

**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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И Менделеева» на кафедре техносферной безопасности

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор, заведующий кафедрой техносферной безопасности, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Акинин Николай Иванович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, ведущий научный сотрудник отдела № 5 «Отдел проблем геомеханики и разрушения горных пород» федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН)
Франтов Александр Евгеньевич

кандидат технических наук, директор Автономной Некоммерческой Научной Организации «Научно-исследовательский Институт Технологий и Безопасности Взрывных Работ»
Маслов Илья Юрьевич

Ведущая организация АО «Государственный научно-исследовательский институт «Кристалл»

Защита состоится «26» мая 2026 г. в 11.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.02 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», а также на официальном сайте:

https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «___» апреля 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.02
доктор химических наук, профессор

Козловский Р.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 сенсibilизации, 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 России 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 преобладающими 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 V. 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 сенсбилизатора. Сенсбилизатор 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 сенсбилизатора 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.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Chemical Abstracts. Результаты научного исследования были представлены на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 5 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована необходимость изучения экологических аспектов применения ПЭВВ на основе статистики их использования, а также анализа отсутствия возможности адекватного прогнозирования и экспериментального определения образования продуктов взрыва. Сделан вывод о целесообразности проведения дополнительных исследований влияния различных факторов на газовую вредность эмульсионных составов, который подтвержден результатами измерений детонационных характеристик. Приведена историческая справка.

В первой главе описывается проблема применения ПЭВВ и влияние токсичных продуктов взрыва на окружающую среду и человека. Рассмотрены механизмы образования оксидов азота.

Во второй главе описываются применяемые на текущий момент подходы к компоновке рецептур эмульсионных матриц для ПЭВВ с указанием дозировки компонентов и их влияния на технологические характеристики. Обращается внимание, на то, что существующие подходы к компоновке не учитывают влияние варьирования компонентов на газовую вредность. Рассматриваются способы лабораторного измерения газовой вредности ПЭВВ, производится их сравнение и делается вывод о возможности дальнейшего уменьшения масштаба проводимых испытаний. Описываются различные методы повышения экологичности ПЭВВ и улучшения их детонационных характеристик путем внесения различных специальных добавок.

Третья глава посвящена исследованию влияния состава ПЭВВ на их экологичность. Подробно описана разработанная лабораторная установка для исследования продуктов взрыва зарядов ПЭВВ малого диаметра на основе бомбы Бихеля. Принципиальная схема лабораторного стенда показана на рисунке 1.

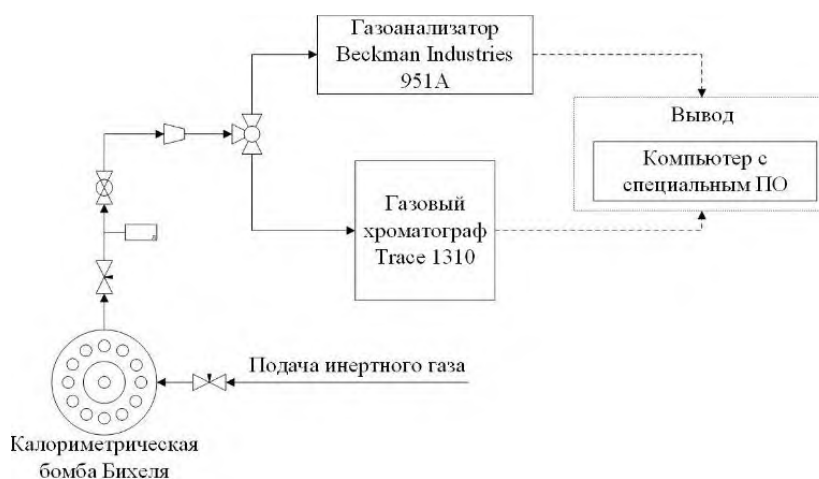


Рисунок 1 – Лабораторный стенд для анализа продуктов взрыва в бомбе Бихеля

За счет избыточного давления, которое образуется в бомбе Бихеля становится возможным непрерывная подача пробы в анализатор и газоанализатор без необходимости создания замкнутой линии подачи газа и использования нагнетательного оборудования. Так же преимуществом данного подхода является проведение опытов в инертной среде азота, исключаяющей вторичные взаимодействия продуктов взрыва с атмосферным воздухом.

Для проведения экспериментов по определению влияния состава эмульсионной матрицы на состав продуктов взрыва ПЭВВ были разработаны различные рецептуры. Они имели основное отличие друг от друга в характеристике КБ, который указывается в наименовании ЭНА. Типовой состав эмульсионной матрицы указан в таблице 1.

Таблица 1 – Типовой состав эмульсионной матрицы

Компонент	Содержание, масс. %
Окислитель	84,1 ± 1,0
Вода	9,8
Топливная фаза	6,0 ± 1,0

Варьирование КБ проводилось путем увеличения или уменьшения топливной фазы за счет аммиачной селитры в растворе окислителя (диапазон указан в таблице 1) при фиксированном количестве эмульгатора (входящем в состав топливной фазы) и воды. Пропорции соответствуют ПЭВВ, чувствительным к иницированию капсульдетонатором. Из общего ряда выделяется состав, содержащий большее количество воды, являющийся основой ЭНА «-1».

Сенсибилизация проводилась тремя способами: использованием стеклянной микросферы 3М™, полимерной микросферы Expancel 461 DET 40d25 и газогенерирующей добавкой (далее – ГГД), представляющей собой водный раствор нитрита натрия. ПЭВВ помещалось в стальную оболочку диаметром 32 мм с толщиной стенки 4 мм, масса вещества в заряде 0,1 кг.

Заряды размещались в бомбе Бихеля, после чего ее герметизировали и продували азотом для удаления атмосферного воздуха. Подрыв заряда проводили, используя инициатор массой 0,01 кг. После взрыва измерялось давление образовавшихся продуктов. Подача газов в газоанализатор оксидов азота и хроматограф регулировалось редуктором.

Характеристика зарядов представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика использованных зарядов

Модельное состав	КБ	Содержание сенсibilизатора, %	Плотность, г/см ³
ЭНА «0»	0	1,0*	≈ 1
		5,0	
ЭНА «+3»	3,00	1,0*	
		5,0	
ЭНА «-1»	-1,00	3,0**	
ЭНА «-2»	-2,54	1,0*	
		5,0	
		0,5**	
ЭНА «-6»	-6,25	5,0	
		1,0*	
		5,0	

* – полимерная микросфера; ** – ГГД

На примере состава ЭНА «-1» дана оценка адекватности использованного метода определения состава продуктов взрыва (таблица 3).

Таблица 3 – Содержание СО и NO (л/кг) в продуктах взрыва образцов ЭНА «-1»

№ опыта	СО	NO _x	Условный СО, л/кг
1	25,46	0,41	28,13
2	24,89	0,43	27,69
3	22,63	0,44	25,49
4	24,39	0,53	27,84
5	28,43	0,61	32,40
6	26,66	0,52	30,04
7	25,38	0,42	28,11
8	24,70	0,46	27,69
9	25,27	0,47	28,33
10	25,74	0,49	28,93
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

Собранный лабораторный стенд дает достоверные данные, имеет удовлетворительную сходимость и воспроизводимость данных в рамках серии экспериментов. Подобные серии опытов были проведены для остальных составов. Показаны результаты проведенных экспериментов по изучению влияния состава эмульсионной матрицы ЭНА и сенсibilизации на продукты взрыва (таблица 4).

Таблица 4 – Содержание основных токсичных газов в продуктах взрыва модельных составов

Модельный состав	КБ	Содержание сенсibilизатора, %	Удельных выход газов, л/кг		Газовая вредность, л/кг
			NO	CO	
ЭНА «0»	0	1,0*	1,40	14,56	23,66

Окончание таблицы 4 – Содержание основных токсичных газов в продуктах взрыва модельных составов

Модельный состав	КБ	Содержание сенсibilизатора, %	Удельных выход газов, л/кг		Газовая вредность, л/кг
			NO	CO	
ЭНА «0»	0	5,0	2,43	21,23	37,03
ЭНА «+3»	+3,00	1,0*	1,64	15,68	26,34
		5,0	1,86	26,55	38,64
ЭНА «-2»	-2,54	1,0*	0,21	22,03	23,36
		5,0	0,21	20,87	22,25
		0,5**	0,45	25,16	28,09
ЭНА «-6»	-6,25	1,0*	1,20	63,33	71,13
		5,0	2,21	43,67	58,04

* – полимерная микросфера; ** – ГГД

Состав ЭНА «-1» использовался для демонстрации работоспособности методики и не участвовал в общем сравнении, поскольку имеет существенные отличия по рецептуре, являясь составом, моделирующим эмульсии для скважинного заряжения.

Изучение влияния сенсibilизатора и КБ на газовую вредность показано на рисунке 2.

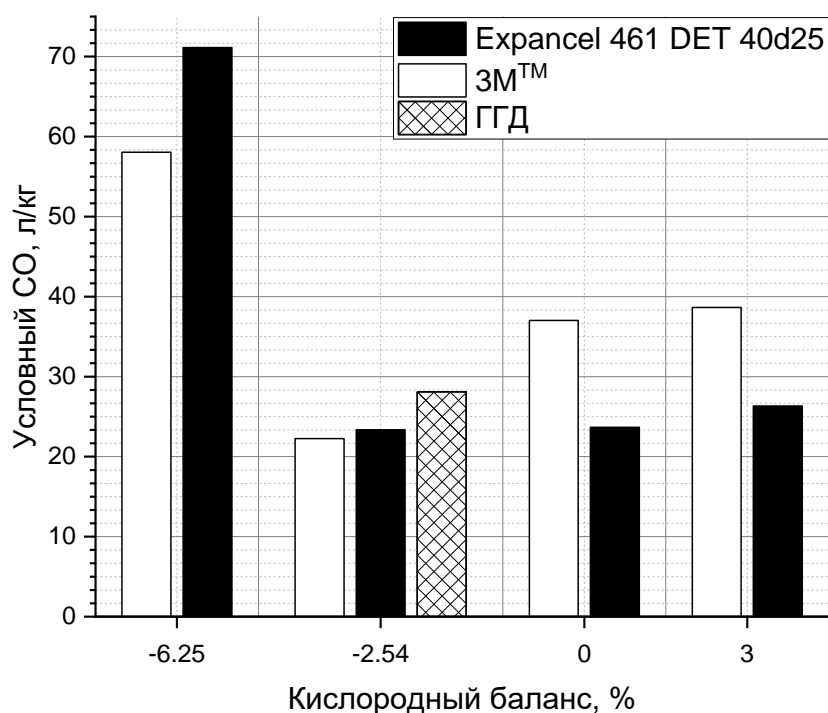


Рисунок 2 – Зависимость газовой вредности от сенсibilизатора и КБ

Очевидно, что основное влияние на состав продуктов взрыва, и как следствие, на газовую вредность оказывает КБ эмульсионной матрицы. При этом заметно, что

минимум газовой вредности, вне зависимости от используемого сенсibilизатора, наблюдается не в области стехиометрии при нулевом КБ, а в слабоотрицательной области.

Влияние сенсibilизатора на газовую вредность зависит как от природы самого сенсibilизатора, так и от эмульсионной матрицы, в которой он применяется. Один и тот же сенсibilизатор может оказывать противоположный эффект в зависимости от КБ эмульсии, что явно видно на рисунке 2. Использование полимерного сенсibilизатора Expancel, включающего горючий компонент в области положительного КБ приводит к существенному снижению образования оксидов углерода и азота, снижая газовую вредность на 38,1 %. В случае отрицательного КБ происходит повышение образования условного СО на 18,4 %. Отмечается, что в области слабоотрицательного КБ влияние сенсibilизатора на газовую вредность минимально и составляет около 5 %. В случае сенсibilизации раствором нитрита натрия прирост удельного образования токсичных газов при пересчете в условный СО составил около 20 %. Вероятно, это связано со сменой режима детонационного процесса из-за менее равномерного расположения «горячих точек» вместе с увеличением их размера, и как следствие увеличения влияния критического диаметра детонации.

Согласно проведенным расчетам по брутто-формулам, предоставленным производителем, смена соотношения этих компонентов (замена эмульгатора) не влияет на КБ эмульсионной матрицы (изменение около 0,1 %). В рамках проведенных экспериментов явное влияние марки эмульгатора на газовую вредность не обнаружено, что требует дополнительных исследований.

Четвертая глава повествует о влиянии состава эмульсионной матрицы и сенсibilизации на детонационные характеристики ЭНА. Дано подробное описание использованной методики измерения детонационных характеристик. В данной главе изучаются детонационные характеристики ЭНА, обладающего наименьшей газовой вредностью. Изучается влияние соотношения окислителя с горючим при равном содержании поверхностно-активных веществ (далее – ПАВ) и варьирования типов сенсibilизации (характеристики в таблице 5).

Таблица 5 – Характеристика использованных зарядов

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

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 3MTM с размером частиц от 60 до 69 мкм; и путем химической сенсibilизации добавлением водного раствора нитрата натрия.

Полученное ПЭВВ в количестве 0,17 кг помещалось в оболочку в виде пластиковой полой 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.

Всего было проведено три серии испытаний для каждого состава. Во всех случаях наблюдалась полная детонация зарядов. Результаты показаны в таблице 6.

Таблица 6 – Полученные детонационные характеристики составов ЭНА

Состав	Сенсibilизатор	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 TM	$5,21 \pm 0,08$	7,33	1,38
	ГГД	$3,70 \pm 0,21$	3,31	0,84
ЭНА «+3»	3M TM	$4,56 \pm 0,12$	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 6, 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.

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

На рисунке 5 показано сравнение усредненных профилей массовой скорости продуктов и давления взрыва исследуемых составов ЭНА «-2».

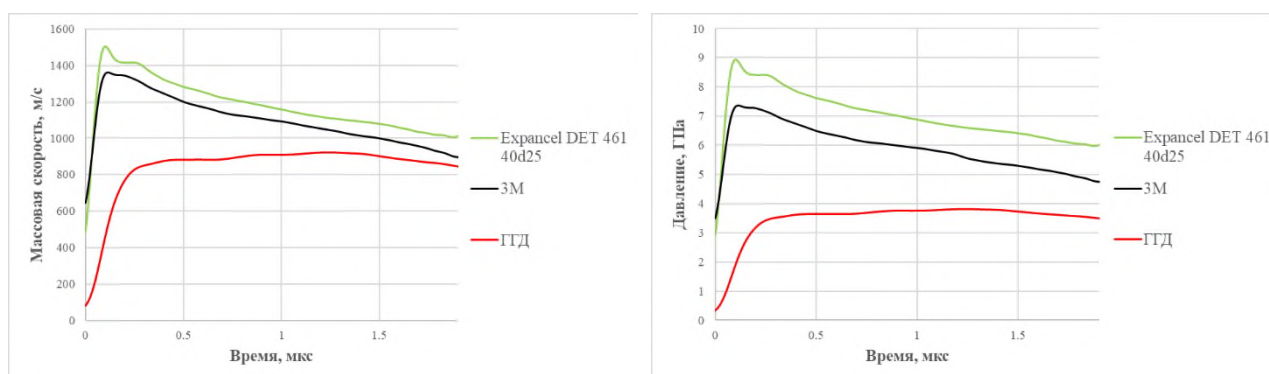


Рисунок 5 – Усредненные профили массовой скорости продуктов взрыва и давления взрыва ЭНА «-2»

Анализ рисунка показывает, что выбор сенсibilизатора оказывает значительное влияние на детонационные характеристики заряда, что подтверждается исследованиями другими методами на схожих составах. Видно, что в случае использования микросферы Expancel прослеживается явная зона химика с плоскостью Чепмена-Жуге в районе 0,175 мкс. Значения массовой скорости и давления взрыва в точке Чепмена-Жуге составляют 1,36 км/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 этом сопоставление результатов газовой вредности этих составов, которые показывают схожие значения с полученными детонационными профилями приводит к выводу о том, что в области минимума газовой вредности сенсibilизатор воздействует только на энергетические параметры протекающих процессов, в то время как состав продуктов задается соотношением компонентов эмульсионной матрицы.

Характер кривой массовой скорости и давления для состава, сенсibilизированного химическим способом, существенно отличается от остальных, имеет место длительное время завала переднего фронта осциллограммы. Полученные значения детонационных характеристик существенно отличаются. Это свидетельствует о неустойчивом характере детонационного процесса. Для проверки влияния критической плотности состава были проведены дополнительные серии экспериментов при плотности состава $0,9 \text{ г/см}^3$ и $0,8 \text{ г/см}^3$. Характер поведения кривой

массовой скорости, давления взрыва, а также детонационные характеристики не изменились, что свидетельствует о близости критического диаметра заряда при используемой схеме сенсбилизации. Такой результат связан с тем, что добиться равномерного распределения и малого размера пузырьков газа крайне трудно из-за процессов их коалесценции при механических воздействиях на массу эмульсии и неупорядоченности протекающей химической реакции, что приводит к уменьшению количества и качества «горячих точек».

На рисунке 6 представлено сравнения давления взрыва всех составов ЭНА, содержащих в качестве сенсбилизатора микросферу 3МTM, после дополнительной обработки указанным ранее алгоритмом.

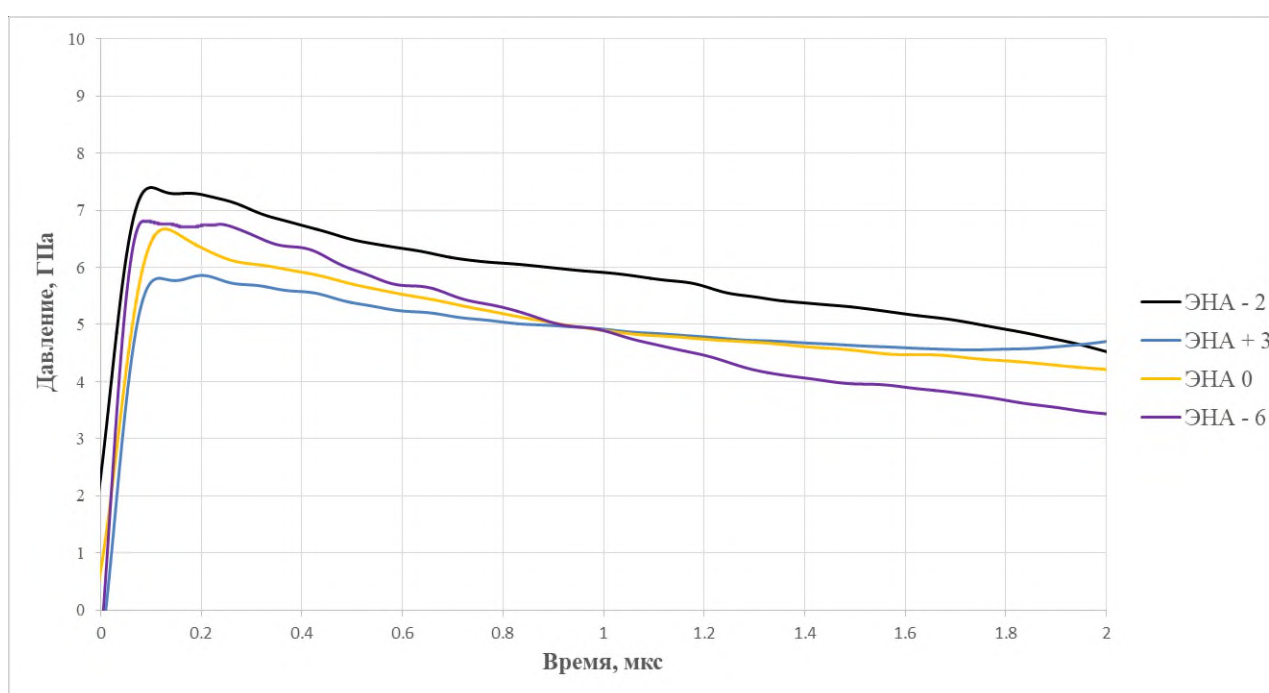


Рисунок 6 – Профили давления взрыва составов ЭНА, содержащих в качестве сенсбилизатора микросферу 3МTM

Во всех случаях подтверждается устойчивая детонация образцов. По рисунку 6 заметно, что 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 у составов ЭНА «0» и ЭНА «-2» примерно совпадающие. Взяв во внимание значение скорости детонации можно предположить, что ЭНА «-6» имеет детонационные характеристики выше ЭНА «+3» и ЭНА «0», стремясь к характеристикам ЭНА «-2».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении дана оценка применимости использованных методов измерения газовой вредности и детонационных характеристик для высокоэнергетических эмульсионных взрывчатых составов. 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 ЗМ™ 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 вкпе 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 хемиллюминесцентным 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 рецептур 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 сенсibilизатора на газовую вредность. Установлено, что влияние зависит от рецептуры эмульсионной матрицы. Горючий сенсibilизатор снижает газовую вредность в случае составов с положительным и нулевым кислородным балансом, но резко увеличивает при отрицательном. Инертный сенсibilизатор имеет противоположный эффект. Обнаружено, что в области слабоотрицательного кислородного баланса влияние сенсibilизатора не значительно,

что связывается с особенностями прохождения химических реакций рассматриваемой гетерогенной системы.

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

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Султанов, Е. В. Исследование влияния сенсibilизатора 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. (**Chemical Abstracts**)
2. 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. (**Chemical Abstracts**)

Публикации в прочих изданиях:

1. 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.

Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях
(конференциях, съездах, симпозиумах, конгрессах):

1. 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.
2. 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, посвященной 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.