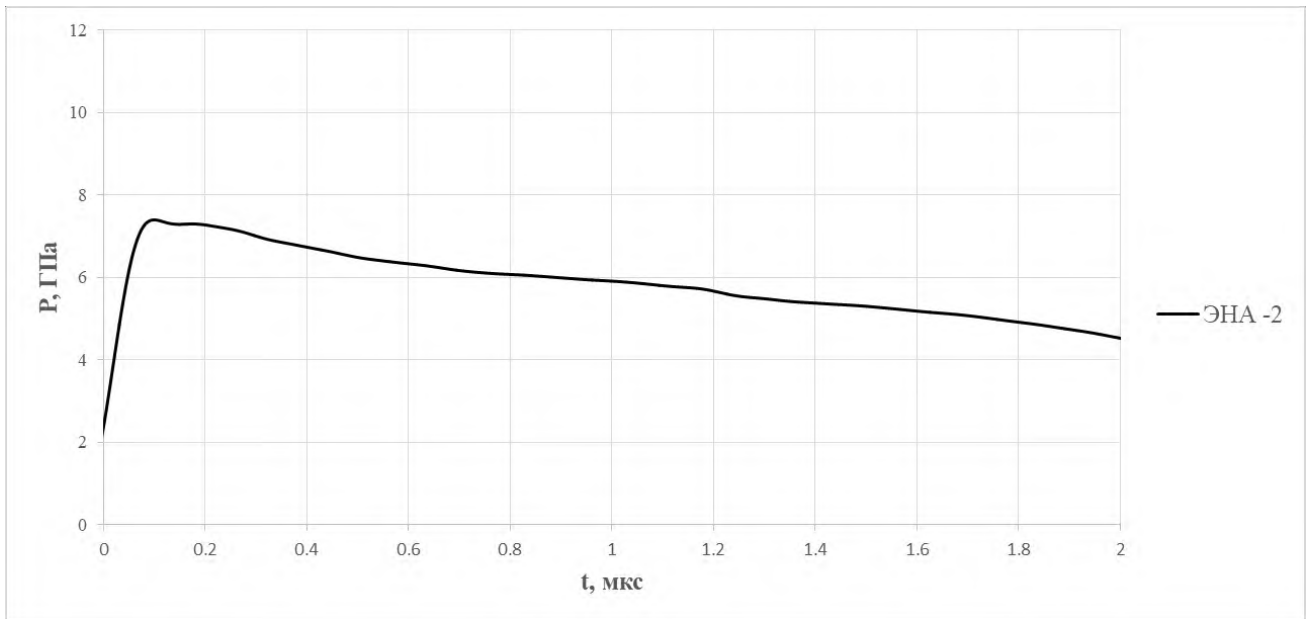


Рисунок 43 – Профиль давления взрыва ЭНА «-2» после применения БПФ фильтра

На рисунках 44 и 45 представлены сравнения давления и массовой скорости взрыва всех составов ЭНА содержащих в качестве сенсбилизатора микросферу 3М™ после дополнительной обработки алгоритмом БПФ.

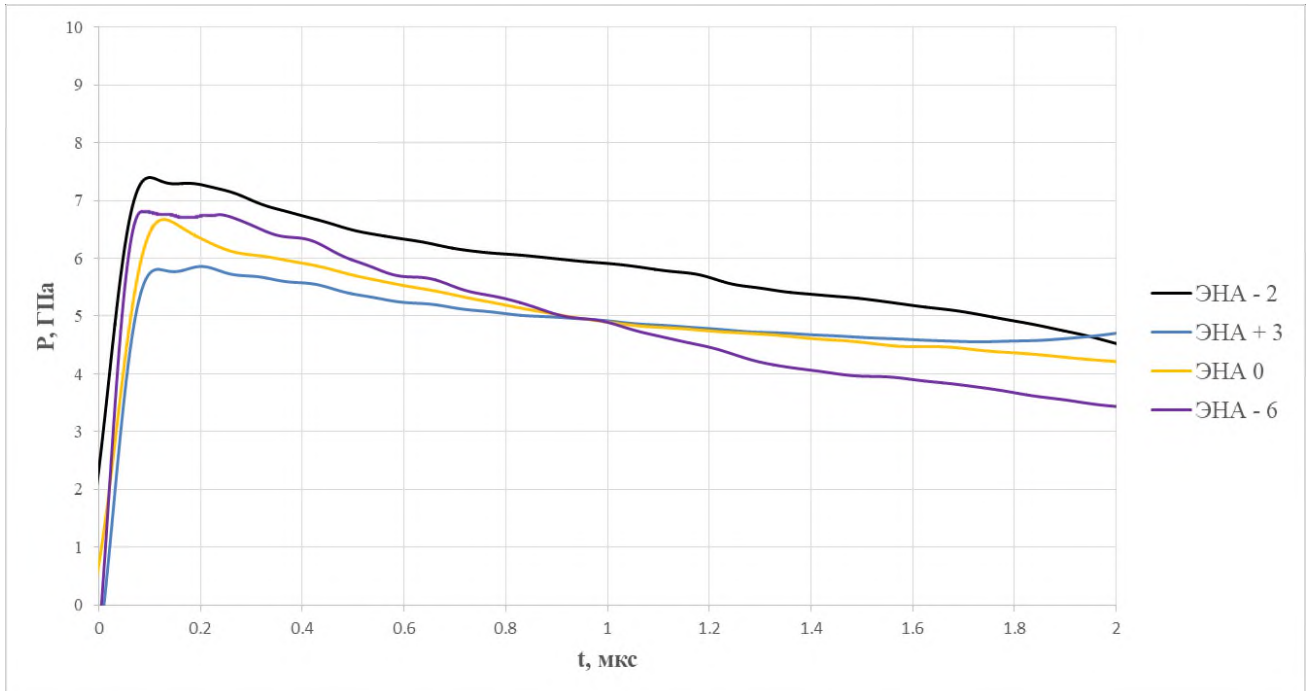


Рисунок 44 – Профили давления взрыва составов ЭНА содержащих в качестве сенсбилизатора микросферу 3М™ после применения БПФ фильтра

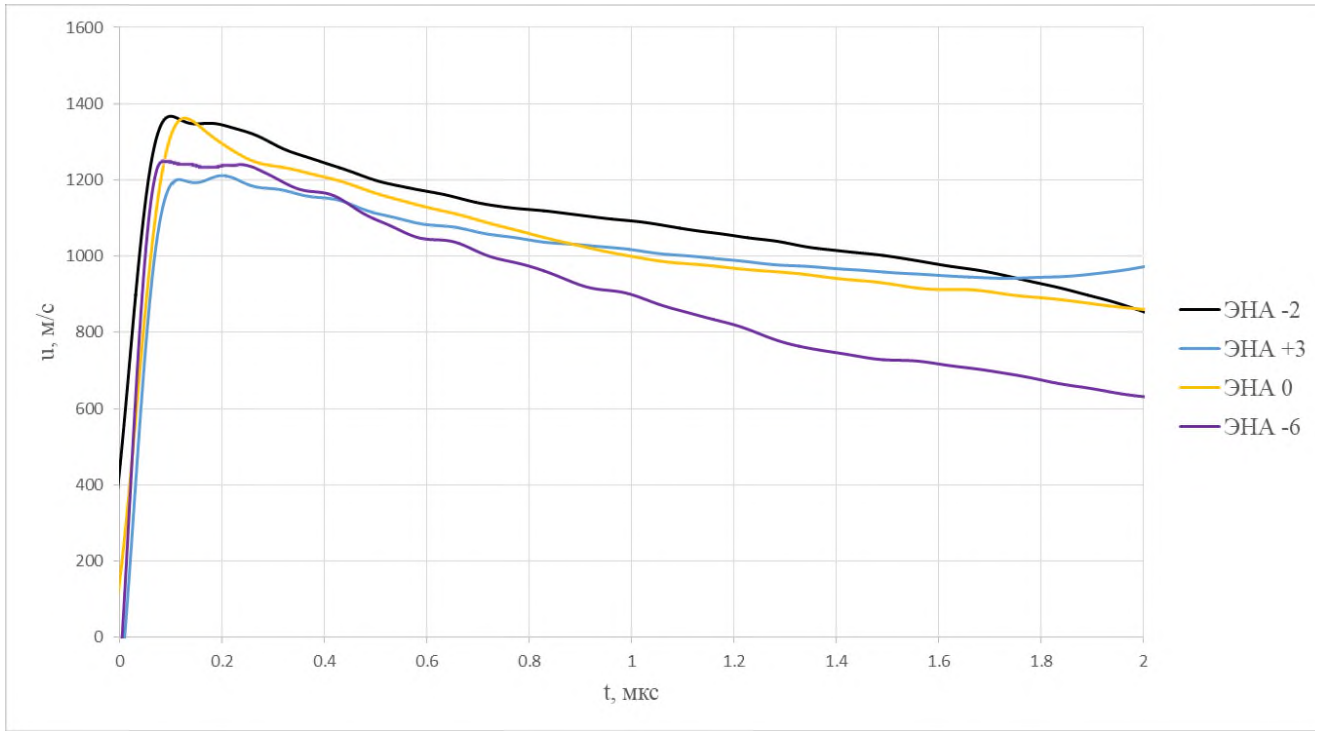


Рисунок 45 – Профили массовой скорости продуктов взрыва ЭНА содержащих в качестве сенсibilизатора микросферу 3МTM после применения БПФ фильтра

В таблице 18 представлены результаты анализа рисунков 44 и 45 с недостающими значениями массовой скорости продуктов взрыва и давления взрыва для составов ЭНА содержащих микросферу 3МTM. Определенные значения являются ориентировочными и служат больше для корректного сравнения эффективности составов между собой.

Таблица 18 – Полученные детонационные характеристики составов ЭНА содержащих микросферу 3МTM с учетом примененного БПФ фильтра к детонационным профилям

Состав	КБ	D , км/с	$P_{\text{макс.}}$, ГПа	$u_{\text{макс.}}$, км/с
ЭНА «-2»	-2,54	5,21±0,08	7,33	1,38
ЭНА «+3»	3	4,56±0,12	5,91	1,23
ЭНА «0»	0	4,62±0,08	6,48	1,40
ЭНА «-6»	-6,25	5,13±0,1	6,86	1,27

Анализ рисунков показывает, что во всех случаях подтверждается детонация образцов. На рисунках видно, что практически для всех составов так же наблюдается некоторый вторичный рост давления взрыва и массовой скорости

продуктов взрыва. Рассматриваемое явление может быть связано с использованием стеклянной микросферы. Схожая картина описывалась в работе [80] и так же связывается с следствием вторичного роста температуры и интенсификации вторичных реакций, приводящих к некоторому повышению массовой скорости и давления. Профили давления и массовой скорости состава ЭНА «+3» после 1.75 мкс имеют область временного повышения давления и массовой скорости. Данный эффект труднообъясним, так как может быть связан с большим количеством факторов.

По рисунку 44 заметно, что состав ЭНА «-6» имеет максимальное давление взрыва около 6.9 Гпа, что приближается к значениям состава ЭНА «-2» и также выше значений у составов ЭНА «+3» и ЭНА «0». При этом значения массовой скорости, наблюдаемые на рисунке 45, у составов ЭНА «0» и ЭНА «-2» примерно совпадающие. Взяв во внимание значение скорости детонации можно предположить, что состав ЭНА «-6» имеет эксплуатационные характеристики выше составов ЭНА «+3» и ЭНА «0», стремясь к характеристикам ЭНА «-2».

Таким образом обнаруживается влияние состава эмульсионной матрицы, выраженное через параметр кислородного баланса, на детонационные характеристики конечного ПЭВВ. Предварительно наблюдается область оптимума детонационных характеристик в районе слабоотрицательного кислородного баланса (значение от минус 4 до минус 1) в которой более полно раскрывается потенциал высокоэнергетической системы «окислитель – горючее» образованной одним и тем же поверхностно-активным веществом и сенсibilизированным по единому механизму.

Предположительно, это может быть связано со смещенной точкой стехиометрии в следствии образованной микроструктуры эмульсионной матрицы. При некоторой организации микроструктуры эмульсионной матрицы, предположительно возможно образования такой структуры, при которой количество окислителя, контактирующего с топливом на границе раздела фаз соответствует стехиометрии. В случаях отклонения от такой стехиометрии, например, когда смещение направлено в сторону избытка топлива, недостающая

часть углеводов будет находиться не на границе контакта фаз, а в «в глубине» непрерывной фазы эмульсии. Это предположение можно проверить путем измерения толщины межфазной пленки эмульсионной матрицы. Оно так же согласуется с ранее предложенной в данной работе гипотезой о преимущественном прохождении химических реакций в первую очередь на границе контакта компонентов.

4.2 Выводы по главе 4

Лабораторное исследование детонационных характеристик является одним из ключевых инструментов для разработки эффективных составов промышленных взрывчатых веществ, позволяющих получить одни из важнейших эксплуатационных характеристик в условиях применения, приближенных к реальным без значительных материальных и трудовых затрат. На примере модельного состава ЭНА показано, что с помощью электромагнитного метода возможно определения детонационных характеристик для эмульсионных взрывчатых веществ, представленных подклассом патронированных эмульсионных составов для подземного заряжания.

Отмечается, что использование схемы химической сенсibilизации для «шпуровых» зарядов не рекомендуется, поскольку характер получаемых данных в условиях открытого заряда указывает на возможные пограничные условия по критическому диаметру заряда. Данная схема сенсibilизации может не позволить гарантированно достигнуть устойчивой детонации заряда в «шпуровых» условиях даже с учётом увеличения сопротивления внешней среды.

Использование полимерной микросферы позволяет значительно увеличить максимальное давление взрыва, и как следствие, работоспособность и бризантность состава. В случае использования стеклянных микросфер и газовых пор эти параметры соответственно ниже. Таким образом делается вывод, что параметр работоспособности ВВ, в зависимости от необходимости, можно варьировать подбором необходимого сенсibilизатора.

В результате работы определены детонационные характеристики ЭНА электромагнитным методом. Происходила полная устойчивая детонация всего

заряда несмотря на небольшой диаметр и массу, кроме состава сенсублизированной газовой порами, которая подтвердилась значением скорости детонации и полученными профилями массовой скорости и давления. Получены и воспроизведены в рамках проведенной серии опытов значения максимального давления взрыва и зависимости массовой скорости движения продуктов взрыва.

Таким образом показано, что электромагнитный метод определения детонационных характеристик является применимым для эмульсионных взрывчатых веществ, представленных подклассом патронированных эмульсионных составов для подземного заряжания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка экологичных эффективных высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов, являющихся основой ПЭВВ представляет собой комплексную задачу. Как показано в работе, общепринятые подходы к компоновке с ПЭВВ, составляющие существующую методологию, имеют ряд существенных недостатков, таких как неполный учет природы гетерогенной системы эмульсии «вода в масле» и отсутствие лабораторных испытаний предполагаемых составов ПЭВВ. Что в совокупности позволяет достичь приемлемых эксплуатационных характеристик, но совершенно упускает вопрос экологичности составов. Таким образом приводя к ошибочной оценке возможных выбросов от ведения взрывных работ.

Данный вывод подводит к необходимости преимущественно экспериментальной оценки параметра газовой вредности, так как расчеты являются нечувствительными к изменению внутренней структуры ЭВВ, которая напрямую влияет на проходящие в процессе детонации реакции образования продуктов взрыва. А также к актуализации значений этого параметра при изменении используемых в составе топливной фазы ПАВ.

Для этого в данной работе предложен разработанный лабораторный стенд для анализа продуктов взрыва зарядов малого диаметра на основе манометрической бомбы Бихеля в паре с абсорбционным газовым хроматографом и хемилюминесцентным газоанализатором, который позволяет проводить достоверный анализ продуктов взрыва. Что показано сериями опытов на модельных эмульсионных составах, моделирующих реальные ЭВВ для подземного заряжания, характеризующиеся низким содержанием воды в составе. А также серией состава ЭНА «-1», содержащим 16 % воды, что соответствует маркам ЭВВ, заряжаемым в скважины. Таким образом на показанном лабораторном стенде можно проводить испытания практически всех видов используемых в промышленности составов ЭВВ.

Выбранные методы контроля состава продуктов взрыва перспективно использовать для оптимизации рецептуры высокоэнергетических взрывчатых эмульсий с целью улучшения экологичности используемых составов.

Обнаружено влияние соотношения топливной фазы к раствору окислителя в эмульсионной матрице, выраженное кислородным балансом. Показано существование области минимума газовой вредности, находящееся в слабоотрицательной области кислородного баланса. Дано предположение касательно обоснования наблюдаемого явления через особенности гетерогенной структуры эмульсионной матрицы и ее возможных изменениях от воздействия ударной волны.

Показано влияние сенсibilизатора на газовую вредность. Установлено, что итоговое влияние сенсibilизатора на газовую вредность зависит от рецептуры эмульсионной матрицы. Полимерный и горючий сенсibilизатор снижает газовую вредность в случае составов с слабо положительным и нулевым кислородным балансом, но резко ухудшает при слабоотрицательном кислородном балансе.

Лабораторное исследование детонационных характеристик является одним из ключевых инструментов для разработки эффективных составов промышленных взрывчатых веществ, позволяющих получить одни из важнейших эксплуатационных характеристик в условиях применения, приближенных к реальным без значительных материальных и трудовых затрат. На примере модельных составов ЭНА показано, что с помощью электромагнитного метода возможно определения детонационных характеристик для эмульсионных взрывчатых веществ, представленных подклассом патронированных эмульсионных составов для подземного заряжания.

Отмечается, что использование схемы химической сенсibilизации для «шпуровых» зарядов не рекомендуется, поскольку характер получаемых данных в условиях открытого заряда указывает на возможные пограничные условия по критическому диаметру заряда. Данная схема сенсibilизации может не позволить достигнуть устойчивой детонации заряда малого диаметра в таких условиях.

Использование полимерной микросферы позволяет значительно увеличить максимальное давление взрыва, и как следствие, работоспособность и бризантность состава. В случае использования стеклянных микросфер и газовых пор эти параметры соответственно ниже. Таким образом делается вывод, что параметр работоспособности ВВ, в зависимости от необходимости, можно варьировать подбором необходимого сенсibilизатора в рамках единой рецептуры.

В результате работы определены детонационные характеристики ЭНА электромагнитным методом. Происходила полная устойчивая детонация всего заряда несмотря на небольшой диаметр и массу, кроме состава, сенсibilизированного газовыми порами, которая подтвердилась значением скорости детонации и полученными профилями массовой скорости и давления. Получены и воспроизведены в рамках проведенной серии опытов значения максимального давления взрыва и зависимости массовой скорости движения продуктов взрыва.

Таким образом показано, что электромагнитный метод определения детонационных характеристик является применимым для экспериментальной проверки эмульсионных взрывчатых веществ, представленных подклассом патронированных эмульсионных составов для подземного заряжания при их разработке.

Приведено обобщение результатов в виде критериев оптимизации существующих рецептур и рекомендаций к разработке новых составов, которые направлены на повышение экологичности и обеспечение необходимых детонационных характеристик.

Основной критерий оптимизации – КБ. Смещение КБ в рамках указанной типовой рецептуры сенсibilизированной микросферой ЗМTM с нулевого до слабоотрицательного позволило уменьшить газовую вредность ЭНА в 1,6 раз при поддержании достаточной скорости детонации 5,21 км/с.

Второстепенный критерий – сенсibilизатор. Смена сенсibilизатора с силикатной микросферы на полимерную в рамках типовой рецептуры с нулевым КБ позволила снизить газовую вредность в 1,57 раз. При этом использование

полимерного сенсibilизатора позволяет дополнительно повысить детонационные характеристики.

Рекомендации для разработки высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов, которые можно принять как дополнение для создания единой методологии:

1) Использование в качестве основы эмульсионной матрицы ПАВ создающего наиболее развитую микроструктуру эмульсии и обладающего наибольшей способностью к стабилизации эмульсии. Таким образом обеспечивается полнота детонационного процесса, снижается количество токсичных продуктов взрыва и повышаются детонационные характеристики.

2) Подбор оптимального соотношения компонентов эмульсионной матрицы. Полученные результаты вкупе с литературными данными указывают, что существуют области соотношения компонентов эмульсионной матрицы, при которых соблюдаются условия высокой детонационной способности и низкого образования токсичных продуктов взрыва. Оптимальные соотношения компонентов эмульсии, судя по всему, соответствуют слабоотрицательной области КБ, предположительно, в области от минус 4 до минус 1.

3) Подбор оптимального сенсibilизатора эмульсионной матрицы с учетом его вклада в свойства ПЭВВ. Использование горючего сенсibilизатора типа полимерных микросфер целесообразно для эмульсионных матриц, имеющих КБ «правее» области минимума газовой вредности (нейтральный или положительный). Для эмульсионных матриц с КБ «левее» зоны минимума рекомендуется использовать инертный сенсibilизатор для предотвращения избыточного образования токсичных продуктов взрыва. В зоне минимума газовой вредности влияние сенсibilизатора не значительно, что позволяет в первую очередь отталкиваться от необходимых детонационных параметров или условий применения.

4) Опора на экспериментальные данные. Полученные и литературные данные явно указывают на необходимость проведения экспериментального лабораторного тестирования разрабатываемых составов для получения действительных

параметров, которые сильно отличаются от расчетных вследствие того, что расчетные методы не учитывают микроструктуру и механизмы детонационного процесса. А также получаемые расчетными методами данными могут быть не актуальными в случае изменения сырьевой базы уже существующего ПЭВВ.

На основании проведенной работы сделаны следующие **выводы**:

1. Предложен метод лабораторного анализа продуктов взрыва зарядов малого диаметра с помощью разработанного лабораторного стенда на основе бомбы Бихеля в паре с абсорбционным газовым хроматографом и хемилюминесцентным газоанализатором. Достоверность результатов и методические возможности показаны на высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составах моделирующих ПЭВВ скважинного и шпурового заряжения. Показанный метод перспективно использовать для разработки и оптимизации рецептов высокоэнергетических взрывчатых эмульсий с целью улучшения экологичности составов.

2. Обнаружено влияние соотношения топливной фазы к раствору окислителя в эмульсионной матрице, выраженное кислородным балансом. Показано существование области минимума газовой вредности, находящееся в слабоотрицательной области кислородного баланса.

3. Показано влияние сенсбилизатора на газовую вредность. Установлено, что влияние зависит от рецептуры эмульсионной матрицы. Горючий сенсбилизатор снижает газовую вредность в случае составов с положительным и нулевым кислородным балансом, но резко увеличивает при отрицательном. Инертный сенсбилизатор имеет противоположный эффект. Обнаружено, что в области слабоотрицательного кислородного баланса влияние сенсбилизатора не значительно, что связывается с особенностями прохождения химических реакций рассматриваемой гетерогенной системы.

4. Показано влияние сенсбилизаторов на детонационные характеристики высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов. Установлено, что в области кислородного баланса, отвечающей минимальному влиянию сенсбилизатора на газовую вредность возможно варьирование сенсбилизатора с

целью улучшения детонационных характеристик. Использование горючей микросферы увеличивает максимальное давление взрыва, и как следствие, эффективность заряда.

5. Выявлены два основных критерия оптимизации существующих рецептур высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов.

6. На основании полученных результатов были предложены рекомендации для разработки эффективных экологичных марок ПЭВВ.

Данная работа вносит вклад в решение глобальной задачи снижения экологической нагрузки от добычи полезных ископаемых.

Дальнейшими перспективами данной работы является продолжение экспериментального изучения влияния рецептурных компонентов ПЭВВ, в том числе используемых ПАВ, на газовую вредность. А также проверка описанных гипотез, например, влияния толщины дисперсной среды нефтепродуктов на газовую вредность.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПВВ – промышленные взрывчатые вещества;

АС-ПВВ – аммиачно-селитренные промышленные взрывчатые вещества;

БВР – буровзрывные работы;

ЭВВ – эмульсионные взрывчатые вещества;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

ПДК – предельно-допустимая концентрация;

ЭНА – эмульсия нитрата аммония;

ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс;

АСДТ – аммиачная селитра / дизельное топливо;

ДТ – дизельное топливо;

КБ – кислородный баланс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колганов, Е. В. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества. Кн. 1, Составы и свойства / Е. В. Колганов, В. А. Соснин. – Дзержинск (Нижегородская обл.) : ГосНИИ «Кристалл», 2009. – 592 с. : ил., табл.
2. Жученко Е. Н. Современные взрывчатые вещества и технологии их применения / Е. Н. Жученко, О. Н. Елизов. // Записки Горного института. – 2005. – Т. 164. – С. 97 – 101.
3. Oluwoye I. Atmospheric emission of NO_x from mining explosives: A critical review / I. Oluwoye, B. Z. Dlugogorski, J. Gore, H. C. Oskierski, M. Altarawneh. // Atmospheric Environment. – 2017. – Vol. 167. – P. 81 – 96. – DOI 10.1016/j.atmosenv.2017.08.006.
4. Лукьянов, В. Г. Взрывные работы: учебник для вузов / В. Г. Лукьянов, В. И. Комащенко, В. А. Шмурыгин. – 2-е изд. – Москва : Издательство Юрайт, 2022. – 402 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-03748-7. // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/492711> (дата обращения: 17.02.2026).
5. Oluwoye, I. Mitigation of NO_x with pyrolysis fragments of solid fuels and their surrogates : PhD thesis/ I. Oluwoye. – Murdoch, 2017. – 266 P.
6. Onederra I. Understanding main causes of nitrogen oxide fumes in surface blasting / I. Onederra, V. Bailey, G. Cavanough, A. Torrance. // Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section A: Mining Technology. – 2012. – Vol. 121, № 3. – P. 151 – 159. – DOI 10.1179/1743286312Y.0000000019.
7. Дубнов, Л. В. Промышленные взрывчатые вещества / Л. В. Дубнов, Н. С. Бахаревич, А. И. Романов. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Недра, 1988. – 358 с.
8. Светлов, Б. Я. Теория и свойства промышленных взрывчатых веществ / Б. Я. Светлов, Н. Е. Яременко. – Москва : Недра, 1973. – 208 с.

9. Росси, Б. Д. Борьба с ядовитыми газами при взрывных работах и новые методы испытаний промышленных взрывчатых веществ / Б. Д. Росси. // Взрывное дело. – 1971. – № 68/25. – 120 с.

10. Бабкин, Р. С. Снижение выбросов оксидов азота при ведении взрывных работ на месторождениях, разрабатываемых открытым способом : дис. ... канд. техн. наук : 25.00.20 / Р. С. Бабкин. – С.-Петербург, 2018. – 121 с. – Науч. рук. Г. П. Парамонов.

11. Van Dolah, R. W. Further Studies in ANFO compositions / R. W. Van Dolah, N. E. Hanna, E. J. Murphy, G. H. Damon. // Bulletin 98, University of Missouri school of mines and metallurgy. – 1959. – 230 p.

12. Холоденко, Т. Ф. Экологическое обоснование возможности применения эмульсионных взрывчатых веществ марки «ЕРА» на горных предприятиях / Т. Ф. Холоденко, Е. Б. Устименко, А. Л. Кириченко, А. В. Павличенко. // Форум гірників: матеріали міжнар. наук.-практ. конф., 5 – 8 октября 2016 г. – Дніпро, 2016. – Т. 2. – С. 203 – 208.

13. Гармашов, А. С. Оценка экотоксичности продуктов взрыва промышленных взрывчатых веществ / А. С. Гармашов, Н. И. Акинин, Д. И. Михеев. // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2020. – Т. 9, № 3(51). – С. 143 – 146. – DOI 10.46548/21vek-2020-0952-0026.

14. Зимин, А. С. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества разработки АО «ГОСНИИ «Кристалл» / А. С. Зимин, В. А. Соснин, В. Н. Корунов. // Взрывное дело. – 2023. – № 140-97. – С. 9 – 18. – DOI 10.18698/0372-7009-2023-9-1.

15. Карабанов, И. С. Совершенствование рецептур эмульсионных взрывчатых веществ для подземных взрывных работ / И. С. Карабанов, И. А. Добрынин. // Взрывное дело. – 2023. – № 140-97. – С. 36 – 48. – DOI 10.18698/0372-7009-2023-9-3.

16. Горинов, С. А. Инициирование и детонация эмульсионных взрывчатых веществ / С. А. Горинов. – Йошкар-Ола : Стринг, 2020. – 214 с. – ISBN 978-5-91716-635-3.

17. Зайцев, В. М. Электромагнитный метод измерения скорости продуктов взрыва / В. М. Зайцев, П. Ф. Похил, К. К. Шведов. // Доклады АН СССР. – 1960. – 132:6. – С. 1339 – 1340.

18. Дремин, А. Н. Исследование детонации аммонита ПЖВ-20 и некоторых других ВВ / А. Н. Дремин, К. К. Шведов, В. А. Веретенников. // Взрывное дело. – 1963. – № 52/9. – С. 10 – 25.

19. Дремин, А. Н. Детонационные волны в конденсированных средах / А. Н. Дремин, С. Д. Савров, В. С. Трофимов, К. К. Шведов. – Москва : Изд-во «Наука», 1970. – 164 с.

20. Хотин, В. Г. О вычисление параметров ударных волн в инертных средах, граничащих с зарядом смесового взрывчатого вещества / В. Г. Хотин, В. А. Пономарев, К. Б. Мясников. // Вопросы теории взрывчатых веществ: труды института. – Москва : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974. – вып. 83-й – С. 161 – 165.

21. Хотин, В. Г. Определение параметров детонационных и ударных волн электромагнитным методом : учеб. пособие / В. Г. Хотин, В. А. Пономарев, А. В. Ахачинский, С. П. Бачурин, А. И. Козлов. – Москва : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980. – 20 с.

22. Акинин, Н. И. Методические основы прогнозирования и предотвращения взрывов легковоспламеняющихся и взрывчатых материалов на опасных производственных объектах металлургических и коксохимических предприятий : дис. ... д-ра. техн. наук : 05.26.03 / Н. И. Акинин. – Москва, 2005. – 304 с.

23. Российская Федерация. Приказы. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (вместе с «Нормативами качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, установленные для физических, химических, биологических показателей состояния воды водных объектов, не являющихся предельно допустимой концентрацией конкретных загрязняющих веществ в водах водных объектов», «Нормативами предельно допустимых

концентраций загрязняющих веществ в воде водных объектов рыбохозяйственного значения, при которых не оказывается негативное влияние на водные биоресурсы и среду их обитания, определяемые на основании результатов лабораторных испытаний», «Нормативами предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения, которые устанавливаются в случаях отклонения значений фактических концентраций загрязняющих веществ в водах водных объектов от значений рыбохозяйственных нормативов, указанных в приложении № 2 к настоящему приказу, под влиянием природных факторов, в том числе физико-географических, геологических, физико-химических, физических, биологических, характерных для конкретного речного бассейна или его части, водного объекта или его части») : Приказ Росрыболовства от 26 мая 2025 года № 296. – Москва : КонсультантПлюс, 2026. – 101 с. ; 21 см. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.consultant.ru> (дата обращения: 17.02.2026). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

24. Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Республике Алтай [Электронный ресурс] / Электронные данные. – Российская Федерация. – URL: <http://www.04.rospotrebнадзор.ru/index.php/san-nadzor/43-san-ottel/4739-22052015.html> (дата обращения 17.02.2026). – Режим доступа: свободный. – загл. с экрана.

25. Шерман, Ф. Эмульсии [Текст] / Ф. Шерман ; пер. с англ. под ред. А. А. Абрамзона. – Ленинград : Изд-во «Химия», 1972. – 449 с.

26. Литовка, О. Б. Исследование физико-химических и взрывчатых свойств аммиачной селитры и смесей на ее основе : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / О. Б. Литовка. – Москва, 2010. – 125 с. – Науч. рук. Г. Д. Козак.

27. Горная энциклопедия Аа-лава-Геосистема – СССР-Яшма / гл. ред. Е. А. Козловский. – в 5 т. – Т. 1 – 5. – Москва : Сов. энцикл., 1984 – 1991. – 560 с., 576 с., 592 с., 624 с., 544 с.

28. Дик, В. Н. Взрывчатые вещества, пороха и боеприпасы отечественного производства. Часть 1. Справочные материалы : справочник / В. Н. Дик. – Минск : Охотконтракт, 2009. – 280 с.

29. Трубецкой, К. Н. Горное дело : терминологический словарь / К. Н. Трубецкой, Д. Р. Каплунов. – Москва : Изд-во «Горная книга», 2016. – 635 с.

30. Attalla, M. I. NO_x emissions from blasting operations in open-cut coal mining / M. I. Attalla, S. J. Day, T. Lange T., W. Lilley, S. Morgan. // Atmospheric Environment. – 2008. – Vol. 42, № 34. – P. 7874 – 7883. – DOI 10.1016/j.atmosenv.2008.07.008.

31. Baird, C. Environmental chemistry / C. Baird. – 5-th edition. – New York : Freeman/Worth, 2012. – 848 p. – ISBN 978-1464129001.

32. Glarborg, P. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems / P. Glarborg, A. D. Jensen, J. E. Johnsson. // Progress in energy and combustion science. – 2003. – Vol. 29, № 2. – P. 89 – 113. – DOI 10.1016/S0360-1285(02)00031-X.

33. Zeldovich, Y. B. Selected Works of Yakov Borisovich Zeldovich, Volume I: Chemical Physics and Hydrodynamics / Y. B. Zeldovich, G. I. Barenblatt, R. A. Sunyaev. – Princeton : Princeton University Press, 1992. – P. 404. – DOI 10.1515/9781400862979.

34. Gil, S. Fuel-N conversion to NO, N₂O and N₂ during coal combustion / S. Gil. // Fossil Fuel and the Environment. – 2012. – P. 37 – 62. – DOI 10.5772/38176.

35. Goel, S. K. Effect of NO and O₂ concentration on N₂O formation during coal combustion in a fluidized-bed combustor: Modeling results / S. K. Goel, M. Atsushi, C. J. Tullin, A. F. Sarofim. // Symposium (International) on Combustion. – 1994. – Vol. 25, № 1. – P. 1051 – 1059. – DOI 10.1016/S0082-0784(06)80743-5.

36. Hill, S. C. Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems / S. C. Hill, L. D. Smoot. // Progress in Energy and Combustion Science. – 2000. – Vol. 26, № 4-6. – P. 417 – 458. – DOI 10.1016/S0360-1285(00)00011-3.

37. Miller, J. A. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion / J. A. Miller, C. T. Bowman. // Progress in Energy and Combustion Science. – 1989. – Vol. 15, № 4. – P. 287 – 338. – DOI 10.1016/0360-1285(89)90017-8.

38. Oluwoye I. Atmospheric emission of NO_x from mining explosives: A critical review / I. Oluwoye, B. Z. Dlugogorski, J. Gore, H. C. Oskierski, M. Altarawneh. // *Atmospheric Environment*. – 2017. – Vol. 167. – P. 81 – 96. – DOI 10.1016/j.atmosenv.2017.08.006.

39. Cook, M. A. Explosive sensitivity of ammonium nitrate-hydrocarbon mixtures / M. A. Cook, E. L. Talbot. // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1951. – Vol. 43, № 5. – P. 1098 – 1102. – DOI 10.1021/ie50497a029.

40. Cooper, P. W. *Explosives Engineering* / P. W. Cooper. – 4-th edition. – Wiley-VCH, 2018. – 480 p. – ISBN 978-1-119-53717-5.

41. Agrawal, J. P. *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics* / J. P. Agrawal. – 1-th edition. – Wiley-VCH, 2010. – 498 c. – ISBN 978-3527326105. – DOI 10.1002/9783527628803.

42. Rowland, J. H. Factors affecting fumes production of an emulsion and ANFO/emulsion blends / J. H. Rowland, R. Mainiero, D. A. Hurd. // *Proceedings of the 27th Annual Conference on Explosives and Blasting Technique*, 28 – 31 January 2001 y., Orlando, Florida. – Cleveland, Ohio : ISEE. – № 2. – P. 133 – 142.

43. Mahadevan, E. G. Ammonium nitrate explosives for civil applications: slurries, emulsions and ammonium nitrate fuel oils / E. G. Mahadevan. – 1-th ed. – Wiley-VCH, 2013. – 230 p. – ISBN 978-3-527-64569-5.

44. da Silva, G. Water-in-oil emulsion foaming by thiourea nitrosation: Reaction and mass transfer / G. da Silva, B. Z. Dlugogorski, E. M. Kennedy. // *AIChE J.* – 2006. – Vol. 52, № 4. – P. 1558 – 1565. – DOI 10.1002/aic.10752.

45. da Silva, G. Nucleophilic catalysis of nitrosation: relationship between nitrosating agent equilibrium constant and catalyst nucleophilicity / G. da Silva, E. M. Kennedy, B. Z. Dlugogorski. // *Journal of Chemical Research*. – 2002. – № 12. – P. 589 – 590. – DOI 10.3184/030823402103171069.

46. Dorado, J. B. Decomposition of S-nitroso species / J. B. Dorado, B. Z. Dlugogorski, E. M. Kennedy, J. C. Mackie, J. Gore, M. Altarawneh. // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5, № 38. – P. 29914 – 29923. – DOI 10.1039/C5RA03292J.

47. Dorado, J. B. S-nitrosation of aminothiones / J. B. Dorado, B. Z. Dlugogorski, E. M. Kennedy, J. C. Mackie, J. Gore, M. Altarawneh. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 80, № 14. – P. 6951 – 6958. – DOI 10.1021/acs.joc.5b00313.

48. da Silva, G. Elementary reaction step model of the N-nitrosation of ammonia / G. da Silva, B. Z. Dlugogorski, E. M. Kennedy. // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2007. – Vol. 39, № 12. – P. 645 – 656. – DOI 10.1002/kin.20280.

49. Rayson, M. S. Experimental study of decomposition of aqueous nitrosyl thiocyanate / M. S. Rayson, J. C. Mackie, E. M. Kennedy, B. Z. Dlugogorski. // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50, № 16. – P. 7440 – 7452. – DOI 10.1021/ic102445d.

50. Способ получения полимерного эмульгатора для образования эмульсии «вода в масле» : пат. RU94022031A1 Российская Федерация, МПК C06B21/00, C06B45/00 / Соснин В. А., Хусаинов А. Р., Никитин С. Ю. ; заявитель Товарищество с ограниченной ответственностью Научно-внедренческая фирма «ХОТА» – № 94022031 ; заявл. 16.06.1994 ; опубл. 20.03.1997. – 1 с.

51. Водосодержащий стабильный взрывчатый состав : пат. RU94003786A1 Российская Федерация, МПК C06B31/28, C06B31/38, C06B45/04 / Соснин В. А., Сахипов Р.Х., Работинский Н.И., Страхов А.Г., Филинов А.И., Калашников А.Т., Борзенков Л.А., Попов Г.П. ; заявитель Государственный научно-исследовательский институт «Кристалл» – № 94003786 ; заявл. 01.02.1994 ; опубл. 27.03.1996. – 7 с.

52. Взрывчатый состав на основе безопасных компонентов : пат. RU94010777A1 Российская Федерация, МПК C06B31/28 / Соснин В. А., Сахипов Р.Х., Чумаков И.В., Филинов А.И., Калашников А.Т., Прокофьев В.Б., Родичев В. С. ; заявитель Государственный научно-исследовательский институт «Кристалл» – № 94010777 ; заявл. 25.03.1994 ; опубл. 20.12.1995. – 1 с.

53. Эмульсионная матрица типа «вода в масле» : пат. RU92006396A Российская Федерация, МПК C06B31/28, C06B45/00 / Соснин В. А., Сахипов Р.Х., Баташев А. Л. ; заявитель Государственный научно-исследовательский институт «Кристалл» – № 92006369 ; заявл. 16.11.1992 ; опубл. 20.09.1995. – 1 с.

54. Эмульсионный взрывчатый состав : пат. SU17833759A1 Союз Советских Социалистических Республик, МПК C06B31/02, C06B31/28 / Сахипов Р.Х., Соснин В. А., Баташев А. Л., Филинов А.И. ; заявитель Научно-производственное объединение «Кристалл» – № 3188105 ; заявл. 21.12.1987 ; опубл. 15.07.1994. – 3 с.

55. Эмульгирующий состав для приготовления эмульсии взрывчатых веществ и способ его получения : пат. RU2224587C2 Российская Федерация, МПК B01F17/46, B01F17/34, B01F17/16, C06B23/00 / Илюхин В. С., Соснин В. А., Карпова О. И., Егоров С. А., Шустиков Н. С., Ковалев В. А., Жуков А. А., Ананьин А. А., Янкилевич В. М., Жуков А. Н. ; заявитель ЗАО НПП «Алтайспецпродукт» – № 2001129885 ; заявл. 05.11.2001 ; опубл. 27.02.2004. – 12 с.

56. Эмульсионный взрывчатый состав (его варианты) : пат. RU2024468C1 Российская Федерация, МПК C06B31/28 / Соснин В. А., Сахипов Р. Х., Волкова Н. В., Хусаинов А. Р. ; заявитель Государственный научно-исследовательский институт «Кристалл» – № 4534804 ; заявл. 03.09.1990 ; опубл. 15.12.1994. – 1 с.

57. Эмульсионный взрывчатый состав : пат. SU1785230A1 Союз Советских Социалистических Республик, МПК C06B31/28, C06B31/02 / Сахипов Р.Х., Хусаинов А. Р., Соснин В. А., Баташев А. Л., Ожегов А.П., Филинов А.И., Работинский Н. И. ; заявитель Научно-производственное объединение «Кристалл» – № 3136369 ; заявл. 03.03.1986 ; опубл. 15.07.1994. – 3 с.

58. Бабкин, Р. С. Снижение выбросов оксидов азота при проведении массовых взрывов на открытых горных работах / Р. С. Бабкин, К. А. Кольвах, И. А. Барабошкин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2025. – № 2. – С. 16 – 27. DOI 10.25018/ 0236_1493_2025_2_0_16.

59. Катанов, И. Б. Совершенствование конструкции скважинного заряда с пеногелевой забойкой / И. Б. Катанов, П. Г. Скачилов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – № 5. – С. 43 – 46.

60. Опыт применения соляной забойки при взрывных работах на руднике им. Готвальда. – Цветная металлургия. – 1964. – № 14. – С. 58 – 64.

61. Власова, Е. А. Оценка взрывчатых характеристик и газовой вредности промышленных ВВ / Е. А. Власова, А. С. Державец, С. А. Козырев, Н. Г. Кутьин, А. А. Фильчаков. // Взрывное дело. – 2008. – № 99-56. – С. 119 – 136.

62. Козырев, С. А. Экспериментальное определение газовой вредности современных промышленных ВВ / С. А. Козырев, Е. А. Власова, А. В. Соколов, С. С. Пугачев, А. Л. Михайлов. // Безопасность труда в промышленности. – 2008. – № 2. – С. 40 – 43.

63. Козырев, С. А. Об оценке норм газовой вредности современных промышленных ВВ / С. А. Козырев, Е. А. Власова, А. В. Соколов, С. С. Пугачев, А. Л. Михайлов. // Безопасность труда в промышленности. – 2008. – № 4. – С. 36 – 38.

64. Козырев, С. А. Газовая вредность взрывчатых веществ, применяемых в горнодобывающей промышленности / С. А. Козырев, Е. А. Власова. // Горная промышленность. – 2021. – № 5. – С. 106 – 111.

65. Zawadzka-Małota, I. Testing of mining explosives with regard to the content of carbon oxides and nitrogen oxides in their detonation products / I. Zawadzka-Małota. // Journal of Sustainable Mining. – 2015. – Vol. 14, № 4. – P. 173 – 178. – DOI 10.1016/j.jsm.2015.12.003.

66. Доманов, В. П. Исследования газовой вредности взрывчатых веществ, предназначенных для формирования скважинных зарядов / В. П. Доманов, Ю. В. Варнаков, Д. Н. Батраков, К. А. Плешаков, К. Ю. Варнаков. // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2012. – № 2. – С. 51 – 57.

67. Боровков, Ю. А. Основы горного дела : учебник для вузов / Ю. А. Боровков, В. П. Дробаденко, Д. Н. Ребриков. – 4-е изд., стер. – С.-Петербург : Лань, 2026. – 508 с. : ил. – ISBN 978-5-507-51210-2.

68. Ванг, Ксюгуанг. Эмульсионные взрывчатые вещества / пер. с англ. Л. В. Орлецкая, Г. С. Яжук, Д. А. Яжук ; науч. ред. А. П. Яжук. – Москва ; Красноармейск : [ФГУП «Роспромвзрыв»], 2002. – 386 с. ; 29 см.

69. Махов, М. Н. Влияние размера частиц алюминия на теплоту взрыва алюминизированных взрывчатых композиций / М. Н. Махов. // Горение и взрыв. – 2019. – Т. 12, № 1. – С. 122 – 128. – DOI 10.30826/CE19120115.

70. Михеев, Д. И. Экспериментальное исследование параметров детонации простейших аммоналов / Д. И. Михеев, В. В. Кузьмин, И. Б. Ковешников. // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25, № 12(128). – С. 83 – 86.

71. Xiao, F. Влияние размера частиц алюминия, содержания твердого вещества и соотношения Al/O на характеристики подводного взрыва алюмосодержащих взрывчатых веществ / F. Xiao, W. Gao, J. Li, R. Yang. // Физика горения и взрыва. – 2020. – Т. 56, № 5. – С. 91 – 98. – DOI 10.15372/FGV20200509.

72. Козак, Г. Д. Экспериментальное исследование параметров детонации простейших аммоналов / Г. Д. Козак, Н. И. Акинин, Д. И. Михеев, В. В. Кузьмин. // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. – 2013. – № 7-8 (61-62). – С. 35 – 39.

73. Султанов, Е. В. Метод оценки выбросов загрязняющих веществ в окружающую среду при применении промышленных взрывчатых веществ / Е. В. Султанов, Д. А. Булушев, Н. И. Акинин // Химическая промышленность сегодня. – 2023. – № 4. – С. 30 – 36.

74. Султанов Е.В. О методиках оценки выбросов и сбросов загрязняющих веществ при применении аммиачно-селитренных промышленных взрывчатых веществ эмульсионного типа / Е. В. Султанов, Д. А. Булушев, Н. И. Акинин. // Образование и наука для устойчивого развития : XV Международная научно-практическая конференция, посвящённой Международному году фундаментальных наук в интересах устойчивого развития, Москва, 18–21 апреля 2023 года. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2023. – С. 186 – 189.

75. Михеев Д.И. Практика исследования продуктов взрыва промышленных взрывчатых веществ / Д. И. Михеев, Е. В. Султанов, А. А. Чукарева [и др.]. // Успехи в специальной химии и химической технологии : Материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 90-летию

Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева, 120-летию профессора К.К. Андреева, 130-летию профессора А.С. Бакаева, Москва, 24–25 апреля 2025 года. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2025. – С. 334 – 337.

76. Булушев Д.А. Обеспечение экологической безопасности при эксплуатации промышленных взрывчатых веществ / Д. А. Булушев, Е. С. Солодухин, Е. В. Султанов, А. Н. Шушпанов. // Техногенная и природная безопасность. Медицина катастроф (Safety-2023) : Сборник научных трудов VII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Саратов, 19–20 октября 2023 года. – Саратов: ООО «Центр социальных агроинноваций СГАУ», 2023. – С. 439 – 445.

77. Султанов, Е. В. Количественное определение оксидов азота (II) в продуктах взрыва модельных промышленных составов на основе нитрата аммония / Е. В. Султанов, Д. А. Булушев, Н. И. Акинин, С. П. Смирнов. // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 10(259). – С. 124 – 128.

78. Султанов Е.В. Количественное определение газовой вредности и содержания оксидов азота (II) в продуктах взрыва модельных промышленных составов на основе аммиачной селитры / Е. В. Султанов, Д. А. Булушев, Н. И. Акинин. // V Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции, Москва, 17–18 мая 2022 года. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2022. – С. 137 – 142.

79. Булушев, Д. А. Снижение экологического вреда от применения аммиачно-селитренных промышленных взрывчатых веществ / Д. А. Булушев, Е. В. Султанов, Н. И. Акинин, С. П. Смирнов. // Взрывное дело. – 2023. – № 141-98. – С. 168 – 184.

80. Сильвестров, В. В. Измерение температуры ударно-сжатой эмульсионной матрицы / В. В. Сильвестров, С. А. Бордзиловский, М. А. Гулевич, С. М. Караханов, В. В. Пай, А. В. Пластинин. // Физика горения и взрыва. – 2016. – Т. 52, № 2. – С. 138 – 145. – DOI 10.15372/FGV20160216.

81. Малкин, А. Я. Структура и реологические свойства высококонцентрированных эмульсий. Современный взгляд / А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин. – Текст : непосредственный // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, № 8. – С. 803 – 825.

82. Helgeson, M. E. Viscoelasticity and shear melting of colloidal star polymer glasses / M. E. Helgeson, N. J. Wagner, D. Vlassopoulos. // Journal of Rheology. – 2007. – Vol. 51, № 2. – P. 297 – 316. – DOI 10.1122/1.2433935.

83. Schröder-Turk, G. E. Disordered spherical bead packs are anisotropic / G. E. Schröder-Turk, W. Mickel, M. Schröter, G. W. Delaney, M. Saadatfar, T. J. Senden, K. Mecke, T. Aste. // Europhysics Letters Association. – 2010. – Vol. 90, № 3. – P. 34001. – DOI 10.1209/0295-5075/90/34001.

84. Santos de Oliveira, I. S. The origin of flow-induced alignment of spherical colloids in shear-thinning viscoelastic fluids / I. S. Santos de Oliveira, W. K. den Otter, W. J. Briels. // The Journal of chemical physics. – 2012. – Vol. 137, № 20. – P. 204908. – DOI 10.1063/1.4767721.

85. Gang, H. Emulsion glasses: A dynamic light-scattering study / H. Gang, A. H. Krall, H. Z. Cummins, D. A. Weitz. // Physical Review E. – 1999. – Vol. 59, № 1. – P. 715 – 721. – DOI 10.1103/PhysRevE.59.715.

86. Mason, T. G. Yielding and flow of monodisperse emulsions / T. G. Mason, J. Bibette, D. A. Weitz. // Journal of colloid and interface science. – 1996. – Vol. 179, № 2. – P. 439 – 448. – DOI 10.1006/jcis.1996.0235.

87. Mason, T. G. Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli of concentrated emulsions / T. G. Mason, M-D. Lacasse, G. S. Grest, D. Levine, J. Bibette, D. A. Weitz. // Physical Review E. – 1997. – Vol. 56, № 3. – P. 3150. – DOI 10.1103/PhysRevE.56.3150.

88. Mason, T. G. New fundamental concepts in emulsion rheology / T. G. Mason. // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 1999. – Vol. 4, № 3. – P. 231 – 238. – DOI 10.1016/S1359-0294(99)00035-7.

89. Datta, S. S. Rheology of attractive emulsions / S. S. Datta, D. D. Gerrard, T. S. Rhodes, T. G. Mason, D. A. Weitz. // *Physical Review E*. – 2011. – Vol. 84, № 4. – P. 041404. – DOI 10.1103/PhysRevE.84.041404.

90. Princen, H. M. Rheology of foams and highly concentrated emulsions: III. Static shear modulus / H. M. Princen, A. D. Kiss. // *Journal of colloid and interface science*. – 1986. – Vol. 112, № 2. – P. 427 – 437. – DOI 10.1016/0021-9797(86)90111-6.

91. Princen, H. M. Pressure/volume/surface area relationships in foams and highly concentrated emulsions: Role of volume fraction / H. M. Princen. // *Langmuir*. – 1988. – Vol. 4, № 1. – P. 164 – 169. – DOI 10.1021/la00079a030.

92. Ананьин, А. В. К исследованию детонационной способности матриц эмульсионных ВВ / А. В. Ананьин, С. А. Колдунов. // IX Харитоновские тематические научные чтения: тр. междунар. конф. – Саратов : РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. – С. 93 – 96.

93. Горинов, С. А. Физико-математическая модель детонации эмульсионных взрывчатых веществ, сенсibilизированных газовыми порами. Стационарный режим / С. А. Горинов. / Труды XV Международной научно-практической конференции по взрывному делу ; 6 – 12 сентября 2015 г. – Ялта, Республика Крым, Россия. – С. 33 – 45.

94. Кутузов, Б. Н. Физико-технические основы создания эмульсионных и гранулированных ВВ и средств их инициирования / Б. Н. Кутузов, С. А. Горинов. / Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2011. – № 3-1. – С. 34 – 52.

95. Караханов, С. М. Время формирования горячих точек при ударном сжатии микробаллонов в конденсированной среде / С. М. Караханов, А. В. Пластинин, Д. С. Бордзиловский, С. А. Бордзиловский. // *Физика горения и взрыва*. – 2016. – Т. 52, № 3. – С. 105 – 113. – DOI 10.15372/FGV20160315.

96. Lee, J. Detonation behavior of emulsion explosives / J. Lee, P.-A. Persson. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 1990. – Vol. 15, № 5. – P. 208 – 216. – DOI 10.1002/prop.19900150507.

97. Lee, J. Detonation and shock initiation properties of emulsion explosive / J. Lee, F. W. Sandstrom, B. G. Craig, P.-A. Persson. // Proc. 9th intern. Symp. on Detonation. – Portland, Oregon, 1989. – P. 263 – 271.

98. Gorinov, S. A. Physical and technical evaluation of possibility using low-density explosives in smooth blasting / S. A. Gorinov, I. Y. Maslov. // 11th International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting ; 24 – 26 august 2015 г. – Sydney, Australia : AIMM. – P. 555 – 564.

99. Сильвестров, В. В. Ударная сжимаемость эмульсионной матрицы при давлении до 37 ГПа / В. В. Сильвестров, А. С. Юношев, А. В. Пластинин, С. И. Рафейчик. // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 110 – 116.

100. Булушев, Д. А. Определение водоустойчивости аммиачно-селитренных промышленных взрывчатых веществ / Д. А. Булушев, Е. В. Султанов, Н. И. Акинин, С. П. Смирнов. // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – № 1. – С. 41 – 50.

101. Султанов, Е. В. Определение детонационных характеристик промышленного эмульсионного взрывчатого вещества электромагнитным методом / Е. В. Султанов, А. К. Шептухин, А. А. Чукарева, Д. И. Михеев. // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 10(289). – С. 138 – 140.

102. Султанов, Е. В. Исследование влияния сенсбилизатора на детонационные характеристики эмульсионного взрывчатого вещества электромагнитным методом / Е. В. Султанов, Д. И. Михеев, Е. С. Солодухин, Н. И. Акинин. // Химическая промышленность сегодня. – 2025. – № 3. – С. 41 – 45.

103. Юношев, А. С. Детонационное давление эмульсионного взрывчатого вещества, сенсбилизированного полимерными микробаллонами / А. С. Юношев, С. А. Бордзиловский, М. С. Воронин, С. М. Караханов, С. Н. Макаров, А. В. Пластинин // Физика горения и взрыва. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 60 – 68. – DOI 10.15372/FGV20190408.

104. Соснин, В. А. Особенности механизма детонации эмульсионных взрывчатых веществ / В. А. Соснин, С. Э. Межеричкий, Ю. Г. Печенев,

А. И. Михайлюкова, А. Б. Севастьянов. // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 19. – С. 28 – 33.

105. Жданов, Ю. В. Полимерные микросферы в эмульсионных взрывчатых веществах / Ю. В. Жданов, С. Р. Андержанов, В. А. Соснин, А. В. Соснин. // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 19. – С. 7 – 10.

106. Варнаков, Ю. В. Анализ существующих эмульсионных взрывчатых веществ II класса, предназначенных для ведения взрывных работ шпуровыми зарядами малого диаметра / Ю. В. Варнаков, А. Ф. Макаров, К. Ю. Варнаков. // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2012. – № 2. – С. 141 – 147.

107. Лавров, В. В. Влияние химического состава окислителя на параметры детонации эмульсионных взрывчатых веществ / В. В. Лавров, П. В. Комиссаров, А. В. Михайлов. // Химическая физика. – 2019. – Т. 38, № 8. – С. 46 – 51. – DOI 10.1134/S0207401X19080090.

108. Жданов, Ю. В. Полимерные микросферы в эмульсионных взрывчатых веществах / Ю. В. Жданов, С. Р. Андержанов, В. А. Соснин, А. В. Соснин. // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 19. – С. 7 – 10.

109. Маслов, И. Ю. Влияние размеров глобул эмульсии на детонационные характеристики ЭВВ при их сенсibilизации пластиковыми полимикросферами / И. Ю. Маслов. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2011. – № 8. – С. 352 – 355.

110. Горинов, С. А. Оценка детонационных параметров эмульсионных взрывчатых веществ сенсibilизированных пластиковыми полимикросферами / С. А. Горинов, И. Ю. Маслов. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2011. – № S3-1. – С. 53 – 63.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Акционерное Общество
«НИТРО СИБИРЬ»
 (АО «НИТРО СИБИРЬ»)
 105064, г. Москва, вн. тер. г. Муниципальный
 округ Басманный, ул. Старая Басманная,
 д. 13, стр. 1, кв. 3
 тел.: +7 499 267 03 85
 e-mail: reception@nitros.ru
www.nitros.ru
 ОКПО 05608605, ОГРН 1027700083795
 ИНН/КПП 7701035318/770101001



«NITRO SIBIR» АО
 105064, Moscow, ext. ter. Basmanny
 Municipal District, st. Staraya Basmannaya,
 13, building 1, apt. 3
 tel.: +7 499 267 03 85
 e-mail: reception@nitros.ru
www.nitros.ru
 ОКПО 05608605, ОГРН 1027700083795
 INN/KPP 7701035318/770101001

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор, д.т.н.

Е. И. Жученко



МП

«27» февраля 2026 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Результатов диссертационной работы Е. В. Султанова на тему
**«МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ ЭКОЛОГИЧНЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ
 ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ
 СОСТАВОВ»**, выдвинутой на соискание ученой степени кандидата
 технических наук

Результаты экспериментальных исследований, выполненных Е. В. Султановым и посвященных обоснованию критериев оптимизации рецептур ЭВВ, а также рекомендации по их разработке, направленные на снижение газовой вредности и загрязнения атмосферного воздуха на объектах горнодобывающей отрасли, были применены при выполнении НИОКР по разработке технологии производства патронированных ЭВВ «СИБИРИТ®», чувствительных к капсулю-детонатору. Технология выполнена в полном соответствии с актуальными нормативными требованиями.

Разработанная технология подвергнута промышленным испытаниям и экспертной оценке внутреннего аудита компании, в рамках которых доказана ее эффективность.

Директор технического департамента

А. Н. Константинов

Главный технолог,
 кандидат технических наук

Д. А. Булушев