

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
СУМСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

ЕФИМЕНКО АННА АЛЕКСАНДРОВНА

УДК 661.2.502

**СНИЖЕНИЕ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ
СРЕДУ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ВОДОСТОЙКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО
ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА**

Специальность 21.06.01– экологическая безопасность

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель –
Закусило Василий Романович
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник**

Сумы – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
РАЗДЕЛ 1. АКТУАЛЬНОСТЬ СОЗДАНИЯ ВОДОСТОЙКОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА, СНИЖАЮЩЕГО ТЕХНОГЕННУЮ НАГРУЗКУ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ.....	13
1.1 Использование нитрата аммония в промышленных взрывчатых веществах.....	13
1.2 Свойства нитрата аммония	15
1.3 Методы снижения водорастворимости нитрата аммония при контакте с подземными водами.....	19
1.4 Анализ влияния на окружающую среду существующих промышленных взрывчатых веществ.....	21
1.4.1 Нитратаммониевые взрывчатые вещества с дизельным топливом.....	21
1.4.2 Эмульсионные взрывчатые вещества.....	24
1.4.3 Нитратаммониевые взрывчатые вещества с тротилом.....	26
1.5 Способы капсулирования гранулированных материалов.....	31
1.6 Использование утилизируемых нитратцеллюлозных порохов в промышленных взрывчатых веществах.....	33
Выводы по разделу 1.....	41
РАЗДЕЛ 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА, СНИЖАЮЩЕГО ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ ОПАСНОСТЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ.....	43
2.1 Определение термодинамических характеристик разрабатываемого промышленного взрывчатого вещества.....	44
2.2 Экспериментальная установка для нанесения нитратцеллюлозного покрытия на гранулы нитрата аммония.....	46
2.3 Методика проведения экспериментального исследования	

процесса получения ПВВ	48
2.4 Методика определения вязкости нитратцеллюлозного лака.....	49
2.5 Методика оценки структуры гранул аммопора–В	50
2.6 Термический анализ аммопора–В и его компонентов.....	51
2.7 Методика определения содержания растворителя в НЦ покрытии.....	52
2.8 Определение удельного объемного электрического сопротивления.....	55
2.9 Методика определения водопроницаемости НЦ пленок для оценки степени проникновения нитрата аммония в грунтовую экосистему.....	56
2.10 Определения взрывчатых характеристик ПВВ.....	58
Выводы по разделу 2.....	59
РАЗДЕЛ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОМЫШЛЕННОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА.....	60
3.1 Разработка рецептуры взрывчатого вещества для улучшения экологических показателей продуктов взрыва.....	60
3.2 Дифференциально–термический анализ состава ПВВ.....	63
3.3 Термодинамические расчеты характеристик ПВВ на основе нитрата аммония.....	66
3.4 Определение состава газообразных продуктов взрыва аммопора–В.....	68
Выводы по разделу 3.....	69
РАЗДЕЛ 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА МАРКИ «АММОПОР–В».....	70
4.1 Приготовление нитратцеллюлозного лака.....	70
4.1.1 Определение вязкости нитратцеллюлозного лака.....	72

4.2 Исследования процесса нанесения нитратцеллюлозного покрытия на гранулированный нитрат аммония.....	74
4.2.1 Физическая модель процесса нанесения покрытия на гранулы в псевдооживленном слое.....	74
4.2.2 Определение размеров зоны орошения и характеристик форсунки при распылении лака в псевдооживленный слой.....	75
4.2.3 Кинетические закономерности нанесения покрытия на гранулы нитрата аммония.....	80
4.3 Технологический процесс получения промышленного взрывчатого вещества аммопор–В.....	86
4.4 Оценка рецептурной стоимости промышленного взрывчатого вещества аммопор–В.....	92
Выводы по разделу 4.....	93
РАЗДЕЛ 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЛАГОИЗОЛИРУЮЩЕГО НИТРАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПОКРЫТИЯ.....	95
5.1 Метод получения НЦ покрытия на пластинах.....	96
5.2 Исследование диффузии воды и нитрата аммония через НЦ покрытие.....	97
5.3 Определение водопроницаемости НЦ пленок.....	101
5.4 Исследование влагопроницаемости и водопоглощения НЦ покрытия.....	102
Выводы по разделу 5.....	105
РАЗДЕЛ 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОСТОЙКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ.....	106
6.1 Определение прочности гранул аммопора–В.....	106
6.2 Распределение толщины НЦ покрытия на гранулах аммопора–В.....	107

6.3	Определение остаточного растворителя.....	108
6.4	Определение количества нитрата аммония проникающего через нитратцеллюлозное покрытие в воду	109
6.5	Снижение статического электричества аммопора–В.....	110
6.6	Определение концентрации нитрата аммония в водной среде при применении аммопора–В.....	113
6.7	Определение взрывчатых характеристик аммопора–В.....	114
6.8	Сравнительные характеристики аммопора–В с эмульсионными ВВ и граммонитом 79/21 ГС.....	116
	Выводы по разделу 6.....	118
	ВЫВОДЫ.....	120
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	123
	ПРИЛОЖЕНИЯ	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Рост объемов применения различных видов промышленных взрывчатых веществ (ПВВ) для добычи полезных ископаемых сопровождается увеличением техногенной нагрузки на окружающую среду. В частности, негативное влияние на окружающую среду оказывают вредные газы, образующиеся при взрывчатом превращении ПВВ, загрязняя воздушное пространство. Кроме того, в Украине накопилось значительное количество непригодных для дальнейшего использования боеприпасов, длительное хранение взрывопожароопасных материалов приводит к загрязнению значительных территорий.

Обеспечение экологической безопасности при утилизации конверсионных порохов связано с необходимостью соблюдения законодательных требований в области охраны окружающей среды. Среди методов, которые используются при ликвидации устаревших порохов, наиболее известны – сжигание на открытых площадках, подрыв, дальнейшая их переработка или хранение. Дальнейшее хранение боеприпасов и сжигание на открытых площадках приводит к значительному повышению уровня экологической опасности.

Нитрат аммония (НА) является наиболее распространенным веществом, которое используют как окислитель в составе большинства промышленных взрывчатых веществ. Высокая растворимость НА в воде приводит к загрязнению грунтовых вод при применении нитратаммониевых промышленных взрывчатых веществ в обводненных скважинах. Кроме того, нитрат аммония, который находится в составе взрывчатого вещества, при проведении взрывных работ вымывается и попадает в трещины извлекаемой породы, что приводит к накоплению нитратных соединений. Уменьшить действие указанных факторов позволит капсулирование нитрата аммония. Образование прочной оболочки на гранулах НА замедлит процесс его

растворения в обводненных скважинах. Такой подход позволит также улучшить характеристики взрывчатого вещества при применении высокоэнергетического материала в качестве пленкообразователя. Использование утилизируемых порохов на основе нитратов целлюлозы, изъятых из устаревших боеприпасов, снижает опасность возникновения техногенных катастроф, которые имели место при хранении этих боеприпасов.

Переработка устаревших порохов для получения нового промышленного взрывчатого вещества позволит повысить энергетические характеристики, водостойкость, снижение скорости проникновения НА в водную среду и возможность применения в любых климатических условиях, является актуальным вопросом в мировой практике.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Диссертационная работа выполнялась согласно с «Государственной целевой оборонной программой утилизации обычных видов боеприпасов, непригодных для дальнейшего использования и хранения, на 2008–2017 г.», утвержденной постановлением Кабинета Министров Украины от 22 октября 2008 г., № 940; «Насыщение материалов на основе нитратов целлюлозы нитроэфирными пластификаторами» (ДР № 0114U001268).

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является снижение техногенного воздействия на окружающую среду путем применения вместо традиционных промышленных взрывчатых веществ, водостойкое нитратаммониевое взрывчатое вещество на основе конверсионных порохов или баллиститного ракетного топлива, извлеченных из устаревших боеприпасов.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

– провести оценку факторов формирования экологической опасности при применении нитратаммониевых промышленных взрывчатых веществ;

– обосновать выбор компонентов нового промышленного взрывчатого вещества с применением конверсионных порохов, извлеченных из боеприпасов;

– проанализировать количественный и качественный состав газообразных продуктов взрыва ПВВ при использовании различных видов нитратов целлюлозы (с учетом кислородного баланса смеси);

– исследовать гидродинамику и кинетику процесса нанесения покрытия на поверхность частиц НА в псевдооживленном слое для определения необходимых режимов процесса;

– разработать математическую модель процесса капсулирования НА пленкообразующей композицией из нитратов целлюлозы для определения толщины НЦ покрытия в зависимости от температурных условий, которая влияет на скорость попадания НА в водную среду;

– предложить технологию получения водостойкого промышленного взрывчатого вещества на основе нитрата аммония с обеспечением его экологической безопасности путем применения установки для очистки воздуха от технологических выбросов;

– исследовать уровень экологической безопасности водных объектов при попадании аммопора–В в обводненные скважины добываемой породы путем определения водостойкости аммопора–В, а также влагопроницаемости и влагопоглощения нитратцеллюлозного покрытия;

– определить физико–химические, энергетические, взрывчатые характеристики водостойкого промышленного взрывчатого вещества на основе нитрата аммония и проанализировать уровень снижения экологической опасности при использовании утилизированных порохов.

Объект исследования – процесс техногенного воздействия промышленных взрывчатых веществ на окружающую среду.

Предмет исследования – снижение уровня экологической опасности путем применения вместо традиционных промышленных взрывчатых

веществ, водостойкое нитратаммониевое взрывчатое вещество на основе конверсионных порохов или баллиститного ракетного топлива, извлеченных из боеприпасов.

Методы исследования. В диссертационной работе использовали методы дифференциально–термического анализа для определения совместимости компонентов ВВ; вискозиметрический метод для определения вязкости лаковых композиций; метод оптической микроскопии при анализе структуры гранул ПВВ и модельных нитратцеллюлозных пленок; методы с использованием прикладных программных пакетов для расчета газового состава, термодинамических и взрывчатых характеристик композиционной энергонасыщенной системы на основе нитрата аммония («Астра» – моделирование химических и фазовых равновесий при разных температурах, «Авакян»).

Исследование механических, энергетических и детонационных характеристик разрабатываемого ПВВ осуществляли на специализированных площадках полигона завода «Импульс» г. Шостка.

Научная новизна полученных результатов.

1. Впервые разработаны научные основы технологии создания водостойкого промышленного взрывчатого вещества с использованием конверсионных материалов (пироксилина, баллиститного пороха и баллиститного ракетного топлива), применение которых обеспечит снижение уровня экологической опасности по сравнению с результатами использования традиционных взрывчатых веществ.

2. Впервые научно обосновано и экспериментально подтверждено, что при контакте с водой нитратцеллюлозного покрытия, сформированного на гранулах нитрата аммония, происходят процессы встречной диффузии воды через покрытие в гранулу, а нитрата аммония в воду, в результате чего полученная пленка замедляет процесс попадания НА в водную среду, чем снижает уровень экологической опасности.

3. Впервые научно обосновано предотвращение образования электростатических зарядов за счет уменьшения удельного объемного электрического сопротивления промышленного взрывчатого вещества аммопора–В при введении неионогенного поверхностно–активного вещества в количестве 0,05–0,2 %, что предотвращает возникновение непредсказуемых взрывов и техногенных катастроф.

4. Получили дальнейшее развитие научные подходы по определению оптимальных параметров (нитратцеллюлозное покрытие должно иметь толщину 0,10–0,12 мм и массу 25 % от массы взрывчатого вещества) изготовления новых промышленных взрывчатых веществ, использование которых обеспечивает снижение уровня экологической опасности за счет предотвращения образования вредных газообразных веществ.

5. Усовершенствована физическая модель образования покрытия на гранулах нитрата аммония в псевдооживленном слое, применение которой дает возможность установить оптимальные параметры процесса нанесения нитратцеллюлозного покрытия с высокими физико–химическими свойствами, которое замедляет процесс растворения нитрата аммония и снижает уровень экологической опасности на окружающую среду.

6. Усовершенствована математическая модель кинетики роста нитратцеллюлозного покрытия на гранулах нитрата аммония в псевдооживленном слое, в котором экспериментально определенным параметром является коэффициент покрытия. Впервые установлены закономерности кинетики образования покрытия с учетом потерь материала в результате уноса частиц лака распыляемого форсункой, это позволило определить количество технологических выбросов и характер образования покрытия.

Практическое значение полученных результатов заключается в следующем:

– получение нового компонентного состава промышленного взрывчатого вещества (патенты Украины № 72202, № 85168) на основе нитрата аммония и нитратов целлюлозы позволяет снизить уровень экологической опасности путем утилизации порохов, извлеченных из боеприпасов;

– использование аппарата с псевдооживленным слоем (патент Украины № 73443) и установки для улавливания паров растворителя в технологии получения промышленного взрывчатого вещества аммопора–В позволяет очистить воздух от технологических выбросов;

– применение методики определения водопроницаемости нитратцеллюлозного покрытия промышленного взрывчатого вещества (патент Украины № 85425) позволяет выполнять оценку количества нитрата аммония, который проникает через пленку из нитратов целлюлозы в водную среду.

Личный вклад автора заключается в постановке задач исследований, обосновании необходимости утилизации устаревших порохов, путем переработки в новое промышленное взрывчатое вещество, обработке полученных данных, проведение экспериментальных исследований получение образцов аммопора–В, а также нитратцеллюлозного покрытия, определение физико–химических свойств.

Апробация результатов диссертации.

Результаты диссертационной работы докладывались на: I Всеукраинской научно–технической конференции «Химическая технология: наука и производство», г. Шостка, 2011; Международной научно–технической конференции «Химическая технология: наука и производство», г. Шостка, 2012; «18–й международной научно–технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов кафедры СШиПС», г. Донецк, 2012; XIV Научной конференции «Львівські хімічні читання–2013», г. Львов, 2013; XII Научно–технической конференции «Проблемные вопросы развития

вооружения и военной техники Вооруженных Сил Украины», г. Киев, 2013; Международной научно–практической конференции «Казантип–ЭКО–2014», г. Харьков, 2014.

Публикации. Основные научные положения и результаты диссертации опубликованы в 16 научных работах, из которых 4 статьи в научных специализированных журналах, входящих в перечень научных изданий МОН Украины, 6 тезисов докладов на конференциях, одна статья, входящая в библиографическую и реферативную базу Sci Verse Scopus, получено 4 патента. Опубликовано монография в соавторстве в издательстве Германии Lambert Academic Publishing.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из вступления, шести разделов, выводов, списка использованных литературных источников из 124 наименований на 14 страницах. Полный объем диссертации составляет 150 страниц, из них: 34 рисунка, 16 таблиц, 5 приложений на 14 страницах.

РАЗДЕЛ 1

АКТУАЛЬНОСТЬ СОЗДАНИЯ ВОДОСТОЙКОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА, СНИЖАЮЩЕГО ТЕХНОГЕННУЮ НАГРУЗКУ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

1.1 Использование нитрата аммония в промышленных взрывчатых веществах

В настоящее время широко применяемым методом добычи полезных ископаемых является разрушение пород с помощью энергии взрыва. Производство ПВВ выросло в нашей стране в самостоятельную крупную отрасль промышленности [1]. Ежегодно их применение на взрывных работах достигает нескольких тысяч тонн. Повышение объемов потребления промышленных взрывчатых веществ увеличило техногенную нагрузку на окружающую среду, и без того испытывающую вредное воздействие выбросов различных производственных предприятий.

Современный ассортимент ПВВ дает возможность проводить взрывные работы практически в любых условиях [2]. Применение энергии взрыва позволяет не только извлекать полезные ископаемые, но и сокращает трудоемкость и экономические затраты. Однако наибольшее количество взрывчатых веществ применяется в горной промышленности и строительстве, где взрывной процесс является практически безальтернативным методом подготовки крепких горных пород к выемке [3]. На данном этапе развития промышленности ведется постоянное совершенствование составов и структуры смесей ПВВ, повышающее экологическую безопасность за счет введения новых компонентов, а также подбора и применения современных технологических режимов изготовления [4].

Наиболее распространенными ПВВ являются взрывчатые вещества, содержащие в своем составе нитрат аммония [5,6]. Доступность исходного сырья простота и безопасность технологии получения и переработки нитрата аммония (НА) при производстве ПВВ обусловили его массовое применение [7,8–10].

Основные страны мирового рынка потребления ПВВ являются США, Канада и Россия. В 2007 году количество применяемых ПВВ впервые превысило их максимальный объем потребления составляющий (около 1,1 млн. т). Доля НА в составе общей массы применяемых ВВ достигает 80–90%. На диаграмме 1.1 представлены основные сферы промышленности, потребляющие нитрат аммония в составе ПВВ.



Рисунок 1.1 – Потребление нитрата аммония

Согласно прогнозу, в Украине ожидается рост потребления нитрата аммония промышленного назначения: в период 2015–2020 года объем использования продукта увеличится, более чем на 20 % (около 2 % в год).

Увеличение спроса на применение НА как компонента, входящего в состав ПВВ, является и то, что сам НА в чистом виде – взрывчатое вещество [11].

1.2 Свойства нитрата аммония

Нитрат аммония выпускается по ГОСТ 2–85 двух сортов: А – мелкокристаллический; Б – чешуйчатый и кристаллический. Кроме того, НА выпускается и по ГОСТ 14702–79, который предназначен для производства промышленных ВВ. В соответствии с этим ГОСТом изготавливаются водостойчивые нитраты аммония двух марок: ЖВК – кристаллический, ЖВГ – гранулированный.

Гранулированный нитрат аммония марки А предназначен для изготовления преимущественно заводских гранулированных взрывчатых веществ, а нитрат аммония марки Б идет, в основном, на удобрение, но также допускается для изготовления ВВ, главным образом, по местам их потребления. В гранулированном нитрате аммония нормировано содержание минеральных добавок, вводимых в его состав против слеживания и не принимающих участия в реакции взрыва. Также нормирована прочность гранул для обеспечения хорошей сыпучести при хранении и подаче пневмотранспортом [12].

Гранулы нитрата аммония марок А и Б малопористые, плохо поглощают и удерживают жидкие компоненты, вводимые в состав ВВ. Для простейших гранулированных ВВ заводского изготовления с жидкими нефтепродуктами изготавливают пористый нитрат аммония марки П [13]. Нитрат аммония марок А и Б имеет пористость около 6–9 % и удерживает всего 2,0–2,5 % масла. Пористость же гранул марки П составляет 15–18 %. В связи с наличием пор в гранулах, ослабляющих их механическую прочность, норма прочности для пористого нитрата аммония значительно ниже. Таким

образом, выбор марки НА в большинстве случаев зависит от сферы его применения, а так же от вида ПВВ и технологии их получения.

НА существует в пяти кристаллических формах (модификациях) [14,15]:

- тетрагональной;
- ромбической;
- ромбической;
- тетрагональной;
- кубической.

Таблица 1.1 – Характеристики модификаций нитрата аммония

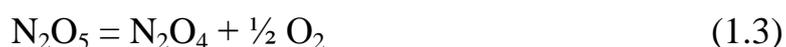
Область существования модификации, °С (К)	Модификация	Плотность, кг/м ³	Теплота превращения, кал/г
169,6–125,8 (442,6–398,8)	кубическая (I)	1550–1570	I↔II; 13,2
125,8–84,1 (398,8–357,1)	тетрагональная(II)	1600–1640	II↔III; 4,0
84,1–32,3 (357,1–305,3)	ромбическая моноклинная(III)	1660	III↔IV; 5,1
32,3– (-16) (305,3–257)	ромбическая бипирамидальная (IV)	1725	IV↔V; 1,4
Ниже –16 (357)	тетрагональная(V)	1725	–

Кристаллы тетрагональной формы НА представляют собой призмы, пирамиды и существуют лишь при температуре ниже минус 16 °С. При температуре от минус 16 °С до плюс 32,3 °С они переходят в ромбические (игольчатые) кристаллы с удельным весом 1725 кг/м³. Эта форма кристаллов устойчива до температуры плюс 32,3 °С и характеризуется отсутствием

спекания кристаллов. Ромбические кристаллы увеличиваются при температуре плюс 32,1 °С с поглощением тепла в количестве 5 ккал на 1 г НА и распадаются при этом в мелкий кристаллический порошок другой ромбической формы с удельным весом 1660 кг/м³. Этот порошок быстро твердеет в присутствии влажной среды. При температуре плюс 84,1 °С, он превращается в кристаллы ромбоэдрической модификации с удельным весом 1690 кг/м³ [16].

Нитрат аммония имеет также метастабильные формы, которые возникают при введении некоторых добавок, а также при термообработке и повышенном давлении. Особенно это видно в присутствии воды. В сухом виде нитрата аммония происходят только превращения между формами V, IV, II, I. Превращение IV↔III происходят только в присутствии влаги или во влажной атмосфере.

Температура плавления НА лежит в пределах 169,0–170,4 °С, теплота плавления 73,21 кДж/кг. НА не чувствителен к толчкам, ударам или трению. Механизм разложения нитрата аммония под воздействием температуры может происходить по следующим реакциям:



Выше 240 °С распад протекает бурно, причем в определенных условиях происходят иногда слабые взрывы. По причине наличия в NH₄NO₃ примесей, таких как органическая пыль, частицы металла, окиси железа, НА склонен к разложению.

Способность к детонации НА даже в слежавшемся состоянии требует применения специальных мер предосторожности при производстве и обращении с ним. Основной причиной взрывов является его термическое

разложение без условий теплоотвода и повышенное давление, а также возможность самовозгорания при контакте с органическими и другими материалами [17]. Саморазогрев в результате термического разложения увеличивается при больших массах НА, а взрыв происходит в основном в замкнутых помещениях, когда затруднено удаление продуктов горения и давление газов повышается до критического.

На практике основными импульсами загорания нитрата аммония являются:

- открытый огонь;
- искры различного происхождения;
- сильные разряды электричества;
- взаимодействие с некоторыми легкоокисляемыми и агрессивными

материалами.

Некоторые зарубежные производители классифицируют нитрат аммония как опасный груз класса 1.1 D, т.е. взрывчатое вещество [14].

Как взрывчатое вещество он имеет следующие характеристики:

- теплота его взрыва 335 ккал/кг, что примерно в 3 раза меньше теплоты взрыва тротила;
- работоспособность (фугасность) в свинцовой бомбе Трауцля 165–230 см³;
- скорость детонации порядка 1,5–2,5 км/с, что требует для его взрывания промежуточный детонатор из мощного ВВ.

По данным М. Кука в зависимости от диаметра заряда (D_z) измельченного НА изменяется величина скорости детонации (D) [18], таблица 1.2.

Таблица 1.2 – Зависимость скорости детонации НА от диаметра заряда

D_z , мм	100	150	200	250	300	460
D , м/с	отказ	1455	1600	1800	2150	2750

Таким образом, нитрат аммония является наиболее распространенным окислителем в рецептурах ПВВ, имеющим широкую сырьевую базу, а также благодаря своим взрывчатым свойствам. Однако из-за низких энергетических характеристик и высокой гигроскопичности как самостоятельное взрывчатое вещество в промышленности не применяется.

1.3 Методы снижения водорастворимости нитрата аммония при контакте с подземными водами

При применении нитрата аммония для добычи полезных ископаемых в скважинах заполненных водой образуется насыщенный раствор НА который заполняет трещины добываемой породы. При взаимодействии с подземными водами нитратные соединения попадают в грунт, создавая экологическую опасность окружающей среде.

Одним из известных путей получения водостойкого нитрата аммония является добавление 0,2 % парафина [19]. При этом его критический диаметр детонации несколько увеличивается, но при дальнейшем росте содержания парафина начинает уменьшаться. Взрывчатые характеристики и водостойкость НА с парафином ниже, по сравнению с наиболее применяемыми нитратаммониевыми ПВВ.

Повышение водоустойчивости нитрата аммония возможно за счет нанесения покрытия на поверхность его гранул смол и полимеров. Однако все попытки получить водостойкий нитрат аммония не увенчались успехом. Проводились исследования по покрытию гранул нитрата аммония различными смолами методом обработки в барабанах, полиэтиленом в кипящем слое [20]. Наилучшие результаты по водостойкости были получены при применении полиэтиленового покрытия, полученного из раствора полиэтилена в хлорированных углеводородах, однако, технология сложна и в техническом отношении трудоемка. Кроме того, полиэтилен имеет низкие

энергетические характеристики, что приводит к проблемам инициирования системы НА – полиэтилен [21].

В настоящее время проблема применения неводостойчивых ВВ для скважинных зарядов в Украине решается за счет применения гидроизолирующих рукавов [22]. ЗАО «Техновзрыв» разработаны полиэтиленовые и полипропиленовые рукава и устройства их подачи в скважины любой степени обводненности. Для зарядания применяются рукава диаметром равным 0,7–0,9 диаметра скважины. Применение скважинных зарядов в рукавах приводит к появлению воздушного или водного зазора между зарядом и стенкой скважины, что приводит к частичным отказам при эксплуатации.

По данным работы одним из способов повышения водостойкости НА является применение невзрывчатых, пожаронеопасных компонентов кожевенного производства [23]. Низкая стоимость таких составов обеспечивается благодаря тому, что горючий компонент является недефицитным не утилизируемым отходом указанного производства. Стабильность состава обусловлена высокой обволакивающей способностью горючего компонента, так как обволакивание им частиц нитрата аммония исключает расслаивание смеси и повышает ее гидрофобность и водостойкость. Однако данный состав имеет ряд недостатков:

- при содержании окислителя (НА) более 95 % кислородный баланс смеси значительно смещается в положительную сторону, что приводит к образованию в продуктах взрыва вредных окислов азота, что создает экологическую опасность окружающей среде;

- снижение содержания НА ниже 80 % приводит к неполному сгоранию горючего компонента (жиробелковых отходов). Смесь становится вязкой и малоподвижной, что затрудняет ее приготовление на местах работ в смесительно–зарядных машинах и процесс зарядания скважин. Таким образом, достичь высоких показателей водостойкости, экологической

безопасности и энергетических характеристик нитрата аммония не были осуществлены.

1.4 Анализ влияния на окружающую среду существующих промышленных взрывчатых веществ

Существующий ассортимент промышленных взрывчатых веществ, применяемый для извлечения полезных ископаемых, сопровождается негативным воздействием на экологическую безопасность окружающей среды. Ежегодное потребление промышленных взрывчатых веществ составляет около 4 млн. т. При взрывчатом превращении в зависимости от вида применяемого ПВВ в атмосферу выделяется большое количество вредных газов, усугубляя экологическое состояние воздушной среды, однако это не единственные аспекты, которые увеличивают техногенную нагрузку на окружающую среду. Важнейшей ее составляющей является поступление вредных веществ в воздушную и грунтовую экосистему при длительном хранении и утилизации методом сжигания на открытых площадках конверсионных порохов, извлеченных из устаревших боеприпасов.

Наиболее применяемыми промышленными взрывчатыми веществами (ПВВ) на основе нитрата аммония являются ANFO (нитрат аммония/дизельное топливо), тротилсодержащие ПВВ, аммониты, аммоналы, детониты, углениты и др. [24–37]. Особую группу составляют водонаполненные ПВВ суспензионного и эмульсионного типов различной консистенции: акватолы, акваниты, акваналы, ифзаниты, эмульхим, украинит и др. [38].

1.4.1. Нитратаммониевые взрывчатые вещества с дизельным топливом. Из нитратаммониевых ПВВ наибольшее распространение получили игданит и гранулит. Игданит – простейшая сбалансированная по

кислородному балансу бинарная смесь гранулированного нитрата аммония с дизельным топливом в соотношении 94,5:5,5. Игданит (АСДТ) является сыпучим веществом, транспортабельным по пневмомагистралям, не пылит и мало электризуется, однако гранулы разрушаются и уплотняются при пневмозарядке [39–42]. Игданит отличается простотой изготовления и низкой стоимостью. Критический диаметр детонации составляет 120–150 мм, скорость детонации порядка 2,5–2,8 км/с. Это ПВВ удовлетворительно детонирует от промежуточного детонатора тротиловой шашки Т–400Г или патронов аммонита 6ЖВ.

Иногда для изготовления игданита используют нитрат аммония марки ЖВ, который меньше слеживается и лучше удерживает дизельное топливо на своей поверхности. Игданит на основе пористого нитрата аммония обладает более высокой детонационной способностью. Несмотря на меньшую плотность гранул, игданит с применением пористого нитрата аммония при пневматическом зарядке хорошо уплотняется (1,0–1,2 г/см²). Бризантность игданита возрастает с увеличением количества мелких фракций нитрата аммония и его удельной поверхности.

Взрывчатые характеристики игданита в большой степени зависят от свойств гранул нитрата аммония, их пористости и соответственно впитывающей способности относительно дизельного топлива (ДТ) [41,42]. Плохая поглощающая способность ДТ (4 %) обычного гранулированного нитрата аммония, особенно увлажненного, является причиной частичного вытекания ДТ из состава, что влечет за собой экологическую опасность, уменьшение энергии взрыва и ухудшение состава продуктов взрывчатого превращения [43].

Основные недостатки игданита это низкая водостойчивость, низкие энергетические и взрывчатые характеристики. Из-за низкой химической стойкости готовят игданит непосредственно перед приготовлением [44]. Применение АСДТ в условиях железорудных карьеров для разрушения

массивов крепких горных пород, имеющих в основном высокую степень обводненности, ограничено.

Другими недостатками игданита являются [45]:

- из-за неводоустойчивости игданита при применении в обводненных скважинах происходит интенсивное проникновение нитрата аммония и дизельного топлива в природогрунтовое пространство, что приводит к увеличению уровня экологической опасности окружающей среды;

- частичная потеря взрывчатых свойств при длительной выдержке в скважинах (более 5–6 часов) из-за стекания дизельного топлива в нижнюю часть заряда с гладких гранул нитрата аммония;

- возможность флегматизации сердцевины детонирующего шнура (ДШ) марки ДША соляровым маслом;

- разрушение оболочки ДШ, изготовленного из маслонеустойчивого полиэтилена, из-за чего происходят отказы, что приводит к низкому качеству дробления блочных пород повышенной крепости.

В обводненных скважинах происходит увеличение содержания влаги в игданите, и его детонационная способность падает, увеличиваются критический диаметр и минимальный инициирующий заряд. При содержании воды более 6 % необходимо применять усиленные промежуточные заряды. При неблагоприятных метеорологических условиях (дождь, мороз, ветер) ухудшается качество ПВВ, что приводит к нестабильности взрывчатых характеристик.

Состав и характеристики некоторых гранулитов, применяемых в Украине, представлены в таблице 1.3 [46–48].

Таблица 1.3 – Состав и взрывчатые характеристики гранулитов

Состав	АС–8	АС–4	М	КС–1	Д–5	ШР–1
Нитрат аммония	89	91,8	94,5	90–93	92,0	92,0
Порошок алюминия	8	4,0	–	–	–	–

Продолжение таблицы 1.3

Состав	АС–8	АС–4	М	КС–1	Д–5	ШР–1
ДТ или масло инд.	3	4,2	5,5	3–4	2,5	3,5
Опилки древесные	–	–	–	–	–	4,5
Порошок жел. руды	–	–	–	4–6	–	–
Порошок угля	–	–	–	–	5,5	–
Характеристики						
Скорость детонации, км/с	3,0–3,6	2,6–3,5	2,5–3,8	3,5	3,5	3,3– 3,4
Критический диаметр, мм	80–100	100–120	120– 140	150	150	80– 90
Температура взрыва, °С	3200	3200	2300	3000	2800	1823

В зависимости от плотности заряжания и диаметра скважины гранулиты детонируют со скоростью 2,8–3,8 км/с. Гранулиты имеют низкую водоустойчивость и применяются только в сухих и слабо обводненных забоях. Кроме того критический диаметр открытого заряда высок и составляет до 120 мм. Введение алюминиевого порошка в состав граммонитов (АС–4, АС–8) несколько повышает их энергетические характеристики, но не решает вопрос водостойкости. Область применения гранулитов ограничивается из-за низких энергетических и взрывчатых характеристик. Из-за низких показателей водостойкости нитрат аммония при взаимодействии даже с небольшим количеством воды попадает в грунтовую экосистему, загрязняя окружающую среду.

1.4.2. Эмульсионные взрывчатые вещества. Эмульсионные ВВ – новый этап в развитии промышленных взрывчатых веществах. Эмульсионные ВВ (ЭВВ) являются обратными эмульсиями типа «вода в масле». Дисперсной фазой ЭВВ является насыщенный водный раствор

нитрата аммония (до 85 мас. %), а дисперсионной средой – смесь минерального масла или дизельного топлива. Под микроскопом структура эмульсионного ВВ напоминает пчелиные соты. Толщина мембран из масла, разделяющих капельки водного раствора нитрата аммония, менее одной десятитысячной миллиметра [49].

Сама по себе эмульсионная матрица не является взрывчатым веществом. Во взрывчатое вещество она превращается при введении в состав сенсibiliзирующих добавок, представляющих собой микросферы (полые стеклянные шарики), либо газогенерирующие добавки (химические вещества, которые генерируют газ при введении в эмульсию) [50]. Микросферы или воздушные включения являются горячими точками, способствующими развитию детонационной волны при инициировании ВВ.

Наиболее распространенными эмульсионными ВВ в Украине являются, украинит, анемиксы, эмульхим, порэмиты, эмониты, и др. [51–53].

Эмульсионные ВВ являются водостойкими и имеют удовлетворительные взрывчатые характеристики:

- критический диаметр детонации в бумажной оболочке составляет 120 мм;
- скорость детонации в бумажной оболочке диаметром 150 мм составляет 4800–5200 м/с.
- плотность заряжания – не более 1,4 кг/дм³;
- чувствительность к удару по ГОСТ 4545–88, прибор № 3: нижний предел не более 500 мм;
- чувствительность к трению на приборе К–44–3: нижний предел – 700 МПа.

Однако эмульсионные взрывчатые вещества имеют ряд недостатков:

1. Нестабильность эмульсии. При длительном хранении ухудшается восприимчивость к капсулю–детонатору, заметно падает бризантность. Признаки разрушения: эмульсия становится матовой на срезе.

2. ЭВВ имеют относительно низкую плотность из-за введения в качестве сенсibilизатора стеклянных микросфер, что ограничивает давление детонации взрывчатого вещества. Повышение плотности за счет добавки 25–75 % гранулированного нитрата аммония делает такие составы не текучими (густыми), что усложняет процесс заряжания по шлангу под столб воды, так как требуется применение мощных установок для подачи состава.

4. Скорость разрушения эмульсии зависит от температуры, что связано с понижением растворимости солей при разных температурах. Это накладывает сильные ограничения на использование ЭВВ в климатических зонах с низкой температурой.

5. При длительном периоде между заряжением скважин и массовым проведением взрывных работ насыщенный раствор нитрата аммония, который является основным компонентом ЭВВ, заполняет поры и трещины пород соответственно может оказывать негативное влияние на безопасность окружающей среды.

В настоящее время эмульсионные ВВ являются одними из наиболее применяемых ПВВ, не только в Украине, но и за рубежом [54–60]. Однако, кроме указанных недостатков существуют проблемы использования эмульсионных ВВ в подземных рудниках из-за отсутствия соответствующего оборудования для подачи в скважины, особенно восходящие. В связи с этим актуальной задачей является создание ПВВ, которое упрощало технологию заряжания скважин, особенно в подземных условиях, а так же имело высокие взрывчатые характеристики, экологическую безопасность при применении и водостойкость.

1.4.3. Нитратаммониевые взрывчатые вещества с тротилом. Одними из распространенных промышленных нитратаммониевых взрывчатых веществ с тротилом являются: аммониты 6–ЖВ, АП–5ЖВ, акватол ГЛТ–20, граммониты 79/21 и 50/50 холодного (ХС) и горячего смешения (ГС), [61,62].

Одним из видов нитратаммониевых ПВВ являются аммониты. Это смесь нитрата аммония и тротила, который может составлять от 20 до 80 % общего объема. Аммониты весьма гигроскопичны и легко увлажняются. При взрывании аммонитов повышенной влажности в продуктах взрыва появляется много вредных газов (окиси углерода, окислов азота), увеличивая техногенную нагрузку на окружающую среду, а также происходят неполные взрывы и отказы [63,64]. Для аммонитов, применяемых на открытых разработках, правилами безопасности допускается влажность не более 1,5 %, а на подземных – не более 0,5 %. Влажность аммонитов при выпуске их с завода не должна превышать соответственно 0,5 % и 0,2 %.

Вторым недостатком аммонитов, также зависящим от свойств нитрата аммония, является их склонность к слеживанию и спеканию. Патроны слежавшегося или спекшегося аммонита тверды на ощупь, при взрывании дают неполные взрывы и отказы. Твердые патроны перед употреблением надо разминать руками, доводя аммонит до порошкообразного состояния, что приводит к неудобствам проведения взрывных работ.

Для взрывной отбойки пород в условиях повышенной обводненности и трещиноватости большое значение имеют водостойчивость и вязкость применяемых суспензионных водосодержащих взрывчатых веществ (ВВ) – акваолов [65], представляющих собой смесь водного раствора окислителя (нитраты аммония, щелочные или щелочно–земельные элементы) и горючего, в качестве которого обычно используется экологически вредный тротил. Именно от этих свойств зависят потери ВВ, стабильность его состава и физико–химических свойств при нахождении заряда в скважине. Из–за неудовлетворительной водостойчивости, особенно при наличии в зарядных скважинах проточной воды, происходит вымывание окислителя, приводящее к загрязнению окружающей среды, нарушению однородности состава и кислородного баланса ВВ, вследствие чего при взрыве выделяется большое количество вредных газов (NO и CO). Низкая вязкость загущенного раствора

окислителя способствует тому, что тротил, имеющий большую плотность, чем раствор окислителя, успевает сконцентрироваться в нижней части заряда до его кристаллизации, в то время как верхняя его часть обогащается окислителем. Это приводит к нарушению кислородного баланса ВВ по высоте заряда и, как и в первом случае, повышенным выбросам вредных газов. Недостаточная вязкость также служит причиной того, что в случае высокой трещиноватости горного массива происходит растекание заряда по трещинам, что отрицательно сказывается на экологической безопасности окружающей среды и повышает расход ВВ при выполнении взрывных работ. Кроме того, вымывание заряда ВВ проточной водой (или сильное его расслаивание) может быть причиной отказа заряда при проведении взрыва, что требует ручной разборки невзорвавшейся скважины, которая является весьма опасной операцией для персонала [65].

Наиболее применяемыми нитратаммониевыми промышленными ВВ с тротилом являются граммониты марок 79/21 ГС и 50/50 ГС, хотя последний достаточно дорогой. Технология их получения [66] заключается в капсулировании расплавленных частиц тротила на поверхность гранул нитрата аммония в псевдооживленном слое с образованием плотной оболочки. Рецептурный состав и свойства граммонитов представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Рецептурный состав и свойства граммонитов

Компоненты и показатели	Граммониты		
	50/50	30/70	79/21 ГС
Состав, %			
Аммиачная селитра	50	30	79
Тротил	50	70	21
Показатели:			
Кислородный баланс, %	-27,15	-45,9	0,02
Объем газов, л/кг	810	800	895

Продолжение таблицы – 1.4

Теплота взрыва, кДж/кг	1030	1020	1030
Скорость детонации, км/с	5,0–5,6	5,3–5,8	3,2–3,4
Работоспособность, см ³	340–350	350–360	360–370
Бризантность, мм	20–26	22–24	20–25

Однако тротиловое покрытие граммонита 79/21 ГС не обеспечивает водостойкости (водостойкость 1 час), оно хрупкое и при транспортировке и зарядании скважин растрескиваться и пылит. Так как технология получения ПВВ с помощью аппарата с псевдоожиженным слоем является достаточно производительной и легкой в эксплуатации, капсулирование пленкообразующего вещества на гранулах нитрата аммония может осуществляться не только тротилом, а другими материалами для достижения водостойкости. Внешний вид гранул НА капсулированные тротиловым покрытием представлены на рис. 1.2.

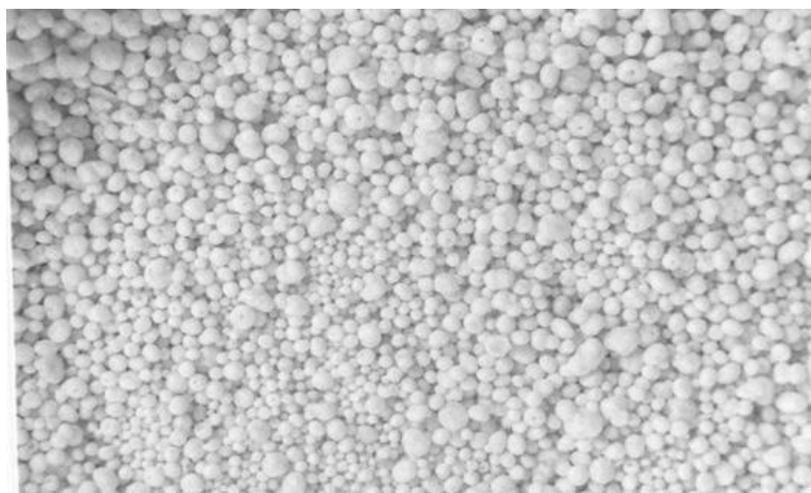


Рисунок 1.2 – Внешний вид граммонита 79/21 ГС

Тротил, входящий в состав граммонитов является диэлектриком, пневматическое зарядание гранулированных ПВВ, содержащих тротил, сопровождается интенсивной электризацией потока ПВВ, энергия

электростатического поля при этом достигает 52,8 мДж при минимальной энергии воспламенения граммонитов 1,05 мДж. Поэтому явление электризации необходимо учитывать при изготовлении и применении взрывчатых веществ. При взрывании тротила образуется до 330 л/кг окиси углерода СО. Выделение вредных газов при взрыве [19] обводненных блоков с применением тротила составляет до 115 л/кг, а в частично обводненных с применением граммонита 79/21 – до 50 л/кг [67]. В связи с этим во всем мире идет тенденция по разработке экологически чистых безтротильных взрывчатых веществ.

В ходе многолетней практики использования граммонитов также выявлены такие недостатки как пыление и слеживаемость. Причиной слеживаемости граммонита 79/21 является гигроскопичность нитрата аммония и способность его к полиморфным превращениям. Слеживаемость приводит к зависанию вещества в бункерах, сводообразованию при пневмозарядании скважин, осложняется транспортировка ВВ по трубопроводам и шлангам к местам зарядания.

При механизированном зарядании необходимо принимать меры, которые предупреждают просыпание, а также выделение пыли или частиц взрывчатого вещества, особенно тротила, в окружающее пространство. При этом во всех случаях содержание компонентов ВВ в воздухе рабочей зоны, независимо от времени контакта с ними людей, не должно превышать предельно допустимой концентрации, которая составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$.

На данном этапе развития промышленности актуальным является применение в составах ПВВ утилизированных веществ. В настоящее время для изготовления граммонита 79/21 допущен утилизированный тротил. Утилизированный тротил получают методами контактной и бесконтактной выплавки из боеприпасов, с истекшим сроком хранения. Утилизированный тротил выпускается марок УД1, УД2 и УЧ. Согласно техническим требованиям массовая доля влаги в таком тротиле не должна превышать

2,0 %, в то время как влажность селитры не должна превышать 0,2 %. Увеличение влажности при наличии такого гигроскопичного компонента как НА будет отрицательно сказываться на свойствах взрывчатой смеси, вызывая ее слеживаемость, ухудшение взрывчатых свойств и газового состава при взрывчатом превращении.

1.5 Способы капсулирования гранулированных материалов

В промышленности применяют гранулированные материалы, капсулированные (покрытые) различными оболочками (удобрения, лекарственные препараты) [68,69]. Для их получения существует множество методов капсулирования пленкообразующим веществом. В большинстве случаев способ капсулирования зависит от сферы применения материала. Методы нанесения пленочных материалов на частицы (гранулы) делятся на три основные группы [70]. К первой группе относятся химические методы: образование новой фазы путем смешивания полимеров, поликонденсация, полимеризация в эмульсиях и суспензиях. Данные методы капсулирования применимы для тонкодисперсных порошкообразных материалов. Вторая группа – физико–химические методы, включающие коацервацию, осаждение, образование новой фазы при изменении температуры, упаривание летучего растворителя, отверждение расплавов в жидких средах, экстракционное замещение, высушивание распылением, физическая адсорбция, электростатическая коагуляция. К третьей группе относятся – физические методы: напыление, обрызгивание, обливание, окатывание, капсулирование на относительно неподвижный или подвижный (псевдооживленный) слой сыпучего материала, напрессование, экструзия.

Для получения высококачественных удобрений на их гранулы наносят оболочку. Капсулирование гранулированных минеральных удобрений проводится с целью снижения скорости их растворения в среде применения,

и соответственно увеличения эффективности. Одним из способов капсулирования является окатывание.

Капсулирование пленкообразующими веществами осуществляется в дражировочных котлах (обдукторах), установках центробежного действия, напрессованием покрытия [71]. Данные методы применяются для образования оболочки на лекарственных препаратах, а также для семян в сельскохозяйственной промышленности.

Создание дражированных оболочек осуществляется в дражировочных аппаратах или обдукторах, которые существуют трех форм: шарообразной, эллипсоидной и грушевидной. Форма котла, степень его загрузки, скорость вращения, наклон к горизонтали, а также площадь поверхности дражированных зерен значительно влияют на качество покрытия. Для капсулирования гранулируемый материал загружается в дражировочный котел. Перед началом процесса покрытия с поверхности зерен удаляется пыль (с помощью воздушной струи или вакуума). Покрывающий раствор вводится в котел путем многократного распыления с помощью установленной у горловины котла форсунки [71].

Для капсулирования пленочных покрытий на основе органических растворителей применяется установка центробежного действия УЗЦ–25, имеющая замкнутую систему улавливания и регенерации растворителя [72]. Установка УЗЦ–25 работает следующим образом: в дражировочный котел, вращающийся от привода, загружаются подлежащий покрытию гранулируемый материал, далее система изолируется. В сборнике готовится пленкообразующий раствор. Система трубопроводов заполняется азотом. Вентилятором азот подается в калорифер, где нагревается до заданной температуры, затем, входя в котел, омывает перемешиваемые зерна, на которые с помощью распылителя (форсунки) наносится пленкообразующий раствор. Покрытый гранулируемый материал выгружается путем наклона котла. Дражировочные котлы имеют низкие показатели тепло- и

массопереноса, таким образом процесс покрытия гранулируемых материалов оболочкой протекает медленно, что снижает производительность данных аппаратов.

Напрессованные покрытия применяются в большинстве случаев для получения многослойных таблеток [72]. Это сухие покрытия, наносимые на таблетки путем прессования на специальных машинах (РТМ–41Д), которые представляют собой сочетание двух машин: ротационной – обычного типа для прессования таблеток и специальной – для получения на них напрессованного покрытия. К недостаткам этого метода следует отнести: значительный расход материала для покрытия, а также образование трещин в прессованной оболочке или даже ее отслаивание.

На основе анализа способов нанесения покрытий на гранулированные материалы для получения водостойкого ВВ выбран метод распыления растворенного пленкообразующего вещества в аппаратах с псевдооживленным слоем [73,74]. Он позволит наносить нитратцеллюлозное покрытие на гранулы нитрата аммония, в том числе из нитратцеллюлозных порохов. Поэтому данное направление можно рассматривать как утилизацию пороха из устаревших боеприпасов, что снижает опасность возникновения техногенных катастроф, возможных при их хранении.

1.6 Использование утилизируемых нитратцеллюлозных порохов в промышленных взрывчатых веществах

Решение проблемы водоустойчивости ВВ, обеспечение достаточно высоких энергетических характеристик и надежности срабатывания от штатных средств инициирования возможно за счет капсулирования покрытий на основе высокоэнергетических полимеров. С этой точки зрения представляют интерес нитраты целлюлозы, в том числе коллоксилины. Коллоксилины являются достаточно доступным материалом, широко

применяемым в разных отраслях промышленности в качестве быстровысыхающих лаков и эмалей, декоративного покрытия [20].

Физико–химические показатели коллоксилинов представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Физико-химические показатели коллоксилинов

Коллоксилин, марка	Содержание азота		Условная вязкость, °Э	Область применения
	мл NO/г	%		
Лаковые высоковязкие ВВ	190–196	11,89– 12,26	1,90–2,20	Авиалаки и изоляционные лаки
Лаковые высоковязкие кожевенные ВВК	190–196	11,89– 12,26	1,95–2,20	Кожевенные лаки и эмали
Лаковые средневязкие СВ	190–196	1,89– 12,26	1,31–1,89	Лаки для дерева, клеящие составы, авиалаки.
Лаковые низковязкие НВ	190–196	11,89– 12,26	1,11–1,30	Эмали, грунтовки, шпаклевки.
Лаковые весьма низковязкие ВНВ	190–196	11,89– 12,26	1,03–1,10	Лаки для металла, эмали для грузовых машин.
Коллоксилин Н:	189–194,5	11,82– 12,17	1,90–3,00	Изготовление баллистических порохов

Как следует из таблицы 1.5 коллоксилин входит в состав баллистических порохов (БП), которых в Украине накопилось значительное количество.

Утилизация БП с истекшим сроком хранения является в настоящее время важнейшей государственной задачей. Области возможного их применения весьма разнообразны [75].

Основу баллистических порохов составляют нитратцеллюлоза и не удаляемый (труднолетучий) растворитель, поэтому их иногда называют двухосновными. Порох изготавливается в виде трубок, пластин, колец и лент. По применению баллистические пороха делят на ракетные (для зарядов к ракетным двигателям и газогенераторам), артиллерийские (для метательных зарядов к артиллерийским орудиям) и миномётные (для метательных зарядов к миномётам).

Государственная программа по утилизации непригодных боеприпасов в качестве одного из основных приоритетов ставит задачу переработки взрывчатых веществ и порохов, содержащихся в утилизируемых боеприпасах, в промышленные взрывчатые вещества [76–81], таблица 1.6.

Таблица 1.6 – Характеристики промышленных ВВ, разработанных на основе утилизируемых материалов

Взрывчатое вещество	Теплота взрыва, кДж/кг	Температура вспышки, °С	Чувствительность к удару (ГОСТ 4545) в приборе	Чувствительность к трению (ОСТ 84-895), МПа	Плотность, кг/м ³	Скорость детонации, км/с	Кислородный баланс, %
1	2	3	4	5	6	7	8
Граммонит 30/70	3768	315– 320	12–24	216–284	800– 900	3,8– 4,5	–45,9
Граммонит 40/60	3747	320– 325	12–24	216–284	800– 900	3,7– 4,4	–36,5

Продолжение таблицы – 1.6

1	2	3	4	5	6	7	8
Альгетол–15	4735	210	8	294	900– 1000	4,6	–80,8
Альгетол–25	4860	210	8	294	900– 1000	4,8	–78,8
Гельпор	4190	175– 185	0	220–250	1300 –1400	4,5– 5,3	+3,0– 0,8

В настоящее время в Украине разработаны рецептуры взрывчатых составов на основе извлекаемых из боеприпасов ВВ и порохов. Известны составы на основе пироксилиновых порохов (зерниты, поротол), баллиститных порохов (дибазит, гранипоры). Физико–химические характеристики пироксилинов представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7– Физико–химические характеристики пироксилинов

Пироксилин и его марки	Содержание азота		Условная вязкость, °Э	Область применения
	мл, NO/г	%		
1	2	3	4	5
Пироксилин №1 1П	Не менее 209	Не менее 13,09	8–12	Изготовление смесевых пироксилинов марок ВА-I, ВА-II, СА, НА
Пироксилин №2 2П	194,5–198	12,17– 12,39	8–12	Изготовление пироксилино–целлюлозного полотна

Продолжение таблицы – 1.7

1	2	3	4	5
2П ₁	Не более 198	12,39	6-10	Изготовление смесевых пироксилинов марки ВА–II
2П ₂	Не менее 190	11,89	6-10	Изготовление смесевых пироксилинов марок СА,
2П ₃	Не менее 188	11,76	6-10	Изготовление смесевых пироксилинов марки НА

По сравнению с пироксилиновыми баллиститные пороха отличаются меньшей гигроскопичностью, быстротой изготовления (6–8 часов), возможностью получения крупных зарядов (до 1 метра в диаметре), высокой физической стойкостью и стабильностью баллистических характеристик. Недостатком баллиститных порохов является большая опасность при производстве, обусловленная наличием в их составе мощного взрывчатого вещества, очень чувствительного к внешним воздействиям, что может привести к экологическим катастрофам.

Приведенные в таблице 1.7 промышленные ВВ имеют высокие взрывчатые характеристики, однако качественный газовый состав при взрывчатом превращении ВВ не достигается, подтверждением этого являются высокие отрицательные значения кислородного баланса.

Наиболее известным водостойчивым промышленным ВВ является дибазит, изготавливаемое на основе утилизируемых баллиститных порохов. Он

предназначен для проведения взрывных работ на открытых горных разработках при ручном зарядании обводненных скважин при взрывании горных пород с коэффициентом крепости до 20 в любых климатических условиях. Внешний вид дибазита – гранулы или таблетки произвольных форм и цвета. Основные взрывчатые и физико–химические характеристики дибазита приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Физико–химические и взрывчатые характеристики дибазита

Характеристики	Значения
Кислородный баланс, %	–30, –45
Теплота взрыва, ккал/кг	800–900
Объем газов, л/кг	850–900
Объем ядовитых газов в пересчете на CO, л/кг: – в безводном состоянии; – в воде.	250–350 15–20
Температура вспышки, °С	170
Скорость детонации, км/с: – открытого заряда в безводном состоянии; – в водонаполненном состоянии.	2,8–3 5,8–6
Критический диаметр, мм	100–120

Дибазит при изготовлении относится к 1 классу опасности, а при использовании к 4 классу. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе – 0,02 мг/м³. Однако дибазит является взрывопожароопасным и токсичным веществом.

В последние годы в промышленности по причине увеличения темпов утилизации непригодных для дальнейшего использования боеприпасов, нашли применение такие взрывчатые составы как аммопоры [82]. Аммопор представляет собой механическую смесь измельченного конверсионного баллиститного пороха с нитратом аммония, изготавливаемую непосредственно в карьере вручную путем одновременной загрузки компонентов в скважину или на стационарном пункте приготовления взрывчатых веществ.

Таблица 1.9 – Характеристики аммопоров

Характеристика	Состав		
	30/70	40/60	50/50
Порох баллиститный, %	30	40	50
Нитрат аммония, %	70	60	50
Вода, %	2	2	2
Кислородный баланс, %	0,91	-5,45	-11,82
Теплота взрыва, кДж/кг	3967	3979	4009
Объем газов, л/кг	920	915	909
Температура взрыва, К	2514	2580	2605
Фугасность, см ³	316	326	331
Скорость детонации, км/с	4,652	4,750	4,808
Критический диаметр, мм	60–80	65–85	70–90
Чувствительность к удару по ГОСТ 4545 в приборе I: нижний предел, не более, мм	500	500	500
Чувствительность к трению в приборе К-44-III, кгс/см ²	2180– 2373	2360– 2540	2480– 2550

Данные составы имеют повышенные энергетические характеристики, однако не обеспечивают водостойкости. Кроме того, аммопор способен электризоваться и накапливать заряды статического электричества, удельное объемное электрическое сопротивление составляет 10^8-10^9 Ом·м, минимальная энергия воспламенения более 1,0 Дж. Поэтому при зарядании скважин аммопоры необходимо обрабатывать водными растворами полимеров, что усложняет их применение. Для достижения высокой водостойкости взрывчатых составов возникает идея нанесения нитратов целлюлозы или нитратцеллюлозного пороха на поверхность гранул нитрата аммония.

Таким образом, нитраты целлюлозы, кроме того конверсионные баллиститные пороха являются высокоэнергетическими материалами, которые значительно увеличивают взрывчатые характеристики нитрата аммония. Нанесенные на поверхность гранул они образуют полимерную оболочку, препятствующую растворению нитрата аммония.

Анализ существующих литературных источников показал, что существующие промышленные взрывчатые вещества на основе нитрата аммония имеют следующие недостатки:

- загрязняют атмосферу вредными газами, превышающими нормы экологически допустимой концентрации;
- низкая водостойкость (кроме эмульсионных ВВ), сопровождающая загрязнением грунтовой экосистемы;
- не высокие энергетические характеристики;
- низкая химическая и физическая стабильность;
- гранулированные ВВ склонны к электризации, что повышает опасность взрывов при их хранении, применении и транспортировке, что может привести к возникновению техногенных катастроф;
- эмульсионные ВВ применяются для зарядки скважин только в горячем состоянии, что обуславливает их использование сразу после изготовления;

– гранулированные ВВ с покрытием – хрупкие, легко разрушаются, пылят увеличивая техногенную нагрузку на окружающую среду.

Задачей данной работы является создание нового водостойкого нитратаммониевого ПВВ, которое не имело бы указанных недостатков. Кроме того создание такого водостойкого ПВВ позволяет решать проблему утилизации порохов непригодных к использованию по прямому назначению. В качестве способа получения такого ПВВ в работе был использован способ нанесения покрытия на гранулы нитрата аммония в псевдооживленном слое. Предлагаемое ПВВ при применении позволит снизить техногенную нагрузку на окружающую среду.

Выводы по разделу 1

1. В Украине существует большое количество устаревших порохов с высокими энергетическими характеристиками не пригодных для дальнейшего применения. Хранение боеприпасов с такими порохами представляет опасность возникновения техногенных катастроф, которые уже имели место.

2. Нитрат аммония является взрывчатым веществом, однако из-за низких энергетических характеристик и высокой растворимости не применяется как самостоятельное ВВ, а используется как компонент большинства промышленных взрывчатых веществ.

3. Известные исследования по повышению водостойкости нитратаммониевых ПВВ и повышению взрывчатых характеристик не привели к положительным результатам. Их применение в обводненных скважинах вызывает загрязнение грунтовых вод. Однако при решении проблемы водостойкости – понижались взрывчатые характеристики промышленного взрывчатого вещества, а при их повышении – ухудшалась водостойкость.

4. Одним из путей создания водостойкого высокоэнергетического ПВВ, является нанесение на гранулы нитрата аммония полимерного покрытия из нитратцеллюлозных порохов, которые наряду с обеспечением водостойкости являются высокоэнергетическим покрытием по отношению к НА.

5. Наиболее перспективным способом нанесения нитратцеллюлозного покрытия на гранулированный нитрат аммония является применение псевдооживленного слоя, так как способствует образованию равномерной оболочки при применении лака из нитратцеллюлозной композиции.

РАЗДЕЛ 2

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА, СНИЖАЮЩЕГО ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ ОПАСНОСТЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

На основе литературных данных нитрат аммония является взрывчатым веществом, а также наиболее распространенным окислителем, который используется во многих рецептурах энергонасыщенных систем. Однако из-за низких энергетических характеристик и высокой гигроскопичности как самостоятельное взрывчатое вещество не применяется. Капсулирование гранул нитрата аммония пленкообразующим высокоэнергетическим составом, на основе нитратцеллюлозы является одним из способов устранения указанных недостатков нитратаммониевого ПВВ. Такой подход позволяет получать ПВВ оптимального состава с точки зрения образования вредных газов, с улучшенными взрывчатыми, механическими и физико-химическими характеристиками. Его применение даст возможность снизить техногенную нагрузку на окружающую среду, а организация производства решать проблему утилизации устаревших порохов и соответственно уменьшить опасность возникновения техногенных катастроф, уже возникавших при хранении боеприпасов. Разработка рецептуры и способа получения такого ПВВ, применение которого позволяет снизить техногенную нагрузку на окружающую среду, является целью настоящей работы.

Для достижения поставленной цели, необходимо:

- разработать рецептурный состав высокоэнергетической гетерогенной системы, снижающий техногенную нагрузку на окружающую среду;
- исследовать термодинамические характеристики и количественный состав газообразных продуктов взрыва в различных соотношениях компонентов системы (с учетом кислородного баланса состава);

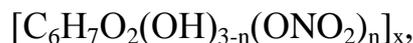
- предложить технологию получения водостойкого промышленного взрывчатого вещества на основе нитрата аммония с очисткой воздуха от технологических выбросов;
- исследовать гидродинамику и кинетику процесса нанесения покрытия на поверхность частиц НА в псевдооживленном состоянии;
- разработать математическую модель процесса капсулирования НА пленкообразующей композицией из нитратов целлюлоз;
- провести исследования водостойкости нового ПВВ аммопора–В, а также влагопроницаемости и влагопоглощения нитратцеллюлозного покрытия для оценки количества нитрата аммония проникшего в воду скважины добываемой породы;
- определить физико–химические, энергетические и взрывчатые характеристики водостойкого промышленного взрывчатого вещества на основе нитрата аммония.

Для решения этих задач были проведены термодинамические расчеты по обоснованию рецептуры промышленного взрывчатого вещества, обеспечивающие необходимые взрывчатые характеристики и минимальное образование вредных газов. Создана экспериментальная установка для нанесения нитратцеллюлозного покрытия на гранулы нитрата аммония, разработаны методики проведения исследований и определения характеристик получаемого ПВВ, названного аммопор–В.

2.1 Определение термодинамических характеристик разрабатываемого промышленного взрывчатого вещества

При разработке рецептурного состава водостойкого промышленного ВВ рассчитывали кислородный баланс системы, для получения минимального количества вредных продуктов газообразования при взрывчатом превращении ВВ [83]. Для этого предварительно выражали формулу

компонентного состава ВВ, в том числе и нитратов целлюлозы, которая имеет вид:



где n – степень замещения (этерификации), соответствующая числу нитратных групп, заместивших гидроксильную группу в элементарном звене;
 x – степень полимеризации.

Для определения значения n использовали зависимость, оценивающую степень замещения с содержанием азота в нитрате целлюлозы [20]:

$$n = \frac{162 \cdot N}{1400 - 45 \cdot N}, \quad (2.1)$$

где N – процентное содержание азота.

Кислородный баланс в относительных величинах выражает избыток или недостаток кислорода для полного окисления всех горючих элементов, входящих в состав ВВ, до их высших оксидов. Они определяются по формуле [84]:

$$KB = \frac{\left[d - \left(2 \cdot a + \frac{b}{2} \right) \right] \cdot 16}{M} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где KB – кислородный баланс ВВ, % мас.;

a, b, d – количество молекул углерода, водорода и кислорода в смеси $[C_aH_bN_cO_d]$;

M – молекулярная масса вещества.

Термодинамические расчеты разрабатываемого ПВВ определяли по методу Авакяна, который позволяет исследовать энергетические и взрывчатые характеристики ВВ [85].

Количество газов взрывчатого превращения водостойкого ВВ определяли по многоцелевой программе «Астра» – «Моделирование химических и фазовых равновесий при разных температурах».

2.2 Экспериментальная установка для нанесения нитратцеллюлозного покрытия на гранулы нитрата аммония

Для обеспечения водостойкости, а также повышения взрывчатых характеристик нитрата аммония на поверхность его гранул с помощью аппарата с псевдоожиженным слоем, наносили в виде пленочного покрытия высокоэнергетическую лаковую композицию из нитратов целлюлозы, растворенных в этилацетате.

Лабораторная установка для получения аммопора–В представлена на рис. 2.1, 2.2.



Рисунок 2.1 – Фотография лабораторной установки для получения аммопора–В

Установка состоит из основного аппарата 1 высотой 600 мм, диаметром нижней части 100 мм и верхней части 250 мм, воздуходувки 2 производительностью 0,8 м³/мин, емкости для нитратцеллюлозного лака 3, компрессора 4, пневматической форсунки 5.

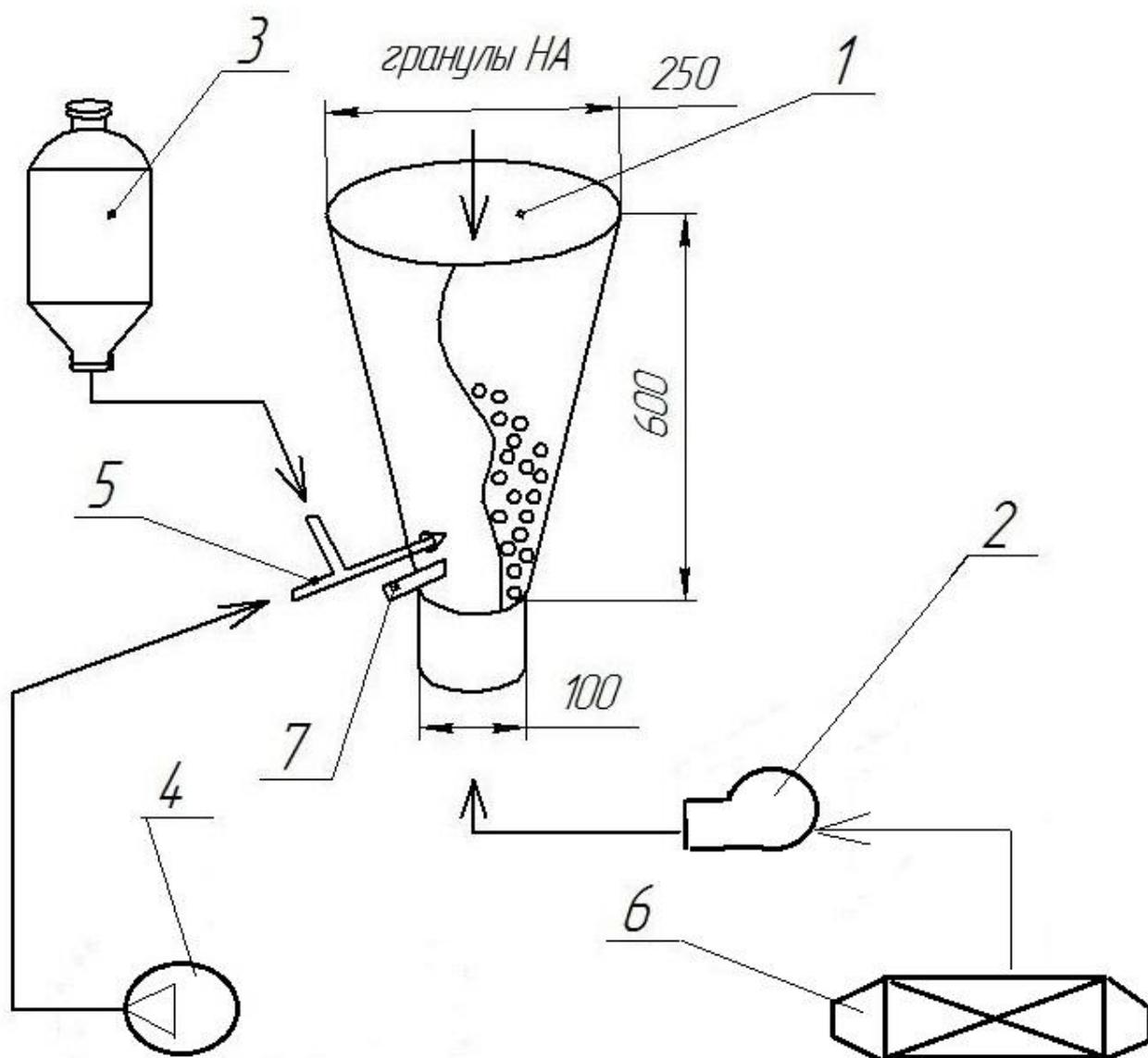


Рисунок 2.2 – Схема лабораторной установки нанесения нитратцеллюлозного лака на гранулы НА:

1 – аппарат; 2 – воздуходувка; 3 – мерник; 4 – компрессор; 5 – пневматическая форсунка; 6 – калорифер; 7 – выгрузочное устройство.

Основной аппарат 1 имеет коническую рабочую камеру, в которую загружается необходимое количество нитрата аммония. Слой НА приводится в псевдооживленное состояние воздухом, подаваемой воздуходувкой 2 в газовую камеру аппарата, отделенной от рабочей камеры газораспределительной решеткой с отверстиями, диаметром 1 мм. Пневматическая форсунка 5 предназначена для распыла в псевдооживленный слой раствора лаковой композиции и установлена в боковой стенке рабочей камеры. Лак на форсунку поступает из емкости 3, одновременно проходящий дозирование с помощью мерника. Сжатый воздух на форсунку поступает из компрессора 4. Подогрев воздуха осуществляли калорифером. Температуру воздуха в рабочей камере аппарата измеряли контактным термометром (термоэлектрическим преобразователем), работа которого основана на использовании термоэлектрического эффекта. Давление воздуха подаваемого на форсунку определяли по показаниям манометра и регулировали с помощью вентиля.

2.3 Методика проведения экспериментального исследования процесса получения ПВВ

При проведении экспериментального исследования предварительно готовили лаковую композицию из утилизируемых нитратцеллюлозных порохов, заданной консистенции. Для этого определяли ее вязкость.

После приготовления лака в аппарат загружали навеску гранул нитрата аммония и в газовую камеру подавали воздух с заданным расходом. По достижении устойчивого псевдооживления гранул и выхода на заданный температурный режим, на форсунку подавали сжатый воздух от компрессора, затем лак. После проведения процесса в течении заданного времени прекращали подачу лака. Следующим этапом прекращали подачу сжатого воздуха и слой гранул НА с покрытием при необходимости

подсушивали в течении 10–15 мин. Полученное промышленное взрывчатое вещество выгружали с помощью выгрузочного устройства.

2.4 Методика определения вязкости нитратцеллюлозного лака

Для получения водостойкого взрывчатого вещества на основе нитрата аммония готовили лак из конверсионных порохов и этилацетата. С помощью вискозиметра марки Rheo-Viskometer nach Höppler (DDR-Patent Nr. 210) [86] определяли вязкость лака. Внешний вид вискозиметра представлен на рис. 2.3.

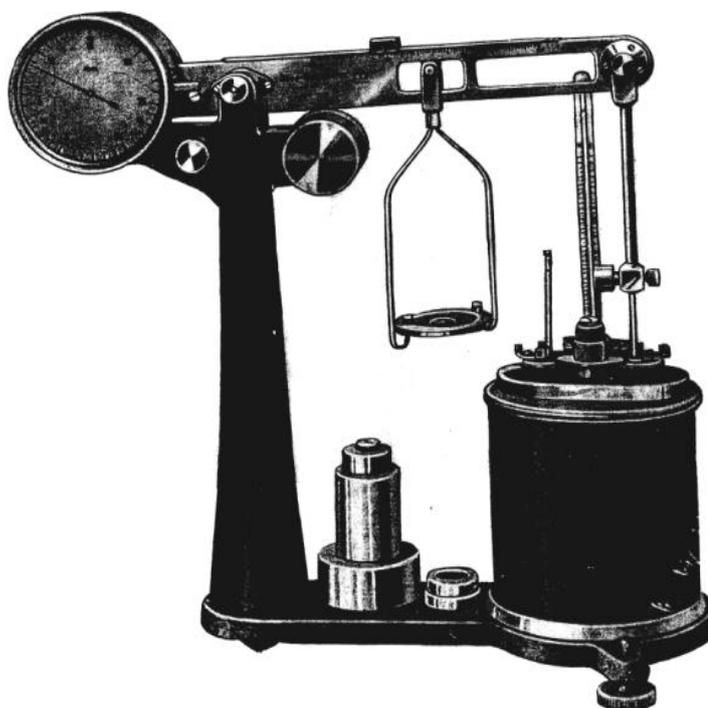


Рисунок 2.3 – Вискозиметр марки Rheo-Viskometer nach Höppler

Технические характеристики вискозиметра:

- измерительная область: ($< 4 \dots 4 \cdot 10^6$) сПз для чисто вязкозных жидкостей;
- измерительная точность: (274...276) К в зависимости от измерительной области;
- область температуры (213...398) К;

– наблюдение времени проводилось с помощью секундомера.

Формула для расчета вязкости имеет вид:

$$\eta = P \cdot t \cdot k, \text{ сПз}, \quad (2.3)$$

где $k = \text{const} = 0,00957$;

t – время;

P – вес груза.

2.5 Методика оценки структуры гранул аммопора–В

Внутреннюю структуру нитратцеллюлозного покрытия и гранул аммопора–В определяли методом визуальной оценки изображений полученных с помощью оптического микроскопа XSP – 146TP с цифровой видеокамерой, позволяющей выводить снимки внутренней структуры гранул на экран персонального компьютера. Степень увеличения микроскопа составляет от 60 до 600 раз. Были произведены снимки структуры гранул аммопора–В имевшие разные характеристики.

– Цифровая камера DCM–130 имеет широкое поле зрения, совпадающее с полем зрения микроскопа 18 мм.

– Цифровая камера DCM–130 спроектирована с упором на максимально возможную правильную цветопередачу. Таким образом, полученные изображения имеют цвет, который соответствует действительному.

Для исследования структуры ПВВ, получали срез гранул НА с покрытием, полученных при разных технологических условиях, затем размещали их на стеклянную или бумажную пластину под оптический микроскоп.

2.6 Термический анализ аммопора–В и его компонентов

Для определения свойств разрабатываемой энергонасыщенной системы проводили анализ термического разложения компонентов исследуемого водостойкого промышленного взрывчатого вещества.

Дифференциально–термический анализ (ДТА) осуществляли с помощью дериватографа Q–1500D, а также установки «Thermoscan–2» (НПО «Аналитприбор», Санкт–Петербург) (рис. 2.4).

Установка «Thermoscan–2» предназначена для определения температуры и оценки теплоты фазовых переходов и других процессов, связанных с выделением или поглощением тепла, а также для определения температуры и величины потери веса образца в процессе нагрева.

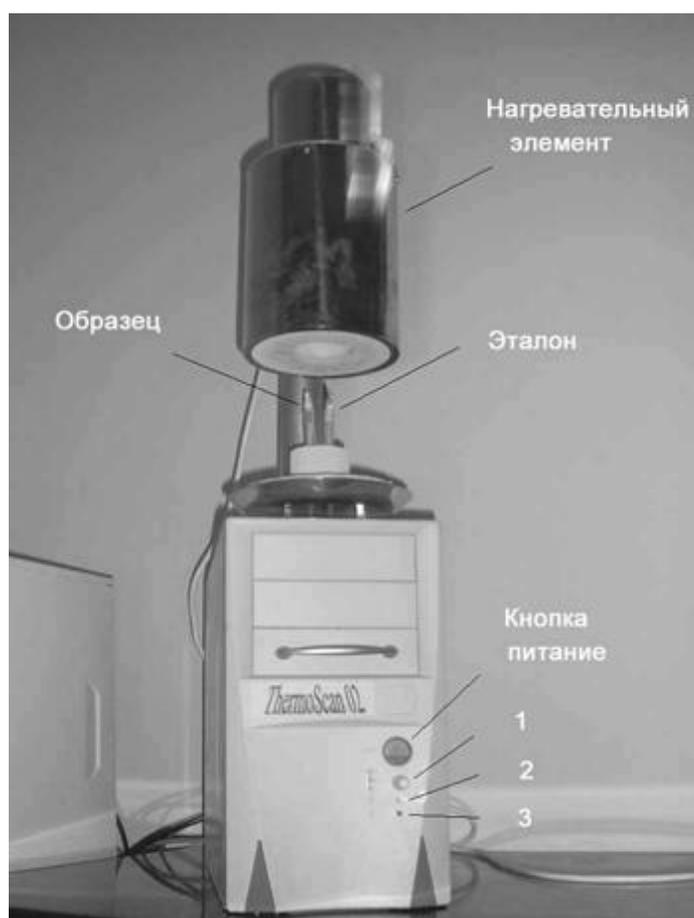


Рисунок 2.4 – Установка для термического анализа веществ

Исследование механизмов терморазложения проводили для нитрата аммония, нитратов целлюлозы и аммопора–В. Измерения осуществляли в открытых кварцевых кюветах объемом $0,5 \text{ см}^3$ в температурном интервале от $0 \text{ }^\circ\text{C}$ до $300 \text{ }^\circ\text{C}$, масса навески испытываемой пробы составляла 100–200 мг.

Образец исследуемого вещества (НА, НЦ, аммопора–В) помещали в кварцевую кювету, которую устанавливали на термопару установки для термического анализа. С помощью компьютерной программы проводили настройки температурных режимов процесса, а также скорости нагрева. Изменение теплосодержания вещества при изменении температуры регистрировали на основе изменения разницы температур в исследуемом образце и эталоне, в котором при данном интервале температур не происходит превращений. Тепловые эффекты, полиморфные и фазовые превращения образца, а также изменение его массы отображались на дисплее компьютера в виде термограмм.

2.7 Методика определения содержания растворителя в НЦ покрытии

Одним из наиболее распространенных физико–химических методов, который используется для анализа состава веществ, является хроматография. Исследование осуществляется путем предварительного разделения смеси (жидкости) при движении по слою сорбента за счет различий молекулярного взаимодействия и последующего определения отдельных компонентов на выходе из хроматографической колонки с помощью специальных датчиков – детекторов.

Для исследования процентного содержания компонентов в образцах ПВВ использовали хроматограф марки «Милихром–6» (рис. 2.5).

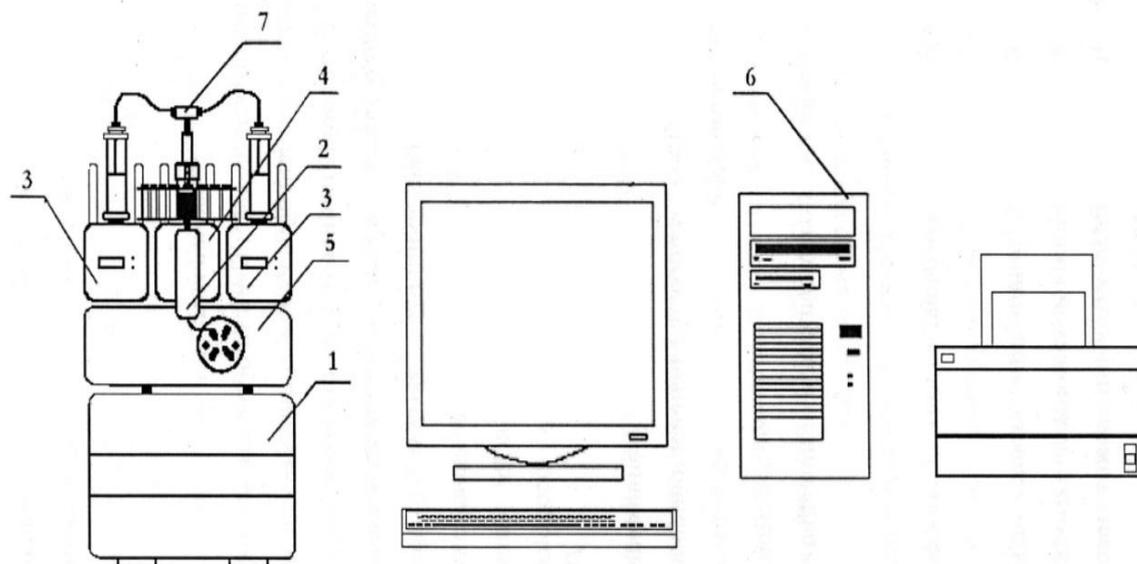


Рисунок 2.5 – Общий вид хроматографа жидкостного микроколоночного «Милихром–6»:

- 1 – БУМ;
- 2 – колонка аналитическая хроматографическая КАХ;
- 3 – насос;
- 4 – УВПА;
- 5 – СФД-УФ;
- 6 – АСОИХ;
- 7 – смеситель.

Подготовку покрытия из нитратов целлюлоз к исследованию проводили с помощью специальной методики путем экстрагирования анализируемых компонентов 1 % раствором метанола в метилхлориде [87]. В качестве внутреннего стандарта применяли ацетанилид. Разделение компонентов проводили при комнатной температуре. В качестве подвижной фазы применялись смеси метанол–вода, ацетонитрил–вода и метанол–ацетонитрил вода в различных соотношениях.

Для набора пробы карусель УВПА поворачивается так, что сосуд с пробой устанавливается под иглой. Игла опускается в пробу. Набор пробы в инъекционную иглу производится насосом 3. Набору пробы предшествует

набор буферного раствора из сосуда элюента в иглу для уменьшения размывания пробы при нанесении ее на фильтр колонки и выбор «мертвого» хода насоса. После набора пробы из того же сосуда элюента еще раз набирается буфер для исключения потери пробы при перемещении ее до фильтра колонки.

Действительную массовую долю компонентов нитратцеллюлозного покрытия в процентах определяли по формуле [87]:

$$X_i = \frac{Y \cdot M}{M_i}, \quad (2.4)$$

Где Y – расчетная массовая доля компонентов нитратцеллюлозного покрытия в эталонном растворе, %;

M_i – расчетная масса навески компонентов нитратцеллюлозного покрытия, г;

M – действительная навеска компонентов нитратцеллюлозного покрытия, г.

Массовую долю анализируемого компонента в процентах вычисляли по формуле [87]:

$$X = \frac{X_i \cdot C_{2i} \cdot m}{C_{1i} \cdot m_i}, \quad (2.5)$$

где X – массовая доля компонента в эталонном растворе, %;

C_{1i} – отношение площади пика анализируемого компонента к площади пика внутреннего стандарта в эталонном растворе;

C_{2i} – отношение площади пика анализируемого компонента к площади пика внутреннего стандарта в анализируемом растворе;

m – расчетная масса навески нитратцеллюлозного покрытия, г;

m_i – фактическая масса навески нитратцеллюлозного покрытия, г.

2.8 Определение удельного объемного электрического сопротивления

Удельное объемное электрическое сопротивление аммопора–В измеряли с помощью электрометра ЭМ–1 ТУ 25–11–1330–77. Измерения проводили при комнатных условиях (25 °С и относительной влажности воздуха 65 %). Удельное объемное электрическое сопротивление рассчитывали по формуле [88]:

$$P_{vi} = A \cdot \left(\frac{I_{изм} \cdot R_{изм}}{I \cdot t_i} \right) \quad (2.6)$$

где, P_{vi} – удельное объемное сопротивление образца, Ом·м;

A – коэффициент учитывающий тип сборки;

$I_{изм}$ – измерительное напряжение, В;

$R_{изм}$ – измерительное сопротивление, Ом.

I – показание вольтметра электрометра ЭМ–1 для i -го образца, У;

t_i – толщина образца, м.

Способность промышленных взрывчатых веществ проводить или накапливать заряды статического электричества определяет безопасность их применения при транспортировании и эксплуатации. Проводниками называются вещества, в которых имеется большое количество носителей заряда, которые могут свободно перемещаться внутри этого вещества. Удельное электрическое сопротивление проводников составляет не более 10^{-5} Ом·м. Диэлектриками называют вещества, имеющие низкую плотность подвижных носителей заряда (ионов и электронов), по этому практически не проводящие электрический ток. Вследствие чего у таких материалов удельное электрическое сопротивление выше 10^8 Ом·м. Полупроводники

имеют значение удельного электрического сопротивления промежуточное между проводниками и диэлектриками 10^{-5} – 10^{-7} Ом·м.

2.9 Методика определения водопроницаемости НЦ пленок для оценки степени проникновения нитрата аммония в грунтовую экосистему

Для определения водопроницаемости готовили НЦ пленки в виде листового материала. На металлические, пластиковые или пластины-подложки с нитратом аммония наносили НЦ лак с помощью пневматической форсунки по технологическим режимам получения покрытия гранул НА в псевдооживленном слое. Далее полученную пленку отделяли от подложки и помещали в сушильный шкаф на 3–4 часа до содержания влаги и растворителя 0,5 %. Полученные образцы НЦ пленки имели толщину примерно соответствующую толщине разработанного ПВВ.

Для экспериментального определения водопроницаемости нитратцеллюлозных пленок была разработана запатентованная методика [89]. Она заключается в следующем. Пробу изготовленной, как описано выше, пленки закрепляли на стеклянные или из нержавеющей стали стаканчики диаметром 24 мм (рис. 2.6), при этом стаканчики внутри должны быть сухими. Затем пустой стаканчик с герметично закрепленной на нем НЦ пленкой помещали в емкость с водой. Сущность метода заключается в определении количества воды, прошедшей через единицу площади НЦ пленки за определенное время. Метод позволил определять водостойкость пленок при различном давлении от атмосферного до 2 кг/см^2 , а также в диапазоне температур от 291 до 313 К. Эти условия связаны с необходимостью применения аммопора–В в подземных условиях, где возможно повышенное давление и температура.

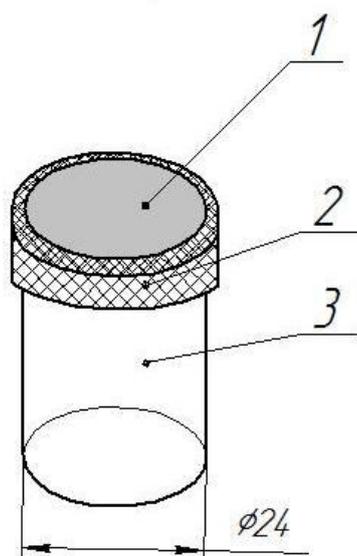


Рисунок 2.6 – Схема прибора для определения водостойкости НЦ пленки:

- 1 – нитратцеллюлозная пленка;
- 2 – герметичное крепление;
- 3 – стаканчик.

Для проведения испытаний при повышенных давлениях на емкости с водой устанавливали клапан, через который создавали требуемое давление. Кроме того, в верхней части стаканчика закрепляли металлическую сетку, препятствующую выдавливанию пленки повышенным давлением. Для проведения испытаний при заданной температуре (от 291 до 313 К) емкость ставили в термостат. Количество воды, прошедшее через площадь пленки за время испытаний, определяли гравиметрическим методом с помощью аналитических весов или объемным методом. Водопроницаемость (B) рассчитывали по формуле:

$$B = \frac{V}{T \cdot S}, \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}, \quad (2.7)$$

где, V – количество воды, прошедшее через пленку, мл;

T – время испытаний, ч;

S – площадь пробы пленки, см^2

2.10 Определения взрывчатых характеристик ПВВ

Скорость детонации водостойкого нитратаммониевого ВВ определяли методом Дотриша [90]. В соответствии с этим методом готовили заряд в виде патрона длиной 600 мм, рис. 2.7. С боковой стороны заряда испытываемого ПВВ вводили концы отрезков детонирующего шнура (ДШ) на расстоянии между точками А и Б, называемой базой (b). Базу и длину детонирующего шнура тщательно измеряли. Затем ДШ укладывали на металлическую пластину толщиной не менее 2–4 мм. На середине пластины отмечали участок (точка О) между равными частями детонирующего шнура: $АО = БО$.

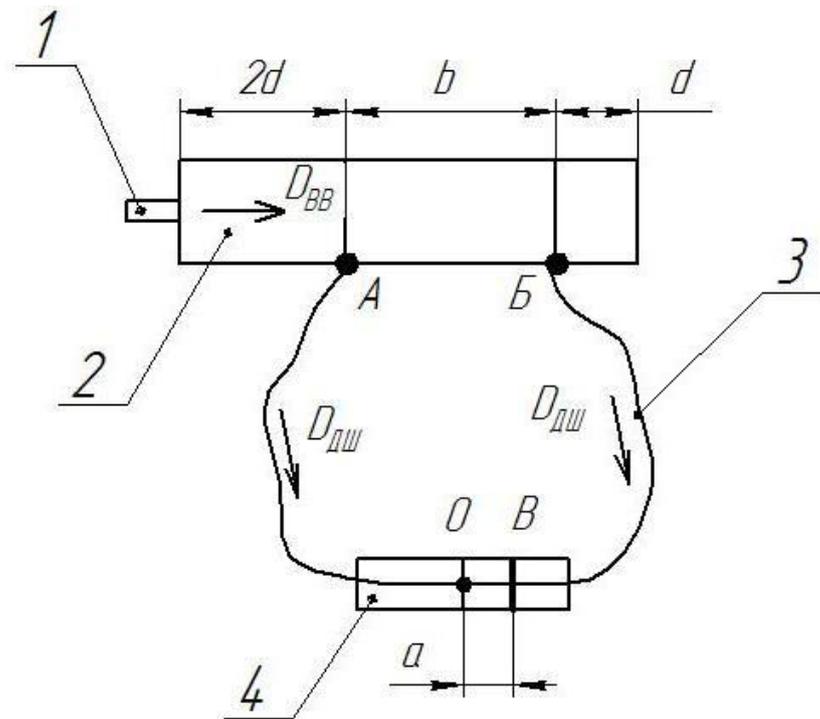


Рисунок 2.7 – Схема определения скорости детонации по Дотришу:

1 – электродетонатор (или капсуль-детонатор); 2 – заряд ВВ; 3 – ДШ; 4 – металлическая пластина; $D_{\text{ДШ}}$ – скорость детонации ДШ; d – диаметр заряда; $D_{\text{ВВ}}$ – скорость фронта детонационной волны в заряде ВВ (стрелками указано направление движения фронта детонационной волны в заряде ВВ и в детонирующем шнуре).

Во время взрыва заряда ВВ детонационная волна, дойдя до точки А, возбуждает детонационную волну в отрезке АО детонирующего шнура, которая пойдет по ДШ в сторону точки О. Продолжая движение по заряду ВВ, детонационная волна дойдет до точки Б и возбудит детонацию в отрезке БО детонирующего шнура. Таким образом, детонационные волны в отрезках АО и БО будут двигаться навстречу друг другу и в определенный момент встретятся, например, в точке В. Высокое давление газов создаст характерное углубление на поверхности металлической пластины.

Скорость детонации ПВВ определяли по формуле:

$$D_{ВВ} = \frac{D_{ДШ} \cdot b}{2a}, \text{ м/с} \quad (2.8)$$

Ошибка в измерениях не превышает 3–5 %.

Выводы по разделу 2

1. На основании литературного обзора представленного в разделе 1, обоснован выбор направления и сформулированы задачи исследования по разработке промышленного взрывчатого вещества снижающего техногенную нагрузки на окружающую среду.

2. Создана экспериментальная установка и разработана методика исследования процесса нанесения нитратцеллюлозного покрытия на гранулированный нитрат аммония.

3. Выбраны методы и разработаны методики определения характеристик используемого лака, модельных нитратцеллюлозных пленок и получаемого на экспериментальной установке промышленного взрывчатого вещества, способствующего снижению скорости растворения нитрата аммония, тем самым снижающего экологическую опасность окружающей среды.

РАЗДЕЛ 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОМЫШЛЕННОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА

Для получения водостойкого ПВВ на основе нитрата аммония необходимо получить взрывчатое вещество с нулевым кислородным балансом. Кислородным балансом (КБ) называется соотношение между содержанием кислорода в составе ВВ и его количеством, необходимым для полного окисления горючих компонентов до их высших оксидов в процессе взрывчатого превращения. Кислородный баланс взрывчатого вещества близкий к нулю обеспечит экологичность работы за счет низкого содержания вредных газов при взрыве.

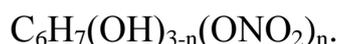
Для разработки рецептурного состава ПВВ в работе предложено использовать в качестве горючего высокомолекулярные вещества – нитраты целлюлозы. Для определения кислородного баланса системы НА/нитраты целлюлозы необходимо рассчитать КБ для индивидуальных веществ, входящих в состав ПВВ.

3.1 Разработка рецептуры взрывчатого вещества для улучшения экологических показателей газообразных продуктов взрыва

Разработка рецептуры ПВВ в данном случае заключалась в определении соотношения НА (окислитель) и нитратцеллюлозного покрытия (горючее), обеспечивающего нулевой кислородный баланс. В работе рассмотрена возможность использования коллоксилинов, конверсионных пироксилиновых и баллиститных порохов, а также баллиститных ракетных топлив в составе нитратаммониевого ПВВ с целью снижения загрязнения окружающей среды и переработки утилизируемых материалов в промышленное взрывчатое вещество. Так наиболее распространенными

методами утилизации конверсионных порохов является сжигание на открытых площадках или хранение, это может привести к загрязнению значительных территорий, а также к возникновению техногенных катастроф.

Молекулярную массу коллоксилина, необходимую для расчета его кислородного баланса, определяли исходя из химической формулы его элементарного звена:



Принимая соотношение азота в коллоксилине $N = 12,2 \%$, по формуле (2.1) определяли степень замещения n и соответственно получили значения молекулярной массы элементарного звена коллоксилина, равное 263. Значение кислородного баланса для коллоксилина рассчитали по формуле (2.2).

$$KB (C_6H_{7,68} N_{2,32} O_{7,64}) = \frac{7,64 - \left[2 \cdot 6 + \frac{7,68}{2} \right]}{263} = -58\%$$

В качестве сырья для промышленного ВВ рассмотрим баллиститный порох марки НДТ–3 и баллиститное ракетное топливо (БРТ) марки РСИ–12К.

В состав баллиститного пороха кроме коллоксилина входят:

- нитроглицерин $C_3H_5N_3O_9$ (28 %);
- диэтиленгликольдинитрат $C_4H_8N_2O_7$ (1 %);
- динитротолуол $C_7H_6N_2O_4$ (9 %);
- дибутилфталат $C_{16}H_{22}O_4$ (2 %);
- централит № 1, диэтилдифенилмочевина $C_{13}H_{12}N_2O$ (1 %);

Результаты расчетов для баллиститного пороха марки НДТ–3 представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1– Расчет формулы БП

Формула	В 1кг, г	Mr		С	Н	Н	О
$C_6H_{7,68}N_{2,32}O_{7,64}$	570	234,4	2,43	14,58	18,66	5,63	18,56
$C_3H_5N_3O_9$	280	227	1,23	3,69	6,15	3,69	11,07
$C_4H_8N_2O_7$	20	188,05	0,1	0,4	0,8	0,2	0,7
$C_7H_6N_2O_4$	90	182,14	0,49	3,43	2,94	0,98	1,96
$C_{16}H_{22}O_4$	20	278,35	0,07	1,12	1,54	–	0,28
$C_{13}H_{12}N_2O$	20	212,24	0,09	1,17	1,08	0,18	0,09
			Σ	24,39	31,17	10,68	32,66

Таким образом, формула баллиститного пороха имеет вид $C_{24,39}H_{31,17}N_{10,68}O_{32,66}$. Его кислородный баланс равен:

$$KB = \frac{32,66 - \left[2 \cdot 24,39 + \frac{31,17}{2} \right]}{995,93} = -49\%$$

Пироксилиновый порох (ПП) состоит из 95–97 % нитратов целлюлозы с содержанием азота 12,9–13,5 %, стабилизатора химической стойкости дифениламина 1,5 % и 1,5–3,5 % остаточного растворителя и влаги. После расчетов общая химическая формула имеет вид $C_{25,68}H_{31,06}N_{10,33}O_{32,11}$.

Баллиститное ракетное топливо РСИ–12К имеет практически тот же состав, что порох НДТ–3, но содержит динитротолуола до 11 % и 3 % технологических добавок. Общая химическая формула топлива РСИ–12К имеет вид $C_{22,87}H_{28,83}N_{10,48}O_{31,68}$.

Зная химические формулы компонентов и их молекулярную массу, аналогично определяли кислородный баланс для нитрата аммония (НА),

пироксилинового пороха (ПП), а также баллиститного ракетного топлива (БРТ):

- НА (NH_4NO_3) с молекулярной массой 80 и КБ плюс 20 %;
- ПП с молекулярной массой 997,2 и КБ минус 55 %.
- БП НДТ–3 с молекулярной массой 990,00 и КБ минус 49 %;
- баллиститное ракетное топливо РСИ–12К с молекулярной массой 956,87 и КБ минус 46 %.

Для определения количества компонентов необходимого для получения нулевого кислородного баланса ПВВ используем формулу [91]:

$$P_{НА} + P_{НЦ} = 1 \quad (3.1)$$

$$P_{НА} \cdot KB_{НА} + P_{НЦ} \cdot KB_{НЦ} = 0 \quad (3.2)$$

где, $P_{НА}$ – масса нитрата аммония;

$P_{НЦ}$ – масса нитратцеллюлозного покрытия;

KB – кислородный баланс соответствующего компонента.

Таким образом, для получения взрывчатого вещества на основе нитрата аммония с нулевым кислородным балансом необходимо [89]:

- 74 % НА и 26 % коллоксилина;
- 73 % НА и 27 % пироксилинового пороха;
- 75 % НА и 25 % баллиститного пороха НДТ–3 или баллиститного ракетного топлива РСИ–12К.

3.2 Дифференциально–термический анализ состава ПВВ

Дифференциально–термический анализ разрабатываемого ПВВ проводили с целью определения совместимости его компонентов. По вышеописанной методике проведены исследования физико–химических

превращений при нагревании взрывчатого состава 75/25 (НА/БП), а также отдельно его компонентов: нитрата аммония, нитратцеллюлозы. Данный метод позволяет определить тепловые эффекты, а также полиморфные переходы, как в индивидуальных веществах, так и в составах. Исследования проводили в нестационарных условиях при скорости нагревания 5 град/мин. Масса образцов в условиях проведения дифференциально–термического анализа составляла 100 мг. Перевод НА, НЦ и ПВВ 75/25 в порошкообразное состояние приводили путем размола с последующим просевом. Результаты анализа представлены на рисунке 3.1, 3.2, 3.3.

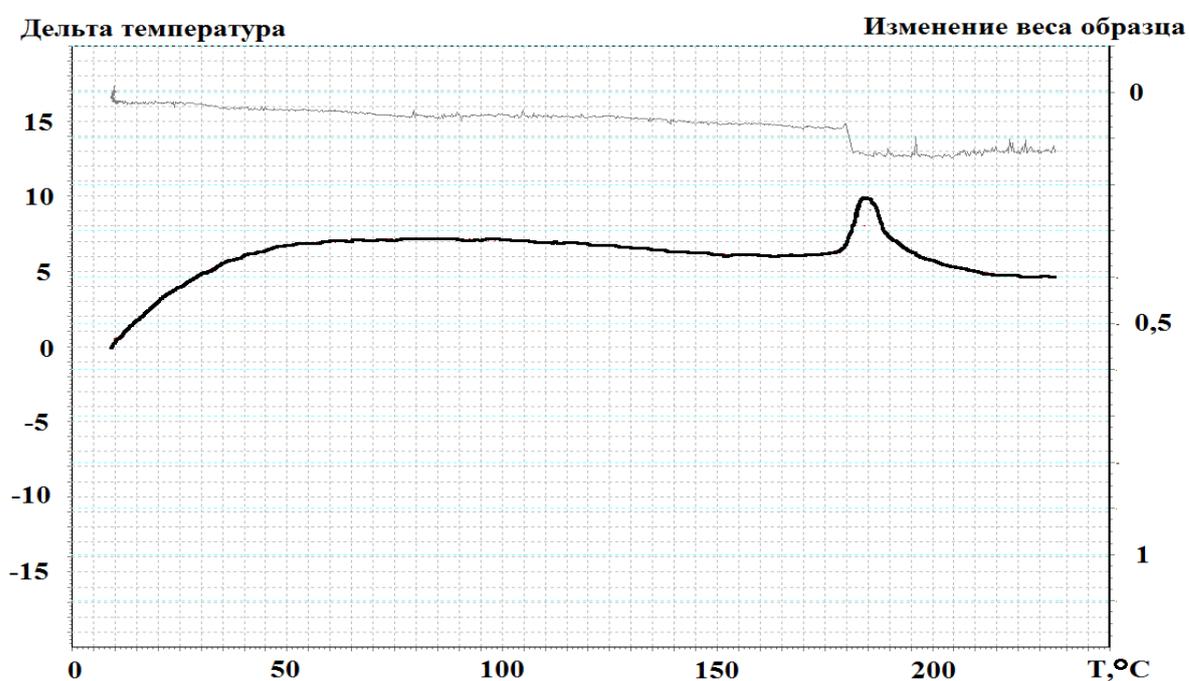


Рисунок 3.1 – Термограмма разложения нитратцеллюлозы

На рис. 3.1, 3.2, 3.3 показаны кривые ДТА нитрата целлюлозы, нитрата аммония, а также взрывчатого состава аммопора–В 75/25 в диапазоне температур от 0 °С до 350 °С. На рис. 3.1 представлены результаты ДТА нитратцеллюлозы, экзотермический максимум наблюдается при температуре 179 °С, что соответствует температуре ее воспламенения.

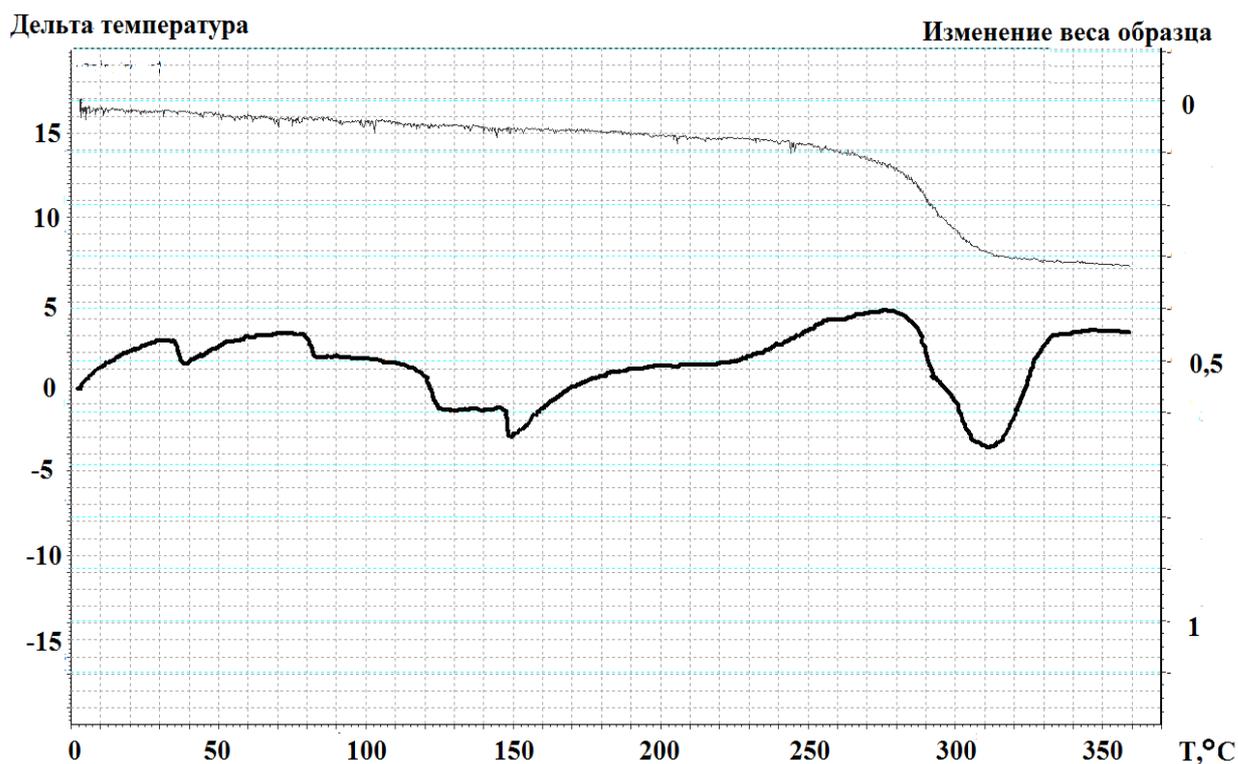


Рисунок 3.2 – Термограмма разложения нитрата аммония

Эндотермические эффекты на кривой ДТА на рис. 3.2 соответствуют полиморфным, фазовым переходам и разложению НА. Согласно представленным результатам переход НА в моноклинную форму наблюдается при температуре 43 °С, III→II в тетрагональную соответственно 122,5 °С, II→I в кубическую форму при 157,5 °С с последующим разложением образца. Разложение НА представлено эндотермическим пиком при температуре 310 °С. Полученные результаты исследования НА по ДТА относительно полиморфного перехода и интервалами температур согласуются с литературными данными.

Тепловые эффекты образца взрывчатого состава 75/25 представлены на рис. 3.3. Эндотермические максимумы при температуре 125 °С и 157,5 °С соответствуют полиморфным переходам НА, экзотермический пик при 182 °С характеризует температуру воспламенения НЦ.

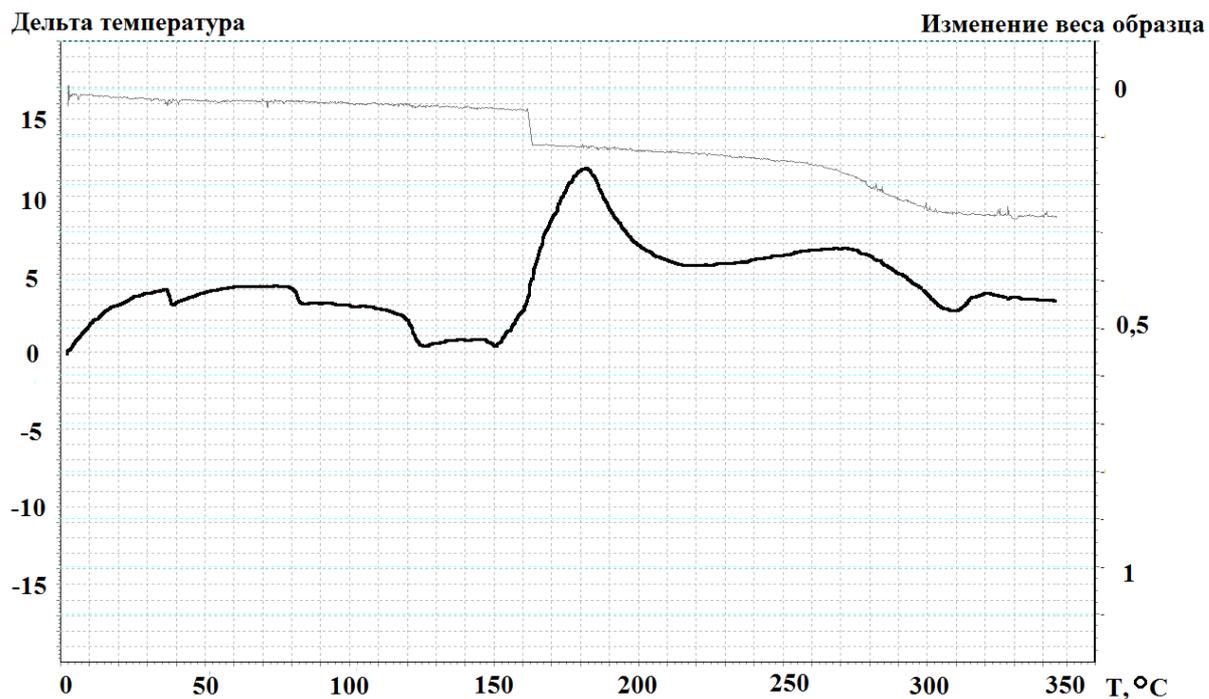


Рисунок 3.3 – Термограмма разложения аммопора–В

Результаты исследования образца взрывчатого состава 75/25 методом ДТА показали, что диапазон температур, тепловые эффекты, а также полиморфные превращения соответствуют индивидуальным компонентам ПВВ.

3.3 Термодинамические расчеты характеристик ПВВ на основе нитрата аммония

При разработке водостойкого ПВВ на основе нитрата аммония с нитратцеллюлозным покрытием проводили термодинамические расчеты по методу Авакяна с целью предварительной оценки их работоспособности. К основным показателям взрывчатых веществ относятся теплота взрыва, скорость детонации, температура взрыва, объем газов, работоспособность (фугасность) и др. Скорость детонации характеризует скорость освобождения тепловой энергии, которая находится во взрывчатом веществе. С повышением скорости детонации растет энергия ударной волны, что

повышает эффективность отбойки пород с повышенной твердостью. Работоспособность или общее действие взрыва зависит от теплоты взрыва и характеризует способность продуктов взрыва производить работу по расширению.

Результаты термодинамических расчетов представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Расчетные характеристики аммопора–В

Наименование показателя	Значения для аммопора–В		
	НА/Кол–н, 74/26	НА/ПП, 73/27	НА/БП, НА/ БРТ 75/25
Энтальпия H_s , кДж/кг	952,96	946,2	977,53
Кислор. коэф., А	101,58	111,94	104,59
Коэф. реализации, К %	0,97	0,96	0,98
Кислородный баланс, %	0,91	0,99	0,94
Теплоемкость, кал/моль	149,18	157,1	153,69
Теплота взрыва, ккал/кг	916–925	833	879
Объем газов, л/кг	909–920	902	906
Температура взрыва, К	2642–2705	2292	2359
Фугасность, мл	316	287	299
Скорость детонации, м/с	4687	3987	4113
Давление ДВ, кг/см ²	59509	39740	42283

Теоретические расчеты показали, что аммопор–В на основе нитратов целлюлозы (коллоксилина, конверсионных пироксилиновых и баллиститных порохов, а также баллиститных ракетных топлив) имеет высокие взрывчатые характеристики и снижает техногенную нагрузку на окружающую среду.

3.4 Определение состава газообразных продуктов взрыва аммопора–В

Взрыв представляет собой необратимую реакцию превращения исходного вещества или смеси веществ в газообразные продукты взрыва. С целью определения количества и состава газов, выделяющихся при взрыве аммопора–В, проведены расчеты по многоцелевой программе «Астра» – «Моделирование химических и фазовых равновесий при разных температурах». В основу программы положен универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия гетерогенных систем, которые основаны на фундаментальном принципе максимума энтропии. Программа позволяет проводить расчет количества и состава газообразных продуктов сгорания.

Результаты расчета количества газов, выделяющихся при взрыве, аммопора–В представлены в таблице 3.3 (Приложение Г).

Таблица 3.3 – Продукты взрыва аммопора–В

Состав газов	Количество газов, моль/кг		
	НА/Кол–н: 74/26	НА/ПП: 73/27	НА/БП; НА/ БРТ: 75/25
H ₂ O	21,91	22,50	21,44
CO ₂	5,25	6,7	5,84
CO	0,00	0,2	0,01
H ₂	0,01	0,012	0,2
N ₂	9,86	10,45	10,3
O ₂	2,2	0,07	1,9
NO	0,4	0,053	0,08

Расчет количества газообразных продуктов взрыва аммопора–В на основе нитратов целлюлозы (коллоксилина, конверсионных пироксилиновых

и баллиститных порохов, а также баллиститных ракетных топлив) показал, что при взрыве ПВВ практически не образуются вредные газы. Газовый состав продуктов взрыва представлен в основном парами H_2O , диоксидом CO_2 и N_2 , что обеспечивается нулевым кислородным балансом.

Выводы по разделу 3

1. В качестве основы нитратцеллюлозного покрытия гранулированного нитрата аммония исследованы наиболее доступные материалы: коллоксилин, производимый промышленностью Украины, пироксилин, а также баллиститный порох марки НДТ–3 и баллиститное твердое ракетное топливо марки РСИ–12К, извлекаемых в большом количестве из утилизируемых боеприпасов.

2. На основании расчетов кислородного баланса, энергетических и взрывчатых характеристик, состава газов, образующихся при взрыве, предложена рецептура разрабатываемого промышленного взрывчатого вещества – аммопора–В, соответствующая соотношению НА и покрытия из коллоксилина 74/26; НА/ПП 73/27; НА/БП 75/25.

3. Дифференциально–термическим анализом компонентов и аммопора–В установлено, что диапазон температур, тепловые эффекты, а также полиморфные превращения соответствуют индивидуальным веществам.

4. Предлагаемое промышленное взрывчатое вещество аммопор–В имеет повышенные энергетические и взрывчатые характеристики (скорость детонации до 4,7 км/с), по сравнению с существующими нитратаммониевыми ПВВ, образующиеся при взрыве газообразные продукты содержат в основном пары H_2O , такие вещества как CO_2 и N_2 , что снижает техногенную нагрузку на окружающую среду.

РАЗДЕЛ 4

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА МАРКИ «АММОПОР–В»

На основе анализа способов нанесения покрытий на гранулированные материалы для получения водостойкого ПВВ был выбран метод распыления нитратцеллюлозного лака на гранулы нитрата аммония в аппаратах с псевдооживленным слоем. Этот метод был положен в основу технологии получения промышленного взрывчатого вещества марки «аммопор–В», основными операциями технологического процесса являются: приготовление нитратцеллюлозного лака, нанесение покрытия на гранулы нитрата аммония, рекуперация паров растворителя, а также очищение воздуха от технологических выбросов.

4.1 Приготовление нитратцеллюлозного лака

Для капсулирования нитрата аммония пленкообразующим веществом необходимо приготовить лаковую композицию на основе нитратов целлюлозы и растворителя. Приготовление лаковой композиции осуществляется путем растворения в условиях перемешивания нитратов целлюлозы в среде органического растворителя. Нитраты целлюлозы растворяются во многих органических растворителях кетонах (ацетоне), метаноле, сложных эфирах (этилацетате, бутилацетате), этиленгликоле, диоксане, циклогексаноне, нитробензоле и др. Все растворители нитратов целлюлозы имеют в своих молекулах полярную группу. На растворимость НЦ влияют содержание в них азота, вязкость, температура, однородность по степени этерификации. Универсальным растворителем нитратов целлюлоз является ацетон – простейший представитель кетонов. Ацетон хорошо

растворяет многие органические вещества (ацетилцеллюлозу и нитроцеллюлозу, жиры, воск, резину и др.). Однако в настоящее время ацетон является недоступным, так как он является прекурсором. В связи с этим наибольший интерес в качестве растворителя нитратов целлюлоз представляет этилацетат – бесцветная подвижная жидкость с температурой кипения 350 К и плотностью 900 кг/м³. Имеет слабую токсичность по сравнению с другими растворителями. Этилацетат широко используется как растворитель нитратов целлюлозы, для приготовления красок, лаков, эмалей, чистки печатных плат, в смеси со спиртом в производстве искусственной кожи.

Нитраты целлюлозы являются высокомолекулярными веществами и их растворение происходит в два этапа. На первом этапе происходит набухание нитратцеллюлозной массы и диффузионные процессы проникновения молекул растворителя в слой нитратов целлюлоз, вторым этапом является растворение.

В качестве сырья для получения НЦ лаков применяли коллоксилины марок ЛМ, ВВ, НВ (см. табл.1.5), и пироксилин. Так как исходные коллоксилины имеют влажность до 25 %, что способствует снижению качества покрытия, для приготовления лака его необходимо высушить. Сушка коллоксилина осуществляли в сушильном шкафу при температуре не выше 328 К до содержания влажности не более 5 %.

Высушенный коллоксилин взвешивали, помещали в емкость и заливали этилацетатом до полного покрытия слоя нитратцеллюлозы. В качестве стабилизатора химической стойкости коллоксилина применяли дифениламин в количестве 1,5–2,0 %. Емкость с коллоксилином оставляли для его набухания в течение 12 часов. Набухшую массу коллоксилина перегружали в смеситель с пропеллерной мешалкой. Перемешивание осуществляли не менее 8 часов до получения нитратцеллюлозного лака прозрачной и однородной структуры.

Для приготовления лаковой композиции на основе баллиститного пороха или баллиститного ракетного топлива, предварительно измельчали его до размера частиц 3–4 мм. Измельченные пороховые зерна способствуют более интенсивному процессу набухания и растворения в среде органического растворителя. Далее процесс приготовления нитратцеллюлозного лака повторяли аналогично процессу растворения коллоксилина.

4.1.1. Определение вязкости нитратцеллюлозного лака. Качество приготовленного лака оценивалось по визуальному критерию на отсутствие комков и его вязкости. Для достижения необходимой дисперсности распыла при нанесении и формировании покрытия на гранулах вязкость лака должна иметь определенное значение. В связи с этим были проведены исследования, позволившие установить зависимость вязкости лака от концентрации в нем нитратов целлюлозы и температуры.

Для исследования вязкости готовили нитратцеллюлозный лак с различным содержанием коллоксилина марки ЛМ и этилацетата. Вязкость НЦ лака определяли с помощью вискозиметра марки Rheo-Viskometer nach H6rpler. Зависимость вязкости НЦ лака от содержания коллоксилина, пироксилина, БП (БРТ) представлена на рис. 4.1.

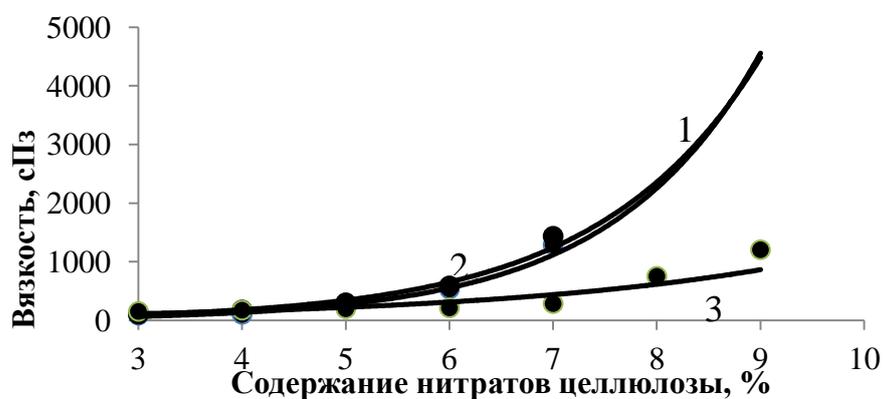


Рисунок 4.1 – Зависимость вязкости НЦ лака от процентного содержания нитратцеллюлозы при 291 К:

1 – коллоксилина; 2 – пироксилина; 3 – баллиститного пороха (БРТ).

Полученные результаты показали, что с увеличением концентрации нитратов целлюлозы, вязкость лака резко растет. Распыливанием лаковой композиции разной концентрации в свободное пространство с помощью пневматической форсунки было установлено, что наиболее равномерный распыл происходит при вязкости лака на основе нитратов целлюлозы:

- не более 800 сПз, что соответствует НЦ лаку с содержанием коллоксилина приблизительно 6,5 % масс.;
- не более 811 сПз, что соответствует НЦ лаку с содержанием пироксилина приблизительно 6,5 % масс.;
- не более 750 сПз, что соответствует НЦ лаку с содержанием баллиститного пороха (БРТ) приблизительно 7,5 % масс.

Дальнейшее увеличение концентрации нитратов целлюлозы в лаке ведет к более грубому диспергированию и к нарушению этого процесса. Влияние температуры на вязкость лака на основе коллоксилина и утилизируемого баллиститного пороха (БРТ) показана на рис. 4.2.

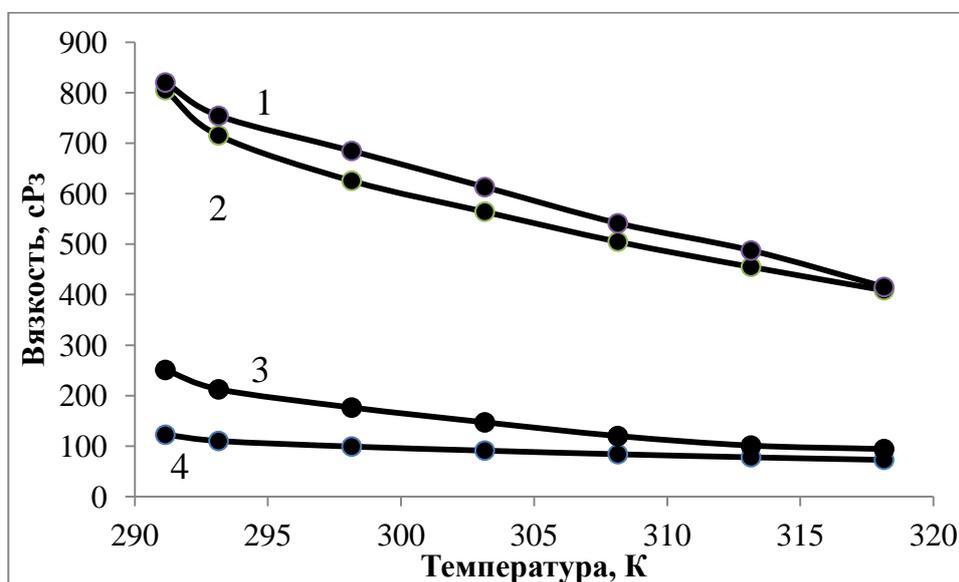


Рисунок 4.2 – Зависимость вязкости НЦ лаков от температуры:

- 1 – лак на основе пироксилина 6,5 % масс.;
- 2 – лак на основе коллоксилина 6,5 % масс.;
- 3 – лак на основе баллиститного пороха (БРТ) 7,5 % масс.;
- 4 – лак на основе баллиститного пороха (БРТ) 6,5 % масс.

Из рис. 4.2 следует, что при повышении температуры вязкость нитратцеллюлозного лака снижается. Это дает возможность в технологическом процессе нанесения покрытия применять НЦ лак с более высоким содержанием коллоксилина, конверсионных материалов (пироксилина, баллиститного пороха (БРТ)).

4.2 Исследования процесса нанесения нитратцеллюлозного покрытия на гранулированный нитрат аммония

4.2.1. Физическая модель процесса нанесения покрытия на гранулы в псевдооживленном слое. Нанесение покрытия на гранулы нитрата аммония проводили в аппарате с псевдооживленным слоем путем распыления с помощью пневматической форсунки НЦ лака выбранного состава [93].

При распылении лака с помощью пневматической форсунки в псевдооживленном слое образуется зона орошения имеющая достаточно сложную структуру [94] результате истечения струи воздуха из сопла форсунки в слое формируется пространство с низкой концентрацией гранул (факел), в которое происходит распыление жидкой фазы нитратцеллюлозного лака. Эжекционное действие воздушной струи приводит к циркуляции гранул НА, поступающих из псевдооживленного слоя, через это пространство [95].

В процессе нанесения покрытия распыляемый в псевдооживленном слое лак попадает на зерна нитрата аммония рис. 4.3, проходящие через зону орошения, и формирует на их поверхности тонкую пленку, которая отверждается в результате удаления растворителя (сушки). За время пребывания зерен в аппарате процесс их обволакивания жидкой пленкой и ее отверждение происходит многократно, что ведет к наращиванию толщины покрытия.

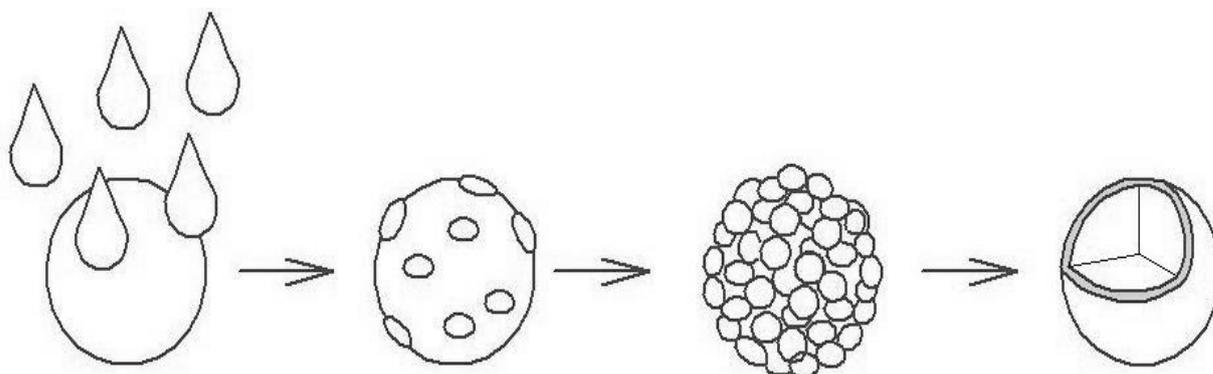


Рисунок 4.3 – Схема образования покрытия на грануле нитрата аммония

Интенсивное перемешивание зерен в псевдооживленном слое обеспечивает практически равную вероятность их пребывания в зоне орошения и, соответственно, равномерное нанесение покрытия.

4.2.2. Определение размеров зоны орошения и характеристик форсунки при распылении лака в псевдооживленный слой. Из вышеприведенных физических представлений следует, что устойчивость процесса нанесения нитратцеллюлозного покрытия на гранулированный нитрат аммония обеспечивается при определенных размерах зоны орошения и характеристик работы форсунки (рис. 4.4). Она нарушается в следующих случаях:

- зона орошения достигает стенок и газораспределительной решетки аппарата, в результате чего на них происходит отложение лака;
- длина факела значительно превышает высоту псевдооживленного слоя и распыление лака происходит в сепарационное пространство над слоем;
- удельная напряженность зоны орошения, равная отношению расхода жидкой фазы (лака) и объему факела, превышает допустимую для конкретных условий величину, что приводит к переувлажнению зоны орошения.

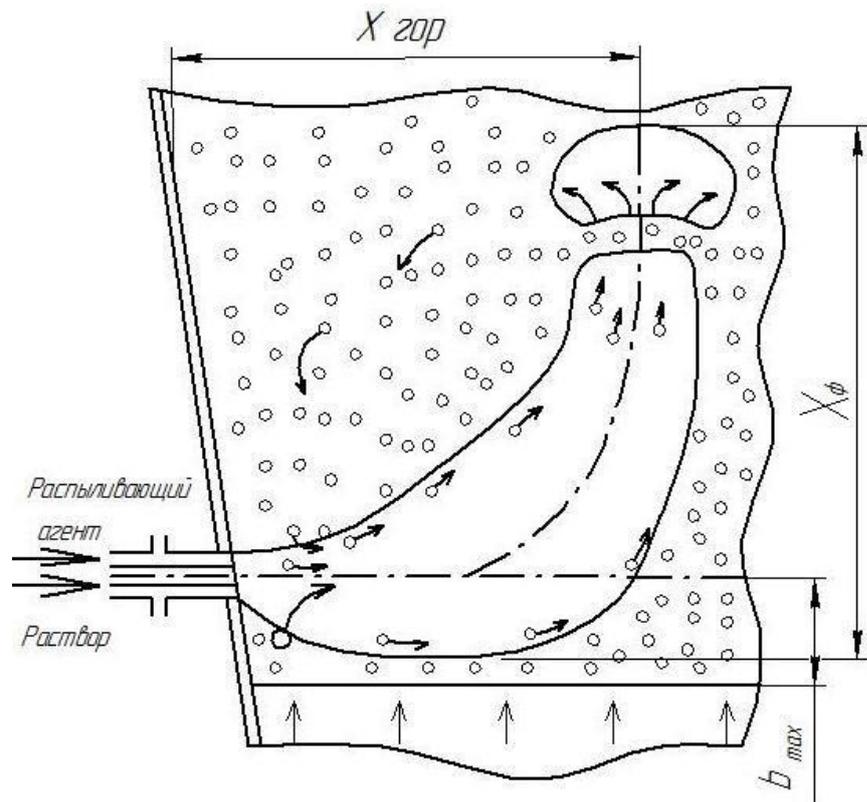


Рисунок 4.4 – Схема нанесения покрытия в псевдооживленном слое пневматической форсункой

Для предотвращения нарушения процесса нанесения покрытия на гранулы в первом случае геометрические характеристики зоны орошения должны соответствовать размерам аппарата и положению форсунки над газораспределительной решеткой, во втором – длина факела X_{ϕ} соизмеримой с высотой псевдооживленного слоя. По данным [96] последнее условие связано также со стабильным развитием воздушной струи в псевдооживленном слое, которое реализуется при

$$0,8 \leq \frac{X_{\phi}}{H_P} \leq 1,15. \quad (4.1)$$

При заданной высоте псевдооживленного слоя данное соотношение позволяет определить длину факела, а соответственно скорость истечения воздуха из сопла форсунки [96]:

$$w_0 = 0,366 \cdot \frac{X_{\phi}}{r_0} \cdot w_{\phi} \cdot C_1 \quad (4.2)$$

где r_0 – радиус сопла форсунки;

w_{ϕ} – скорость витания гранул;

C_1 – коэффициент струи, вычисляемый с помощью эмпирического уравнения [96]:

$$C_1 = 0,46 \cdot Ga^{0,1} \cdot W^{0,32} \quad (4.3)$$

$Ga = \frac{g \cdot d^3}{\nu}$ – критерий Галилея, определяемый по диаметру гранул

слоя;

$W = \frac{w_p}{w_n}$ – число псевдоожижения;

w_p – рабочая скорость оживающего воздуха;

w_n – начальная скорость псевдоожижения;

g – ускорение, придаваемое телу силой тяжести (9,81);

d – средний диаметр гранулы нитрата аммония, м;

ν – кинематическая вязкость воздуха, м²/с.

Горизонтальную дальность факела рассматривают по формуле [96]:

$$X_{гор} = \frac{w_0 \cdot r_0}{0,585 \cdot w_{\phi} \cdot C_1}, \quad (4.4)$$

минимальное расстояние от оси горизонтально расположенной форсунки до газораспределительной решетки – по формуле [96]:

$$b_{\max} = 0,565 \frac{w_0 \cdot r_0}{w_6}. \quad (4.5)$$

Значение этих геометрических характеристик зоны орошения позволяют поместить ее в аппарате, так, чтобы обеспечить устойчивый процесс нанесения покрытия на гранулы нитрата аммония.

Производительность форсунки рассчитывали как

$$G_{\phi} = q_V \cdot V_{\phi}, \quad (4.6)$$

где q_V – удельная напряженность зоны орошения, определяемая из опытных данных для конкретных условий проведения процесса.

V – объем факела, создаваемого воздушной струей, рассчитываемый по формуле [96]:

$$V_{\phi} = 1,05 \cdot b_{\max}^2 \cdot X_{\phi}. \quad (4.7)$$

При диспергировании лака выбранного состава пневматической форсункой параметром характеризующим дисперсность распыла является диаметр капли.

Для определения диаметра капли использовали уравнение [97]:

$$\frac{d_m \cdot \rho_2 \cdot w_{см}^2}{\sigma_{жс}} = C_k \cdot \left(\frac{w_{см} \cdot \mu_{жс}}{\sigma_{жс}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(1 + \frac{10^3 \cdot \rho_2}{\rho_{жс}} \right) \cdot \left(\frac{m_{жс} \cdot \sigma_{жс} \cdot v_2}{\mu_{жс}} \right)^{\frac{1}{12}}, \quad (4.8)$$

где d_m – медианный диаметр капель, м;

ρ_2 – плотность газа (для воздуха 1,213 кг/м³);

$\rho_{жс}$ – плотность нитратцеллюлозного лака, кг/м³;

$w_{см}$ – скорость истечения газожидкостной смеси, м/с;

$\sigma_{жс}$ – поверхностное натяжение НЦ лака, Н/м;

v_2 – кинематическая вязкость газа (для воздуха 0,0000133 м²/с);

$\nu_{ж}$ – кинематическая вязкость НЦ лака, м²/с;

$\mu_{ж}$ – динамическая вязкость НЦ лака, Па·с;

$m_{ж}$ – массовый расход НЦ лака, кг/ч;

C_k – коэффициент, зависящий от конструкции распылителя (из графических зависимостей [95] приняли $C_k = 2,0$).

Скорость истечения газожидкостной смеси определяли по формуле [97]:

$$w = 4.47 \cdot \varphi_{сх} \cdot \sin \theta \cdot \sqrt{\frac{\Delta P_{вых}}{P_{вых}}}, \quad (4.9)$$

где w – скорость истечения газожидкостной смеси, м/с;

$\varphi_{сх}$ – коэффициент скорости жидкости, принимаем 0,8;

θ – угол между осью струи жидкости у входа в газовый поток и прямой, параллельной оси выходного канала форсунки, (90°);

$\Delta P_{вых}$ – перепад давления жидкости в выходном сопле форсунки (19,62 Н/см²);

$P_{вых}$ – абсолютное давление воздуха на выходе из форсунки.

Вычисляемый по формуле (4.8) диаметр капли НЦ лака для условий экспериментальной установки составил 0,016 мм, при давлении воздуха 0,122 МПа. Для установления зависимости диаметра капли НЦ лака от давления, подаваемого на пневматическую форсунку, провели расчеты, результаты которых представлены на рис. 4.5. Эти результаты показывают, что диаметр капель лака уменьшается с 0,016 до 0,012 мм при увеличении давления от 0,122 до 0,204 МПа, причем зависимость имеет линейный характер.

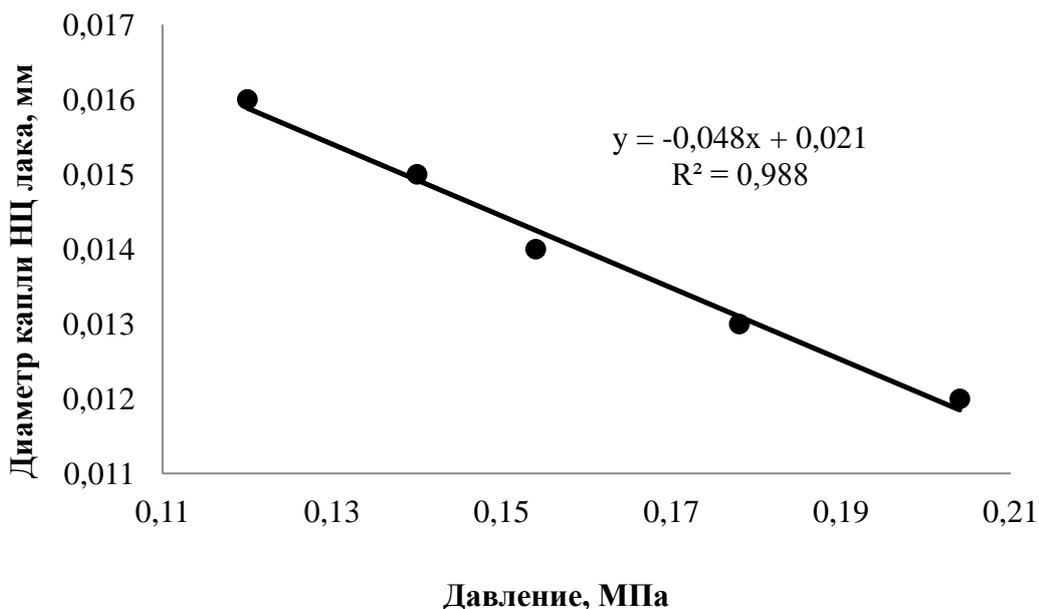


Рисунок 4.5 – Зависимость диаметра капли лака от давления воздуха, подаваемого на форсунку

Опытные данные показали, что конструкционные размеры аппарата и выбранные технологические режимы нанесения покрытия, соответствующие размерам капель 0,016 мм обеспечивают практически гладкую и равномерную поверхность покрытия без образования комков и микротрещин.

4.2.3. Кинетические закономерности нанесения покрытия на гранулы нитрата аммония. Для обеспечения заданного соотношения НА и нитратцеллюлозного покрытия, а также толщины НЦ пленки, обеспечивающую водостойкость получаемого промышленного взрывчатого вещества снижающего экологическую нагрузку на окружающую среду, необходимо знать закономерности роста покрытия во времени в процессе его нанесения. Математическое описание этой закономерности можно получить исходя из следующих допущений:

– распределение НЦ лака по поверхности гранул происходит равномерно;

- перемешивание гранул в аппарате идеальное, что обеспечивает одинаковую вероятность попадания гранул НА в зону орошения;
- гранулы имеют одинаковый размер;
- содержанием остаточного растворителя в покрытии пренебрегаем.

Исходя из этих допущений, для периодического процесса запишем уравнение материального баланса по сухому веществу лака в следующем виде:

$$n \cdot d m_r = k \cdot M_l \cdot d \tau, \quad (4.10)$$

где n – число гранул в аппарате;

m_r – масса одной гранулы;

M_l – масса сухого вещества лака, подаваемого в псевдооживленный слой за единицу времени;

k – коэффициент покрытия, характеризующий унос сухого вещества при распылении лака.

Принимаем что $k(\tau) = const$, т.е. количество сухого вещества, теряемого за счет уноса, не меняется со временем. Тогда интегрируя уравнение (4.10) в пределах измерения времени от $\tau = 0$, до текущего значения τ , и изменением массы гранулы от m_0 до текущего значения m_r , получим

$$n \cdot (m_r - m_0) = k \cdot M_l \cdot \tau. \quad (4.11)$$

Учитывая, что $n = \frac{M_{сло}}{m_0}$, где $M_{сло}$ – масса исходного слоя гранул нитрата

аммония, и выражая M_l через объемный расход лака и его концентрацию, из уравнения (4.11) получим формулу, связывающую относительную (по отношению к непокрытым гранулам) массу нитратцеллюлозного покрытия со временем процесса его нанесения

$$\tau = \frac{q \cdot M_{\text{сло}}}{k \cdot c \cdot G_{\text{л}} \cdot \rho_{\text{л}}} \quad (4.12)$$

где c – массовая доля компонентов в лаке;

$G_{\text{л}}$ – объемный расход лака;

$\rho_{\text{л}}$ – плотность лака.

Формула (4.12) позволяет при известном коэффициенте покрытия рассчитать время нанесения заданной относительной массы покрытия (соотношения НА и нитратцеллюлозного покрытия). Исходя из сферической формы гранул по заданному диаметру гранул исходного НА и известному значению q можно рассчитать толщину покрытия δ .

Для определения коэффициента k были проведены экспериментальные исследования процесса нанесения покрытия при конкретных его параметрах, входящих в формулу (4.12). Результаты исследования показали, что коэффициент k не зависит от указанных параметров и определяется рабочей скоростью оживающего воздуха в аппарате и температурой слоя. На рис. 4.6, 4.7 показано влияние числа псевдооживения и температуры на величину коэффициента покрытия.

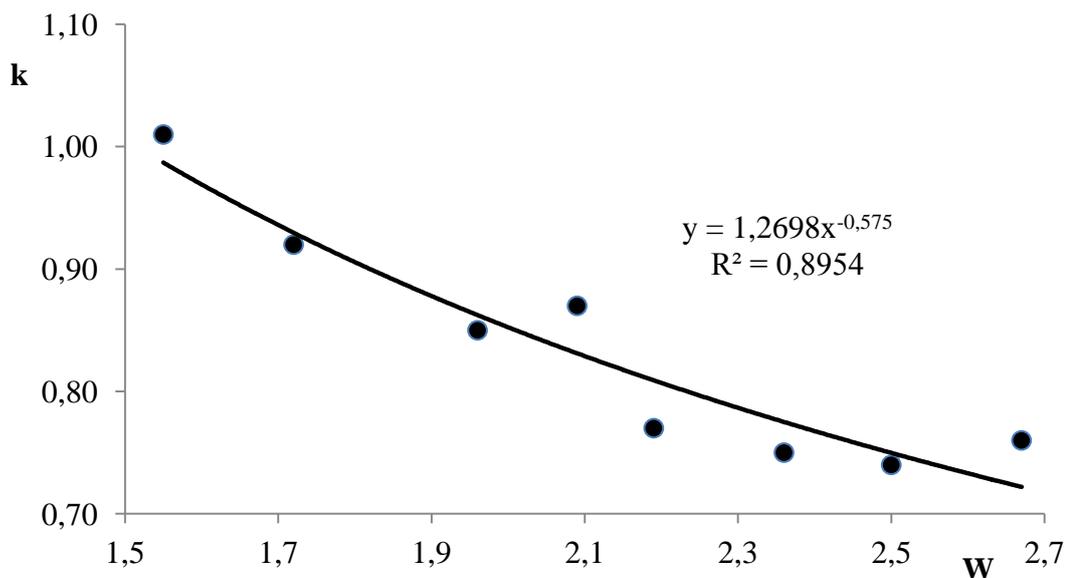


Рисунок 4.6 – Зависимость коэффициента покрытия от числа псевдооживения ($t_{\text{сл}} = 294,15 \text{ K}$)

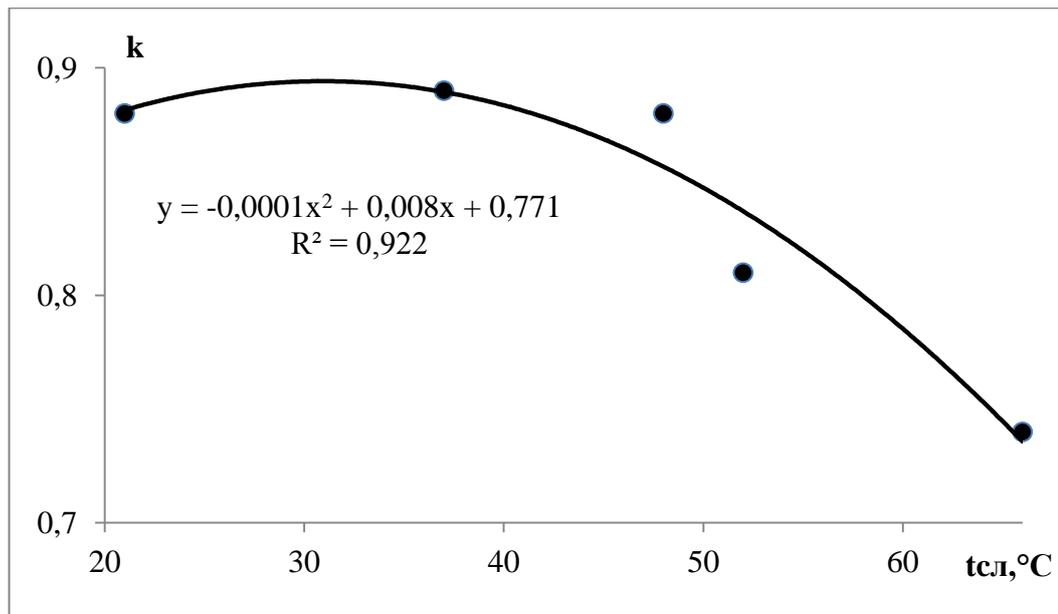


Рисунок 4.7 – Зависимость коэффициента покрытия от температуры псевдооживленного слоя ($W = 1,48$)

Из представленных данных следует, что коэффициент k уменьшается с увеличением скорости оживленного воздуха и температуры слоя. Следует отметить, что характер влияния этих параметров различный. Если влияние числа псевдооживления выражается плавной ниспадающей кривой, то температура слоя сначала слабо влияет на k , затем наблюдается резкое его уменьшение. Объяснить такое влияние на коэффициент покрытия этих параметров можно тем, что увеличение скорости оживающего воздуха в аппарате и температура псевдооживленного слоя интенсифицирует массообмен между каплями распыляемого лака и воздухом. В результате часть капель отверждается раньше, чем достигает поверхности покрываемых гранул, что приводит к увеличению уноса сухого вещества лака.

Таким образом, величина коэффициента покрытия определяется гидродинамическими и температурными режимами процесса, которые не учитываются вышеприведенной теоретической моделью. Зависимость коэффициента покрытия от этих режимов можно выразить уравнением, записанным через безразмерные параметры:

$$k = f(W, \theta), \quad (4.13)$$

где $\theta = \frac{t_{сл}}{t_k}$ – относительная температура слоя;

t_k – температура нанесения покрытия.

Обработка экспериментальных данных позволила уравнение (4.13) выразить в следующем виде:

$$k = \frac{1,39}{W^{0,58}} \text{ при } \theta < 0,854; \quad (4.14)$$

$$k = \frac{1,42}{W^{0,58}} (1,25 - 0,45\theta) \text{ при } \theta > 0,854. \quad (4.15)$$

Сопоставление результатов расчетов массы и толщины покрытия с экспериментальными данными представлены на рис. 4.8, 4.9.

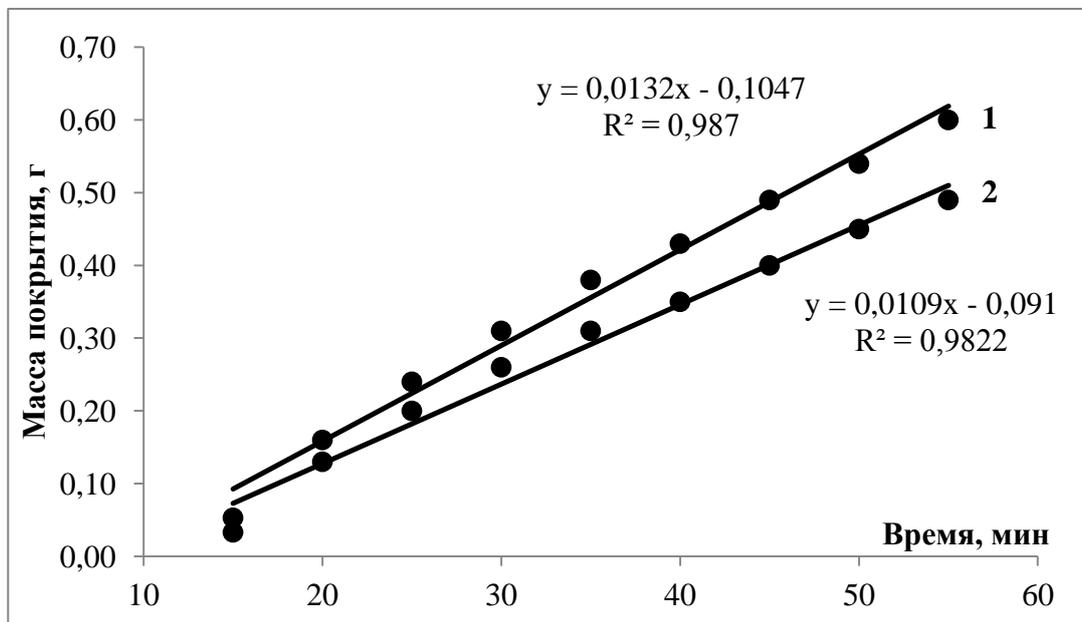


Рисунок 4.8 – Зависимость прироста массы покрытия от времени нанесения при разных температурах процесса:

1 – 289–291 К;

2 – 309–313 К.

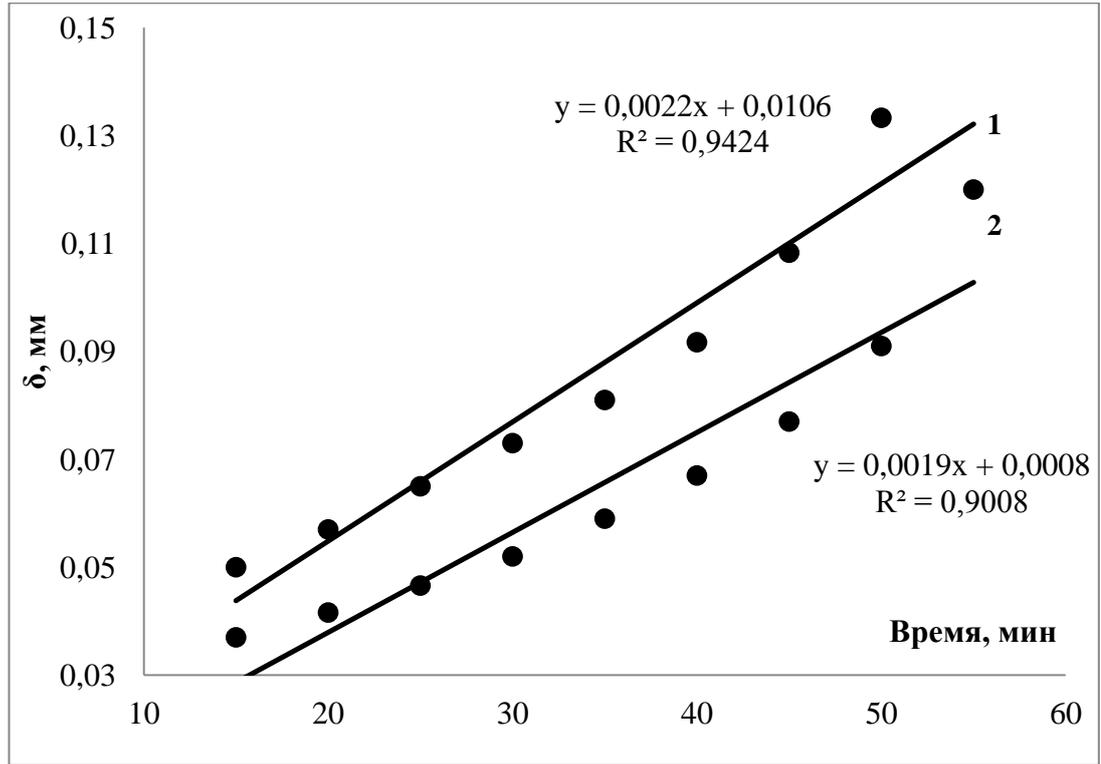


Рисунок 4.9 – Зависимость роста толщины покрытия от времени нанесения при температурах:

1 – 289–291 К;

2 – 309–313 К.

На рис. 4.10 приведены фотографии гранул, сделанные под микроскопом, показывающие изменение толщины покрытия во времени.



$\tau = 15$ мин

$\tau = 25$ мин

$\tau = 35$ мин



$\tau = 45$ мин

$\tau = 50$ мин

$\tau = 60$ мин

Рисунок 4.10 – Схема роста толщины НЦ покрытия во времени при температуре 289–291 К

Из этих данных следует соответствие расчета и эксперимента, а также тот факт, что при температуре слоя 309–313 К масса и толщина покрытия примерно на 20 % меньше, чем при температуре 289–291 К. Это является подтверждением предложенной модели кинетики нанесения нитратцеллюлозного покрытия на гранулы нитрата аммония.

4.3 Технологический процесс получения промышленного взрывчатого вещества аммопор–В

На основании результатов исследований процесса нанесения нитратцеллюлозного покрытия на гранулированный нитрат аммония разработана технологическая схема получения водостойкого ПВВ (рис. 4.11).

Установка для получения аммопора–В состоит из аппарата 1 с псевдооживленным слоем, мерника растворителя 4, весов 5, смесителя 6, емкости расходной 7, агрегата дозирующего 8, бункера пневмозагрузки 9, калорифера 10, воздуходувки 11, циклона 12, теплообменника 13, ресивера 14. В боковой стенке рабочей зоны аппарата 1 установлена форсунка 2 и выгрузочное устройство 3.

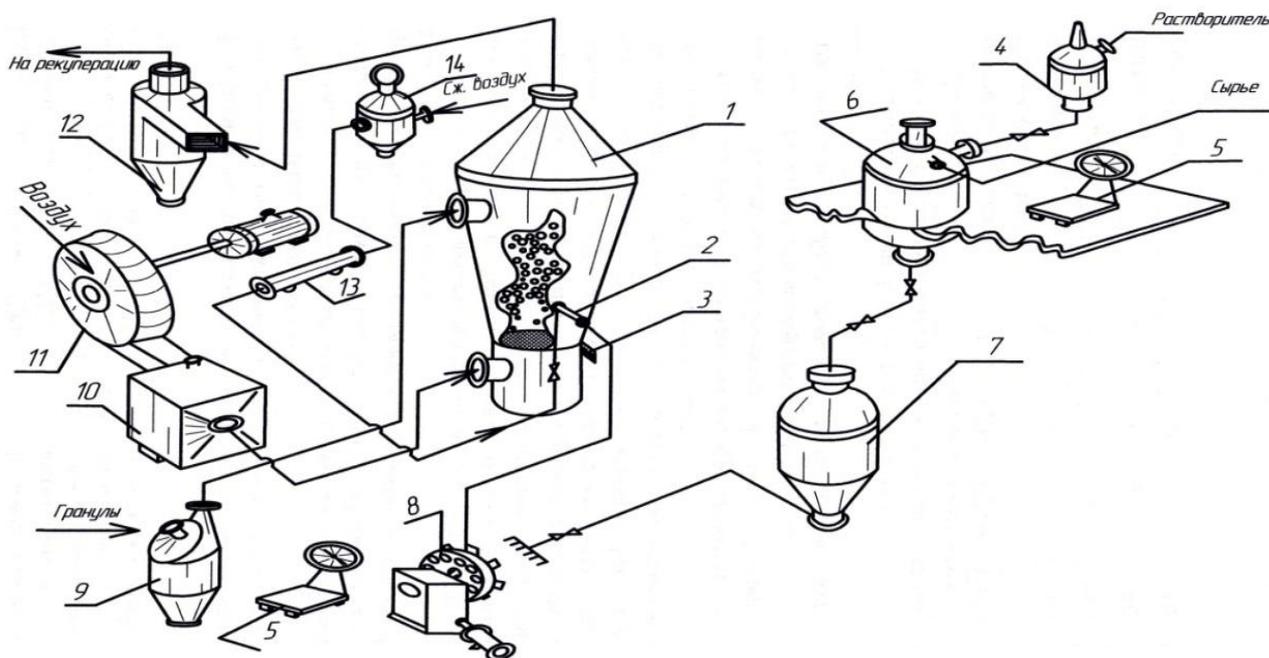


Рисунок 4.11 – Технологическая схема получения аммофоса-В:

- 1 – аппарат с псевдоожиженным слоем;
- 2 – форсунка;
- 3 – выгрузочное устройство;
- 4 – мерник растворителя;
- 5 – весы;
- 6 – смеситель;
- 7 – емкость расходная;
- 8 – агрегат дозирующий;
- 9 – бункер пневмозагрузки;
- 10 – калорифер;
- 11 – воздуходувка;
- 12 – циклон;
- 13 – теплообменник;
- 14 – ресивера.

Процесс получения водостойкого взрывчатого вещества на основе нитрата аммония проводили следующим образом. Гранулы нитрата аммония загружали в аппарат 1, из бункера с помощью пневмотранспортной системы. Гранулы переводили в псевдооживленное состояние воздухом, подаваемой воздуходувкой 11. Подогрев воздуха осуществляется в калорифере 10. Отработанный воздух с парами растворителя поступает в циклон 12, а затем на рекуперацию.

Нитратцеллюлозный лак готовили в смесителе 6, в который из мерника растворителя 4 заливали этилацетат и засыпали необходимое количество коллоксилина взвешенного с помощью весов 5. Соотношение нитратов целлюлозы и этилацетата должно соответствовать примерно 7 % лаку. Приготовленный лак из смесителя выгружали в расходную емкость 7 откуда дозировали с помощью шестеренного насоса 8 на форсунку 2. Распыливание лака производили сжатым воздухом, поступающим от компрессора через ресивер 14 и подогреватель 13. Давление воздуха, подаваемого на форсунку, составляет 0,122 до 0,204 МПа. Длительность процесса при соотношении НА–НЦ покрытия 75/25 составляет 2,5–3 часа. По завершении процесса, аммопор–В выгружали с помощью выгрузочного устройства 3 и при необходимости направляли на сушку. Внешний вид полученных гранул аммопора–В представлено на рис. 4.12.

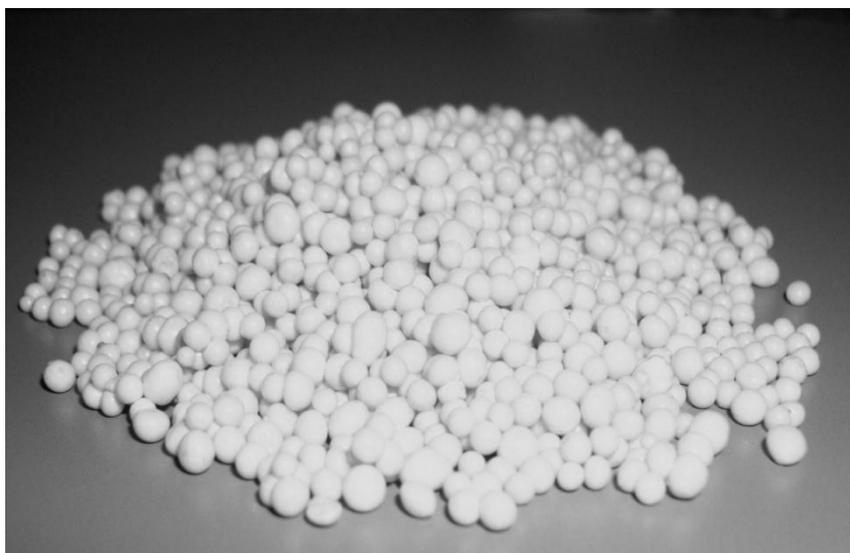


Рисунок 4.12 – Внешний вид аммопора–В

Технологические режимы процесса получения промышленного взрывчатого вещества, отработанные на экспериментальной установке, представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Технологические режимы процесса получения аммопора-В

Контролируемые параметры	Значение параметра
Загрузка аппарата, кг	1,00
Температура ведения процесса, К	308–313
Давление воздуха подаваемого на форсунку, МПа	0,122–0,204
Производительность воздуходувки, м ³ /мин	0,8
Время проведения процесса, ч	2,5–3
Производительность форсунки, кг/ч	0,750–0,800
Прирост массы аммопора-В, %	27–32
Температура сушки аммопора-В, К	328
Остаток растворителя в ПВВ, не более %	0,3–0,5

В технологическом процессе получения ПВВ аммопора-В на стадии нанесения покрытия в результате интенсивной сушки лака на поверхности гранул, оживающий воздух насыщается парами растворителя (этилацетата). С целью снижения вредных технологических выбросов в окружающую среду, и снижения себестоимости ПВВ необходимо осуществлять улавливание паров и рекуперацию растворителя.

Для рекуперации паров растворителя применяли адсорбцию [98, 99] на активированных углях [100]. Процесс улавливания паров летучих растворителей основан на способности активированного угля адсорбировать пары этилацетата из паровоздушной смеси [101,102]. Удаление растворителя из адсорбента легко осуществляется насыщенным водяным паром. Однако

этилацетат образует с водой двойную азеотропную смесь с содержанием воды 8,2 % и температурой кипения 343 К.

Экспериментально установлено, что такую азеотропную смесь можно применять для приготовления нитратцеллюлозного лака. НЦ лак на основе азеотропной смеси позволяет получать качественное покрытие, а следовательно, и ПВВ аммопор–В с требуемыми характеристиками.

Процесс рекуперации паров летучих растворителей состоит из следующих стадий:

- адсорбция паров летучих растворителей;
- десорбция поглощенных паров летучих растворителей насыщенным водяным паром;
- сушка адсорбента;
- охлаждение адсорбента.

Степень извлечения растворителя составляет до 90 %. Длительность работы рекуперационных установок с одной загрузкой угля рассчитывается на 10 тыс. адсорбционно–десорбционных циклов, а их окупаемость обычно составляет один–два года. Технологическая схема рекуперации растворителя представлена на рис. 4.13.

Паровоздушная смесь, содержащая этилацетат, из аппарата с псевдооживленным слоем воздухоудувкой 1 подается в адсорбер рекуперационной установки 2. В адсорбере 2 паровоздушная смесь проходит через слой активированного угля, где осуществляется поглощение паров этилацетата.

Данное ПВВ характеризуется тем, что выбранное соотношение масс покрытия и НА обеспечивает отсутствие вредных газовых продуктов взрыва при его применении, снижая техногенную нагрузку на окружающую среду, а наличие водоустойчивого покрытия на гранулах, замедляет процесс попадания НА в водную и грунтовую экосистему.

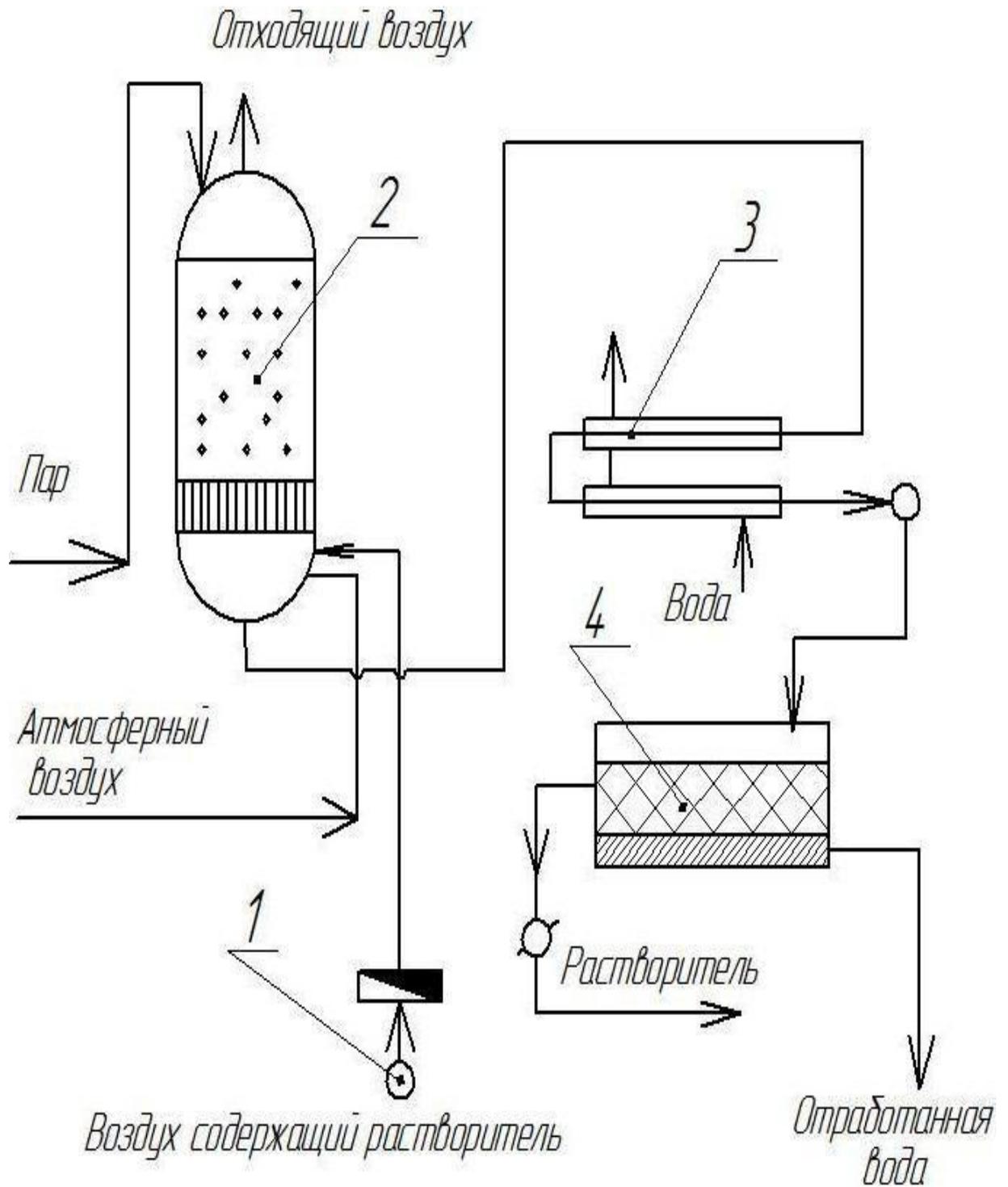


Рисунок 4.13 – Схема рекуперационной установки:

- 1 – воздуходувка;
- 2 – адсорбер;
- 3 – холодильник;
- 4 – отстойник.

В связи с этим разрабатываемое ПВВ при применении не наносит вред окружающей среде. В виду того, что покрытие представляет собой энергонасыщенный материал, данное ПВВ имеет повышенные энергетические характеристики. Оно может применяться в климатических условиях с низкими температурами, где затруднено использование, например, эмульсионных ВВ.

4.4 Оценка рецептурной стоимости промышленного взрывчатого вещества аммопор–В

По предварительным расчетам состав водостойкого промышленного взрывчатого вещества на основе НА состоит из 75 % нитрата аммония и 25 % НЦ (коллоксилина, пироксилина, баллиститного пороха и баллиститного ракетного топлива) с нулевым кислородным балансом.

Для получения граммонита 79/21 тротилового покрытия на гранулах нитрата аммония в псевдоожигенном слое необходимо 79 % нитрата аммония и 21 % тротила. Стоимость 1 т тротила составляет 800 USD, немаловажно и то, что нанесение тротилового покрытия осуществляется в расплавленном виде, что влечет дополнительные технологические операции при производстве данного промышленного взрывчатого вещества.

Стоимость сырья затрачиваемого на получения водостойкого промышленного вещества аммопор–В представлена в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Рецептурная стоимость аммопора–В и граммонита 79/21 ГС

Наименование сырья	Расход	Цена, грн./кг	Сумма, грн./т
1. Нитрат аммония, кг	750	2,50	1870
2. Нитраты целлюлозы, кг – коллоксилин	250	1,0	2500

Продолжение таблицы – 4.2

Наименование сырья	Расход	Цена, грн./кг	Сумма, грн./т
– пироксилин – баллиститный порох (конверсионный) – баллиститное ракетное топливо			
3. Растворитель этилацетат, л	400	12,0	4800
Итого (рецептурная стоимость аммопора–В):			6925
4. Тротил	210	11,0	2310
5. Нитрат аммония, кг	790	2,50	1975
Итого (рецептурная стоимость граммонита 79/21ГС):			4300

В технологическом процессе получения водостойкого промышленного взрывчатого вещества предусмотрена рекуперация этилацетата с целью снижения рецептурной стоимости аммопора–В. При рекуперации растворителя возвращается в технологический цикл приблизительно до 90 % этилацетата, таким образом, расходы на сырье при получении 1 т водостойкого промышленного взрывчатого вещества на основе нитрата аммония и конверсионных материалов составят приблизительно 4800 грн.

Выводы по разделу 4

1. Предложенная физическая модель образования нитратцеллюлозного покрытия на гранулах нитрата аммония в псевдооживленном слое, согласно которой, покрытие формируется в результате многократного обволакивания

гранул жидкой пленкой и ее сушки при циркуляции НА через зону орошения, создаваемую в псевдооживленном слое пневматической форсункой.

2. На основании этой модели сформулированы условия, при которых происходит нарушение процесса нанесения покрытия на гранулы НА, связанные с характеристиками форсунки и зоны орошения. Разработан алгоритм расчета этих характеристик, позволяющий организовать устойчивый процесс получения водостойкого промышленного взрывчатого вещества. Установлено, что при увеличении давления на форсунку от 1,2–2,0 кг/см² (0,122–0,204 МПа) размер капель распыляемого лака изменяется от 0,016 до 0,012 мм, которое обеспечивает равномерное покрытие гранул без комков и микротрещин. Полученное промышленное взрывчатое вещество с нитратцеллюлозным покрытием позволит снизить скорость растворения нитрата аммония при применении в обводненных скважинах.

3. Разработана математическая модель кинетики роста покрытия на гранулах в псевдооживленном слое, экспериментальным параметром которой является коэффициент покрытия, характеризующий потери (унос) вещества покрытия. Установлено, что коэффициент покрытия уменьшается с увеличением числа псевдооживления и температуры слоя. Получено эмпирическое уравнение для расчета этого коэффициента. Увеличение температуры слоя от 291 К до 313 К приводит к уменьшению массы и толщины покрытия примерно на 20 %, что подтверждают физический смысл коэффициента покрытия.

4. На основании проведенных исследований предложена технологическая схема получения аммопора-В с повышенными энергетическими характеристиками промышленного взрывчатого вещества, с применением адсорбционной установки для улова паров растворителя и очищения воздуха от технологических выбросов.

РАЗДЕЛ 5

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЛАГОИЗОЛИРУЮЩЕГО НИТРАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПОКРЫТИЯ

Исследование характеристик влагоизолирующего нитратцеллюлозного покрытия нитратаммониевого ПВВ необходимо для оценки способности покрытия предотвращать вымывание нитрата аммония, которое приводит к проникновению НА в трещины породы и грунт, загрязнению окружающей среды. Ранее проводились исследования по нанесению на гранулы нитрата аммония оболочек на основе полиэтиленов [103], тротила (см. раздел 1), однако исследования влагоизолирующих свойств нитратцеллюлозного покрытия отсутствуют. Определить характеристики нитратцеллюлозного покрытия непосредственно на гранулах НА не представляется возможным, в связи с тем что гранулы НА имеют размеры от 2 до 4,0 мм в диаметре (рис. 5.1).



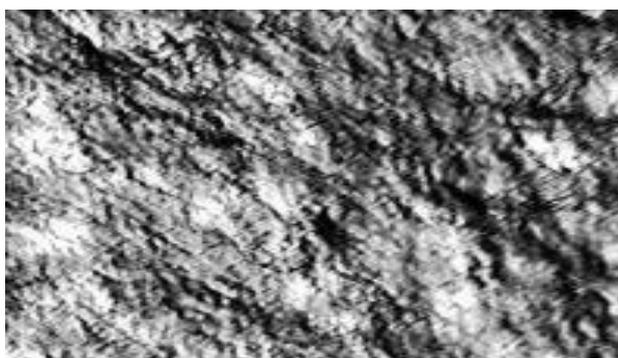
Рисунок 5.1 – Снимок разреза гранулы нитрата аммония с НЦ покрытием, полученный под микроскопом со степенью увеличения $63,3^x$

И хотя НЦ покрытие можно достаточно легко отделить от нитратов аммония, для исследований таких его характеристик как водостойкость, влагопроницаемость и водопоглощение требуются листы НЦ пленки размером от 30 до 40 мм.

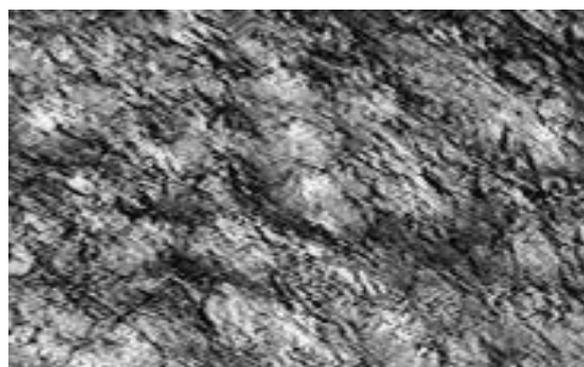
5.1 Метод получения НЦ покрытия на пластинах

Разработан способ получения нитратцеллюлозных пленок (модельных пленок) необходимых размеров в условиях приближенных соответствующим условиям получения промышленного взрывчатого вещества аммопора–В в псевдоожигенном слое. Сущность этого способа заключается в нанесении НЦ лака на металлическую, пластиковую или пластину–подложку с нитратом аммония необходимых размеров с помощью пневматической форсунки при режимах ее работы, соответствующих получению ПВВ. Время нанесения покрытия определялось необходимостью получения его толщины 0,10–0,12 мм, что задано термодинамическими расчетами компоновки рецептуры ПВВ аммопор–В с нулевым кислородным балансом. После отверждения полученную НЦ пленку отделяли от подложки и сушили при температуре 323–328 К что соответствует температуре получения ПВВ в течение 3–4 часов до содержания растворителя и влаги не более 0,5 %.

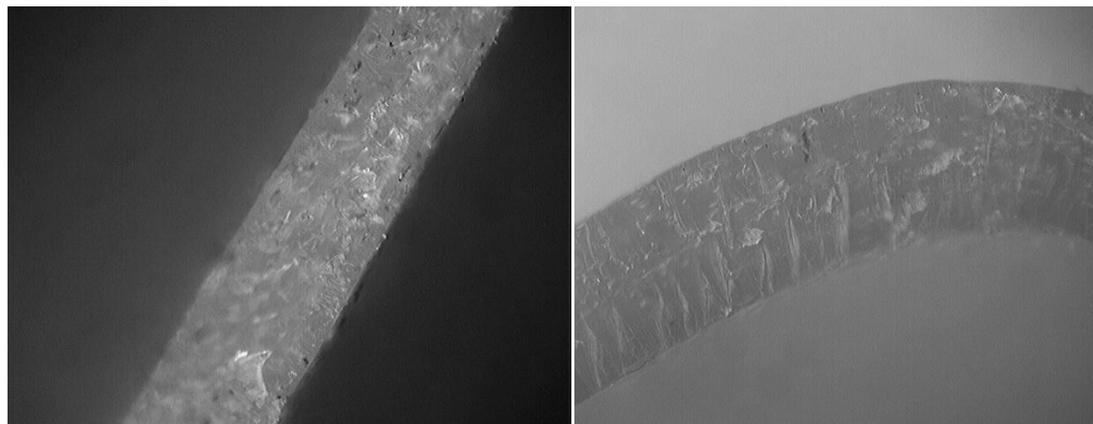
Сопоставление структур поверхности и среза НЦ покрытия аммопора–В и модельной пленки, изготовленной выше описанным способом, проводили на основании микроскопического анализа, представленного на рис. 5.2.



а



б



В

Г

Рисунок 5.2 – Структура поверхности и среза НЦ пленок, степень увеличения $120\times$:

- а), в) полученных на подложке;
- б), г) на гранулах НА.

Из рис. 5.2 следует, что структура поверхности и среза НЦ покрытия и модельной пленки практически идентичны. Плотности нитратцеллюлозной пленки и покрытия ПВВ, определенные объемно–весовым методом одинаковы и составляют 1460 кг/м^3 .

Таким образом, предложенный способ позволяет получать нитратцеллюлозные пленки одинаковые по структуре и плотности с покрытием аммопора–В. Кроме того, НЦ пленки имеют высокую механическую прочность и при изгибах на 120 градусов, не ломаются и не дают трещин.

5.2 Исследование диффузии воды и нитрата аммония через НЦ покрытие

Нитрат аммония растворяется в воде (160 г в 100 см^3), что приводит к неравенству концентраций НА по разные стороны НЦ пленки. Неравенство

химических потенциалов растворителя (воды) и растворенного вещества – нитрата аммония приводит к распределению молекул растворимого НА и диффузии воды через пленку–мембрану. Процесс выравнивания концентраций определяется диффузией [104–106], на которую может накладываться явление осмоса [107]. Диффузия направлена от большей концентрации вещества к меньшей, а при осмосе растворитель проникает через мембрану к растворенному веществу. Для выяснения преобладания того или другого механизма при выдерживании гранул аммопора–В в воде проведены следующие исследования. На торец стеклянного осмометра герметично закрепляли исследуемую НЦ пленку, а затем наливали насыщенный раствор нитрата аммония в воде. Далее осмометр (рис. 5.3) помещали в стакан с чистой водой и выдерживали в течение 1–5 суток.

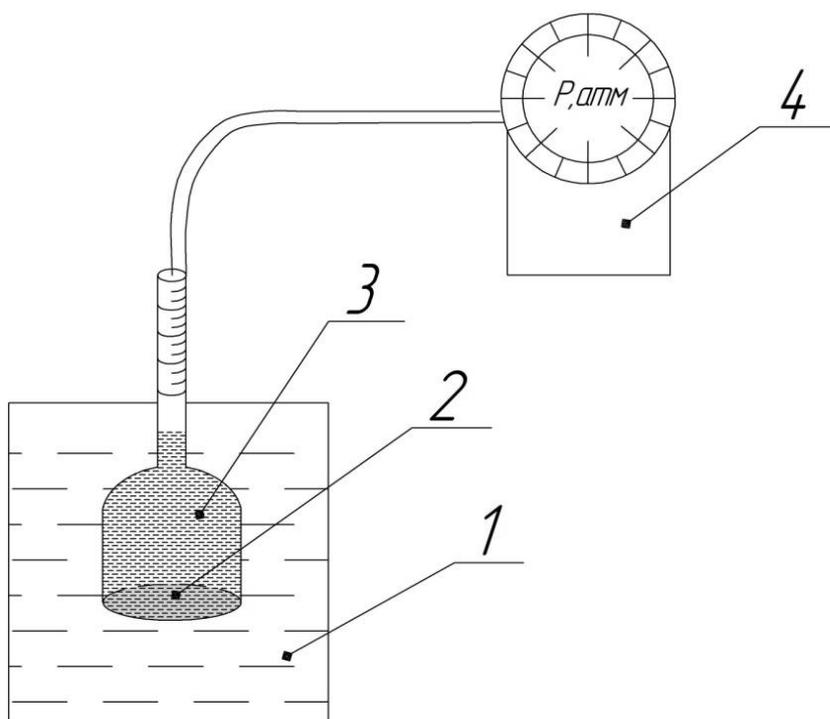


Рисунок 5.3 – Установка для определения осмотического давления:

- 1 – емкость с водой;
- 2 – НЦ покрытие;
- 3 – насыщенный раствор НА;
- 4 – манометр.

Повышение уровня воды в колбе осмометра или повышение давления при исследовании не наблюдалось. При этом концентрация нитрата аммония в осмометре за 5 суток понизилась на 0,9 % масс. и соответственно повысилась в стакане с водой. Это позволило сделать заключение, что НЦ пленка не является осмотической мембраной. В данном случае происходит диффузии воды через НЦ пленку.

Для определения водостойкости нитратцеллюлозного покрытия аммопора–В его гранулы в тканевых мешочках помещали в воду и выдерживали в течение 1–5 суток. Толщина покрытия составляет 0,11–0,12 мм. Пять мешочков с аммопором–В выдерживали в пяти емкостях с водой и вынимали через каждые сутки. После выдержки в воде определяли количество нитрата аммония, диффундировавшего в воду и количество воды, диффундировавшей в гранулы аммопора–В. Содержание нитрата аммония в воде определяли весовым методом после выпаривания воды. Количество воды, поглощенной гранулами аммопора–В, определяли по разнице его массы до и после выдерживания в воде с учетом вымытого нитрата аммония. Результаты исследований представлены на рис. 5.4.

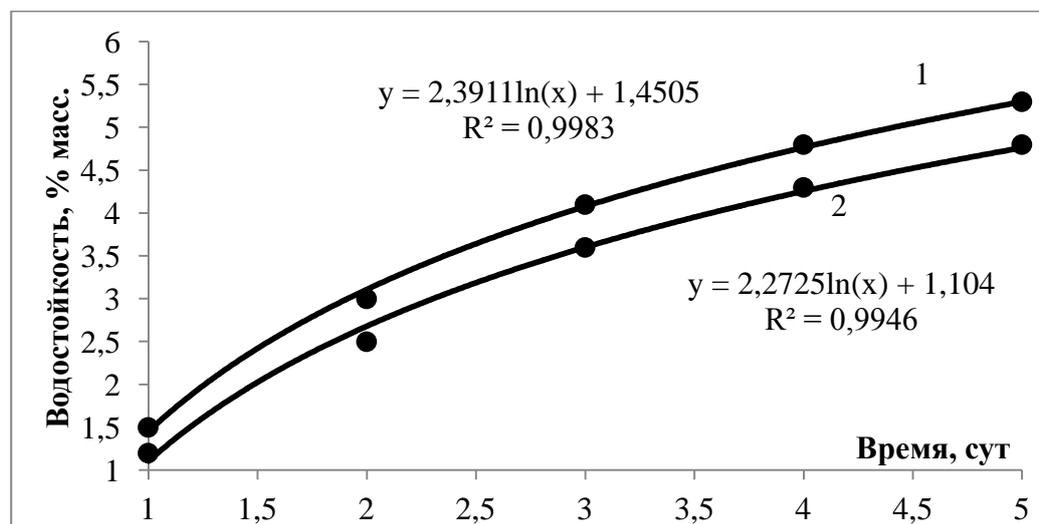


Рисунок 5.4 – Кривые водостойкости нитратцеллюлозного покрытия аммопора–В:

- 1 – количество нитрата аммония диффундировавшего в воду;
- 2 – количество воды, диффундировавшей в гранулы.

Таким образом, при погружении гранул нитрата аммония с НЦ покрытием в воду происходят процессы диффузии: вода проникает через поры покрытия в гранулы, а молекулы нитрата аммония в воду. При этом количество воды, диффундировавшей в гранулы аммопора-В по массе несколько больше, чем нитрата аммония в воду. Это можно объяснить стерическими факторами, так как молекула НА больше молекулы воды [108].

При определении закономерностей массопереноса воды через НЦ покрытие учитывали влияние ее толщины. Математическое обоснование процесса диффузии впервые дал А. Фик. [109, 110]:

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (5.1)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

J – поток вещества, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$;

$\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации.

Так как поток вещества измеряется количеством диффундирующих частиц, проходящих в единицу времени через единицу площади перпендикулярной направлению диффузии, то есть направлению падения концентрации, то уравнение 5.1 примет вид:

$$\frac{dM}{F d\tau} = -D \frac{c_n - c}{\delta} \quad (5.2)$$

где M – количество вещества прошедшего через покрытие;

F – рабочая площадь НЦ пленки;

c_n – концентрация растворенного вещества в исходном растворе;

c – концентрация растворенного вещества, перешедшего через НЦ покрытие;

δ – толщина НЦ покрытия;

τ – время проведения эксперимента.

Для определения коэффициента диффузии применяли уравнение [111]

$$D = \frac{M \cdot \delta}{\tau \cdot F \cdot (c_n - c)}, \quad (5.3)$$

После подстановки значений, коэффициент внутренней диффузии воды через НЦ покрытие составил $9,67 \cdot 10^{-8}$ см²/с, для полиэтиленовой пленки коэффициент диффузии составляет $0,33 \cdot 10^{-9}$ см²/с что характеризует высокий показатель водостойчивости гранул НА с покрытием при применении в обводненных скважинах.

5.3 Определение водопроницаемости НЦ пленок

Для экспериментального определения водопроницаемости нитратцеллюлозных пленок использовали описанную в разделе 2 методику, сущность которой заключается в определении количества воды, прошедшей через единицу площади НЦ пленки за определенное время. Методика позволила определить водостойкость пленок при различном давлении от атмосферного до 0,204 МПа, а также в диапазоне температур от 291К до 313 К. Это связано с необходимостью применения аммопора–В в подземных условиях, где возможно повышенное давление и температура. Повышенное давление также имитирует проточность воды.

Для проведения испытаний при повышенных давлениях на емкости с водой устанавливали клапан, через который создавали требуемое давление. Кроме того, на крышке стаканчика закрепляли металлическую сетку, препятствующую выдавливанию пленки повышенным давлением. При проведении испытаний при заданной температуре (от 291 К до 313 К)

емкость ставили в термостат. Количество воды, прошедшей через площадь элементарной пробы за время испытаний, определяли гравиметрическим методом с помощью аналитических весов или объемным методом. Водопроницаемость (B) рассчитывали по формуле (2.7). Результаты исследования представлены в виде графических зависимостей на рис. 5.5.

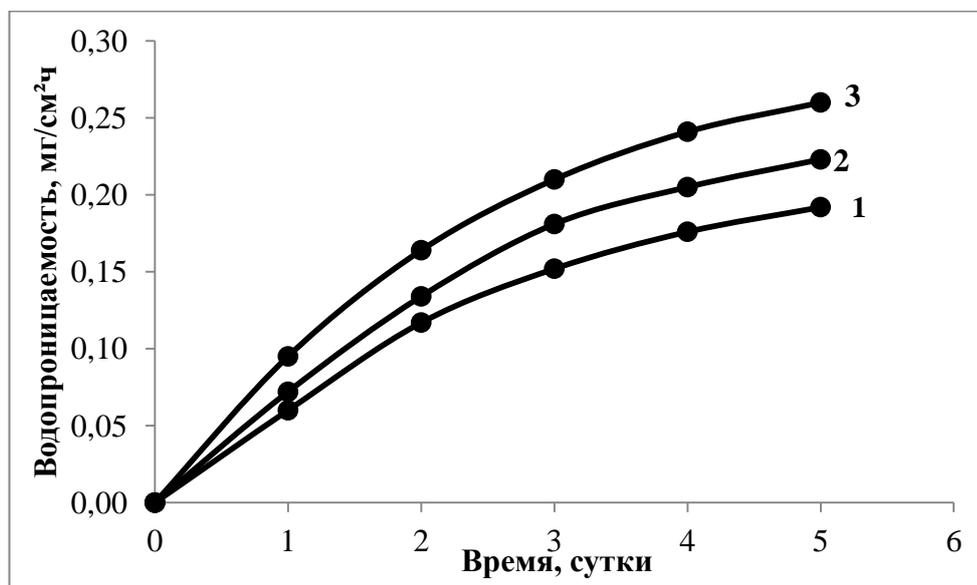


Рисунок 5.5 – Зависимость водопроницаемости НЦ пленки от времени выдержки в воде:

- 1 – при атмосферном давлении и температуре 291 К;
- 2 – при атмосферном давлении и температуре 313 К;
- 3 – при давлении 0,153 МПа и температуре 291 К.

Из данных рис. 5.5 следует, что при повышении температуры и давления скорость движения частиц воды увеличивается, что способствует ускорению диффузионных процессов проникновения молекул через НЦ пленку.

5.4 Исследование влагопроницаемости и водопоглощения НЦ покрытия

Для определения стабильности физико–химических характеристик аммопора–В при хранении во влажном климате необходимо знать

влагопроницаемость и водопоглощение нитратцеллюлозных пленок, для прогнозирования попадания нитрата аммония в водное пространство и грунт. Влагопроницаемость НЦ пленок определяли согласно ГОСТ 22900-78 в изотермических условиях [112,113]. Сущность метода состоит в том, что в стеклянный стаканчик диаметром 25 мм наливали дистиллированную воду в количестве 15 мл. На кольцевой выступ стаканчика помещали резиновое кольцо-прокладку, затем размещали предварительно полученную нитратцеллюлозную пленку. Сверху пленки ставили еще одно резиновое кольцо и герметично закрепляли специальным зажимом. Образцы с пленкой ставили на подставку в эксикатор с серной кислотой плотностью 1830 кг/м³, и термостатировали на протяжении 18 часов, а потом взвешивали. После взвешивания стаканчики выдерживали в эксикаторе на протяжении 6 часов и снова взвешивали. Влагопроницаемость (В) определяли весовым методом количество влаги (пара), которая прошла через площадь образца в единицу времени:

$$Вл = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10^3}{29,4}, \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}, \quad (5.4)$$

где, m_1 – масса стакана с пробой после 18 часов термостатирования, г;

m_2 – масса стакана с пробой после 6 часов испытания, г;

29,4 – коэффициент, равный $S \cdot T$;

где S – рабочая площадь пленки (4,9 см²);

T – время испытания (6 часов).

Исследованиями установлено, что влагопроницаемость нитратцеллюлозных пленок при нормальных условиях составляет 0,196 мг/см² · ч.

Влагопоглощение НЦ пленок определяли весовым методом по количеству влаги, которая впитывается пленкой при определении

влагопроницаемости. В стаканчик наливали воду, герметично закрепляли нитратцеллюлозную пленку и выдерживали 16 часов. После окончания времени образец вынимали, на поверхности пленки образовались капли воды, которые снимали фильтровальной бумагой. Полученный образец взвешивали на аналитических весах, влагопоглощение определяли по формуле:

$$B_{л} = \frac{(m_1 - m) \cdot 100}{m}, \% \quad (5.5)$$

где m – масса пленки до испытаний, г;

m_1 – масса пленки после испытаний, г.

Влагопоглощение нитратцеллюлозной пленки составило 1,2 % за сутки.

Для определения зависимости водопоглощения от времени выдержки в воде, НЦ пленки одинаковой толщины и массы закрепляли на 5 пустых стаканчиках. В течение 1–5 суток соответствующую пленку снимали со стаканчика, протирали салфеткой от капель воды и затем взвешивали с помощью аналитических весов. Для определения зависимости водопоглощения от температуры стаканчики помещали в термостаты. Результаты исследования представлены на рис. 5.6.

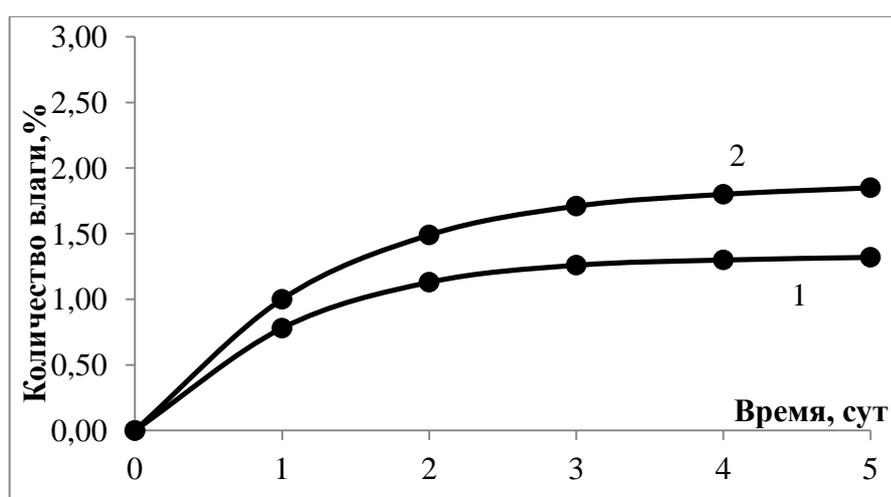


Рисунок 5.6 – Зависимость водопоглощения НЦ пленки от времени выдержки в воде:

1 – при температуре 291 К; 2 – при температуре 313 К.

Из рис. 5.6 видно, что при повышенных температурах водопоглощение НЦ пленок возрастает, что объясняется некоторым расширением пор пленок и лучшей проницаемостью воды в нагретом состоянии. Водопоглощение нитратцеллюлозных пленок при нормальных условиях по истечению примерно 3 суток является постоянной величиной.

Выводы по разделу 5

1. Разработана методика получения модельных образцов нитратцеллюлозных пленок, имеющих структуру поверхности и плотность соответствующую 1460 кг/м^3 аналогичную разработанного ПВВ аммопор–В, что позволяет исследовать структуру пленки и диффузионные процессы, протекающие через покрытие, а также прогнозировать количество НА, которое попадает в окружающую среду через пленку.

2. Проведенные исследования на модельных пленках и покрытии на гранулах нитрата аммония показали, что через покрытие промышленного взрывчатого вещества при контакте с водой происходят процессы встречной диффузии воды через покрытие в гранулу, а нитрата аммония в воду.

3. Экспериментально установлено, что влагопоглощение НЦ покрытия составляет до 1,2 % в сутки, водопроницаемость нитратцеллюлозной пленки увеличивается с повышением температуры от 291 К до 313 К на 20 %, с повышением давления до 0,153 МПа на 27 %. При контакте НЦ пленки с водой в нормальных условиях составляет $0,196 \text{ мг/см}^3 \cdot \text{ч}$, что способствует снижению экологической опасности окружающей среды.

РАЗДЕЛ 6

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОСТОЙКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Несмотря на разнообразие ассортимента нитратаммониевых промышленных взрывчатых веществ (см. раздел 1.1) возникла необходимость разработать ПВВ с высоким уровнем экологической безопасности, повышенными энергетическими, физико–химическими и механическими свойствами и водостойкостью. Для обеспечения длительного срока хранения, безопасности при проведении работ с ПВВ и надежности срабатывания от штатных средств инициирования, необходимо детальное исследование характеристик разрабатываемого промышленного взрывчатого вещества на основе нитрата аммония с нитратцеллюлозным покрытием на основе утилизируемых порохов.

6.1 Определение прочности гранул аммопора–В

Нитрат аммония в большинстве случаев является одним из основных компонентов промышленных взрывчатых веществ. Немаловажную роль на прочностные характеристики получаемого ПВВ оказывает марка применяемого нитрата аммония. При использовании гранул НА с повышенной пористостью прочность гранул снижается в 2–3 раза, чем у гранул непористого нитрата аммония, что вызывает повышение пылеобразование при пневмозаряжании и способствует комкованию ПВВ. Определение статистической прочности непористых гранул нитрата аммония диаметром от 2,0 до 4,0 мм проводили по ГОСТ 21560.2-85. Метод основан на определении предельной силы, необходимой для разрушения гранул

определенной фракции при одноосном сжатии между двумя параллельными плоскостями.

Прочность гранул непористого нитрата аммония составляет 0,52 кг/гранулу. Пленкообразующее вещество нитраты целлюлозы при нанесении на гранулы нитрата аммония способствует увеличению прочностных характеристик до 20 кг на гранулу. Внешний вид разреза сжатой гранулы и покрытия аммопора–В представлены на рис. 6.1.

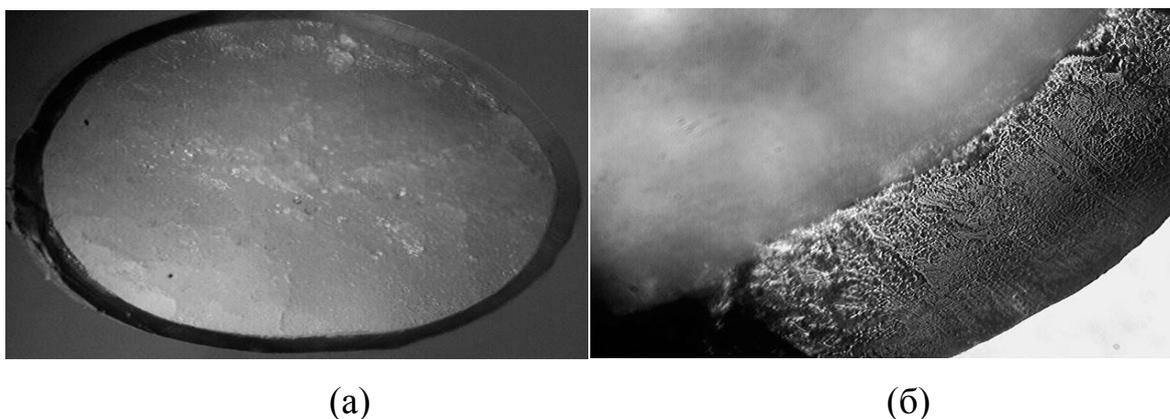


Рисунок 6.1 – Микрофотографии аммопора-В с НЦ покрытием:
 а) разрез сжатой гранулы аммопора–В, степень увеличения 60^{\times} ;
 б) структура НЦ покрытия на изгибе гранулы, степень увеличения 240^{\times} .

Полученное НЦ покрытие имеет высокие деформационно–прочностные характеристики. В структуре пленки отсутствуют микротрещины даже при значительном сдавливании (рис. 6.2 б). В лабораторных условиях проведены исследования по пневмотранспортированию аммопора–В в трубе сжатым воздухом. Установлено, что гранулы аммопора–В не истираются и не пылят при подаче пневмотранспортом, способствуя изолированию гранулы нитрата аммония от негативного влияния на безопасность окружающей среды.

6.2 Распределение толщины НЦ покрытия на гранулах аммопора–В

Диаметр гранул промышленного нитрата аммония составляет от 2,0 мм

до 4,0 мм. При нанесении нитратцеллюлозного покрытия на гранулы нитрата аммония его толщина будет зависеть от диаметра НА. Для исследования зависимости толщины НЦ покрытия от диаметра гранул нитрата аммония отбирали 100 гранул аммопора–В. С помощью лабораторного микроскопа XSP–146TP измеряли диаметр гранул аммопора–В и толщину НЦ покрытия. Результаты измерения представлены на рис. 6.2.

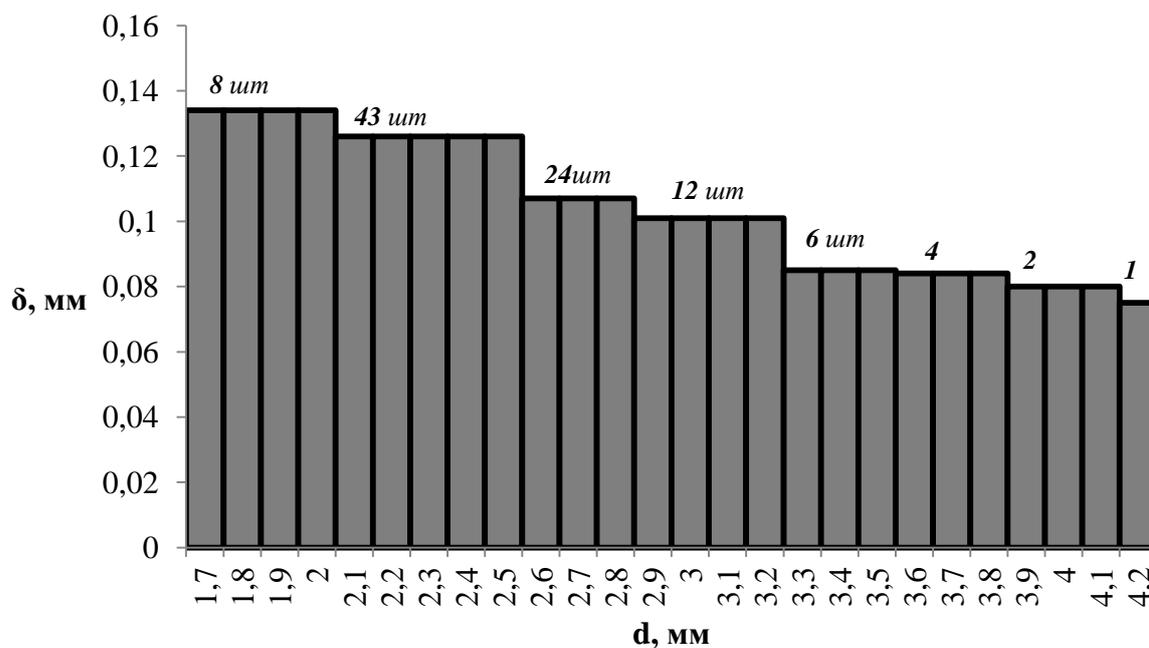


Рисунок 6.2 – Диаграмма распределения толщины покрытия в зависимости от диаметра гранул нитрата аммония

Из диаграммы следует, что толщина НЦ покрытия аммопора–В несколько выше у гранул нитрата аммония с меньшим диаметром, что определяется различием площади поверхности гранул НА разного диаметра и закономерностями технологического процесса нанесения покрытия.

6.3 Определение остаточного растворителя

Нитратцеллюлозное покрытие на гранулах НА образуется в результате отверждения нитратцеллюлозного лака и удаления растворителя с

поверхности гранул. Технологические режимы процесса получения аммопора–В должны обеспечивать достаточно плотное покрытие и незначительное содержание остаточного растворителя этилацетата. Содержание остаточного растворителя в нитратцеллюлозном покрытии определяли методом газовой хроматографии с использованием хроматографа модели ЛХМ–80 с детектором по теплопроводности. Данный метод основан на разрушении исследуемого вещества 30 % раствором гидроокиси натрия, экстракции этилацетата н–пропиловым спиртом с последующим определением в экстракте массовой доли этилацетата.

Установлено, что содержание остаточного растворителя в НЦ покрытия аммопора–В составляет 0,3–0,5 %, что практически не влияет на характеристики ПВВ.

6.4 Определение количества нитрата аммония проникающего через нитратцеллюлозное покрытие в воду

Наиболее применяемыми водостойкими нитратаммониевыми промышленными взрывчатыми веществами являются граммонит 79/21 ГС и эмульсионные взрывчатые вещества [114]. Детальное исследование водостойкости граммонита 79/21 ГС в зависимости от времени выдержки в воде не проводили, так как его водостойкость незначительна и составляет не более 2 часов. Кроме того, тротиловая оболочка способна растрескиваться и отшелушиваться при зарядании в скважины, что приводит к снижению водостойкости промышленного взрывчатого вещества [115].

Водостойкость эмульсионных взрывчатых веществ определяется потерей массы нитрата аммония с площади поверхности контакта ПВВ с водой за 24 часа, которая составляет 0,02 кг/м³ [116].

Оценку количества нитрата аммония проникшего в воду от времени в ПВВ проводили в лабораторных условиях [117,118]. Для определения

водостойкости аммопора–В опытные образцы ПВВ помещали в пять одинаковых емкостей с водой. Через каждые сутки сливали раствор из каждой емкости и определяли количество нитрата аммония проникшего в воду. Содержание нитрата аммония в воде определяли весовым методом после выпаривания воды. Результаты исследований представлены на рисунке 6.3.

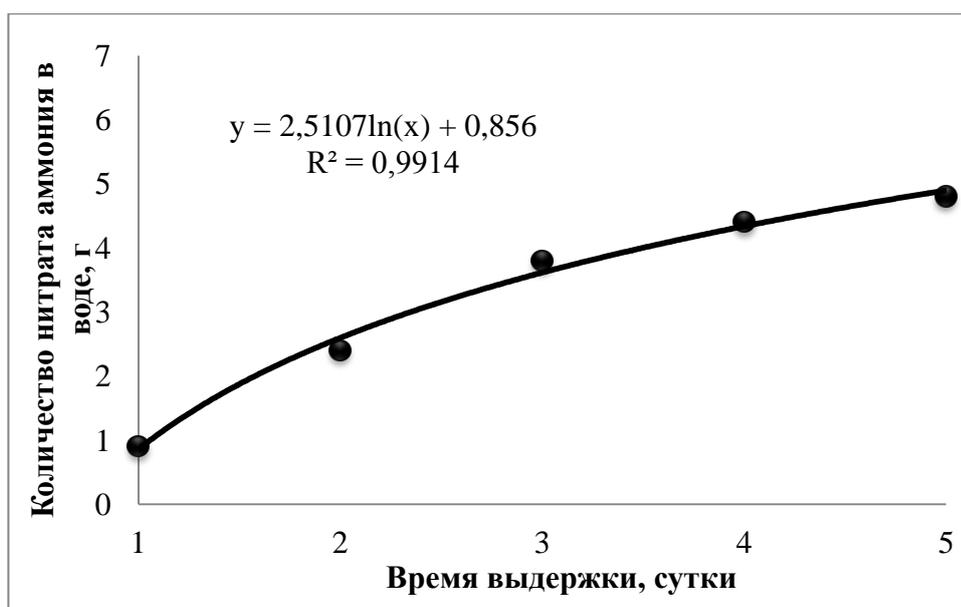


Рисунок 6.3 – Зависимость количества нитрата аммония проникшего в воду от времени

Из рис. 6.3 следует, что НЦ гранул нитрата аммония способно пропускать не более 1 % в сутки раствора НА, что сравнимо с водостойкостью эмульсионных взрывчатых веществ. Применение аммопора–В в обводненных скважинах позволит замедлить процесс растворения НА и таким образом, снизить экологическую опасность окружающей среды.

6.5 Снижение статического электричества аммопора–В

Недостатком большинства нитратаммониевых ПВВ является их способность накапливать статическое электричество. В производственных

условиях накопление зарядов статического электричества может достигать таких пределов, при которых их разряд способный воспламенить ПВВ или вызывать взрыв. Взрывчатое превращение промышленного взрывчатого вещества может образовать большой объем вредных газов, превышающий допустимые экологические нормы. Кроме того, при электризации могут создаваться технологические препятствия, такие, как налипание продуктов на стенки аппаратов и трубопроводов, комкование порошков, затруднение при просеивании.

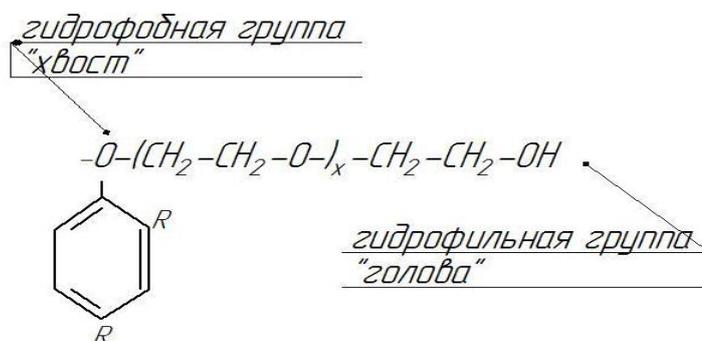
Нитраты целлюлозы являются диэлектриками. Их удельное объемное электрическое сопротивление составляет $19,5 \cdot 10^8$ Ом·м. Исследования по определению удельного объемного электросопротивления аммопора–В проводили электрометром ЭМ–1.

Удельное объемное сопротивление аммопора–В определяется нитратцеллюлозной пленкой-покрытием и находится на уровне 10^8 Ом·м [119]. Для предотвращения опасных проявлений статического электричества пытаются устранить или, по крайней мере, уменьшить величину образующихся электростатических зарядов. Степень электризации поверхности вещества считается безопасной, если измеренное максимальное значение поверхностной плотности заряда, напряженности поля или потенциала на любом участке этой поверхности не превосходит предельно допустимого значения для данного заряженного вещества и данной среды. Известен метод снижения удельного объемного электрического сопротивления путем введения поверхностно–активных веществ (ПАВ) [120]. В данном случае в состав НЦ покрытия промышленного ВВ вводили ПАВ на стадии приготовления НЦ лака [121]. Универсальность применения ПАВ обусловлена широким спектром свойств. ПАВ применяют для поверхностной обработки волокнистых и пленочных материалов, так как они способны снижать накопление статического электричества в моющих средствах и в лакокрасочных покрытиях и т. д.

Поверхностно–активными веществами называются вещества, которые адсорбируются на поверхности раздела двух фаз, образуя на ней слой повышенной концентрации. Все молекулы поверхностно–активных веществ (ПАВ) имеют олеофильную или липофильную часть (один или несколько углеводородных радикалов) и гидрофильную часть (одну или несколько полярных групп).

Для обработки аммопора–В использовали полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов – самую многочисленную и распространенную группу неионогенных ПАВ, включающую сотни торговых названий [122]. В исследованиях применяли препарат ОП–7 – представляющий собой продукт обработки смеси моно– и диалкилфенолов окисью этилена. Неионогенные ПАВ не диссоциируют при растворении на ионы: носителями гидрофильности в них обычно являются гидроксильные группы и полигликолевые цепи различной длины.

Структурная (условная) формула неионогенного поверхностно–активного вещества ОП–7:



где R – алкильный остаток;

$$n = 7.$$

Молекулы ПАВ вследствие поверхностной активности в растворе НЦ лака мигрируют из объема фазы и концентрируются на поверхности раздела фаз преимущественно «головой» к воздуху. Гидрофильные группы ПАВ в молекулах нитратов целлюлозы обеспечивают отсутствие

электростатического отталкивания между молекулами на поверхности и тем самым снижают электростатические характеристики ПВВ.

Установлено, что введение в нитратцеллюлозное покрытие 0,05–0,2 % ПАВ приводит к уменьшению удельного объемного электрического сопротивления до $3,3 \cdot 10^4$ Ом·м.

Таким образом, введение ПАВ в состав покрытия переводит аммопор–В из диэлектрика в проводник электрического тока, что обеспечит его безопасность при эксплуатации, транспортировке и пневмозарядании скважин. Обработка поверхности гранул аммопора–В ПАВ путем распыления раствора ОП–7 на НЦ покрытие не привело к желаемым результатам, удельное объемное электрическое сопротивление составило $7,5 \cdot 10^8$ Ом·м.

6.6 Определение концентрации нитрата аммония в водной среде при применении аммопора–В

При использовании нитратамониевых промышленных взрывчатых веществ в обводненных скважинах, происходит процесс попадания нитратных соединений в водную среду, что вызывает экологическую опасность окружающей среде. Экологические нормативы являются одними из основных звеньев управления экологической безопасностью и является составляющей комплекса мероприятий по установлению границ, в которых допускается изменение окружающей среды. Концентрацию имеющегося в водной среде нитрата аммония при использовании аммопора–В определяли по формуле:

$$\frac{C_{\phi}}{ГДК} \leq 1 \quad (6.1)$$

где C_{ϕ} – фоновая концентрация (нитрата аммония); ПДК – масса НА в единице объема (в среднем 2 мг/л).

Экспериментальными исследованиями установлено, что фоновая концентрация нитрата аммония составляет 0,05 мг/л, тогда $0,025 \text{ мг/л} \leq 1$. Таким образом капсулирование гранул нитрата аммония твердой оболочкой, которая содержит утилизированные пороха, позволяет уменьшить скорость попадания нитрата аммония в воду и не превышает норм экологической безопасности для водных объектов.

6.7 Определение взрывчатых характеристик аммопора–В

Критический диаметр детонации ПВВ определяли в зарядах конической формы, в которых диаметр основания заведомо больше определяемого критического диаметра. Заряд конической формы изготавливали из бумаги для патронирования. Диаметр основания конуса составил 130 мм, длина – 130 см, угол конусности – 5° . На поверхности конуса нанесены деления, которые означали локальный диаметр конуса.

Заполнение конуса аммопором–В проводили небольшими порциями, уплотнение ПВВ осуществляли встряхиванием для повышения плотности заряжания. Масса аммопора–В в коническом заряде составила 6 кг. Инициирование конусного заряда осуществляли шашкой–детонатором Т–400Г с электродетонатором мгновенного действия ЭД–8. Диаметр, при котором произошло затухание детонации заряда, определяли по наличию остатка конуса после взрыва. Критический диаметр детонации аммопора–В составил 80–90 мм.

Скорость детонации ПВВ определяли методом Дотриша, который основывается на сравнении известной скорости детонации детонирующего шнура (ДШ) с неизвестной скоростью детонации исследуемого аммопора–В [123,124]. Определение скорости детонации проводили на зарядах в бумажных цилиндрических оболочках диаметром 120 мм и длиной не

меньше шести диаметров заряда. Скорость детонации аммопора–В составила 5,2–5,4 км/с.

Определение полноты детонации аммопора–В проводили по ГОСТ 1483919 методом А на зарядах в бумажной оболочке диаметром 110 мм, длиной 600 мм, массой 4,7 кг. О полноте детонации свидетельствовали образование воронки на пластине-свидетеле и отсутствие остатков аммопора–В после взрыва.

Таблица 6.1 – Физико-химические и взрывчатые характеристики аммопора–В

Характеристики	Значение
Теплота взрыва, ккал/кг	916–925
Объем газов, л/кг	920–909
Кислородный баланс, %	+1,05–(–0,97)
Температура взрыва, К	2705–2642
Насыпная плотность, г/см ³	0,95–1,02
Размер гранул, мм	1,7–4,0
Экспериментальные	
Критический диаметр, мм	80–90
Чувствительность к удару (на копре К-44-II) по ГОСТ 4545 – нижний предел в приборе 2, мм, равен или более – частота взрывов в приборе 1, %	500 0
Чувствительность к трению на копре К-44-III, кгс/см ²	3067–3180

Продолжение таблицы – 6.1

Химическая стойкость манометрическим методом по ОСТ 84–2085, мм рт. ст. (при 110 °С за 5 часов), не более	60
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м	$3,3 \cdot 10^4$
Минимальная энергия зажигания более, Дж	1,0
Скорость детонации, км/с	5,2–5,4
Водостойкость, г/см ³ ·ч	0,196
Количество утилизации пороха, применяемого для рецептуры аммопора–В (при производстве 1 млн. т/год) при расчете на 1000 т ПВВ	250 тис. т
Проникновение нитрата аммония в воду, % масс./сут	1
Количество ядовитых газов при взрывчатом превращении ПВВ, л/кг	0,02

6.8 Сравнительные характеристики аммопора–В с эмульсионными ВВ и граммонитом 79/21 ГС

В последние годы широкое применение нашли эмульсионные ПВВ, которые имеют хорошую водостойкость. Эмульсионные ВВ заряжают в скважины в горячем состоянии (до 80 °С), т.е. они используются сразу после изготовления. При отрицательных температурах возможна кристаллизация окислителя, что может привести к отказам при взрывах и попаданию нитратных соединений в грунтовую экосистему. Доставка ЭВВ на карьеры производится в специальных обогреваемых смесительно–зарядных машинах на большие расстояния, что значительно удорожает его стоимость. В

идеальном случае необходимо иметь прикарьерные пункты приготовления эмульсионных ВВ для исключения дальних перевозок. Кроме того существует проблема заряжания ЭВВ в подземных выработках в восходящих скважинах большой глубины.

Основными недостатками граммонита 79/21 ГС является низкие водостойкость и взрывчатые характеристики. Покрытие граммонита 79/21 ГС хрупкое, имеет низкую механическую прочность и при эксплуатации легко разрушается, что приводит к пылению и дополнительному снижению водостойкости, оказывающее негативное влияние на безопасность окружающей среды.

Аммопор–В имеет газовый состав продуктов взрыва не содержащий вредных веществ, высокие взрывчатые характеристики и водостойкость не ниже, чем в эмульсионных ВВ. Нитратцеллюлозное покрытие аммопора–В имеет механическую прочность до 20 кг на гранулу и при эксплуатации не разрушается и не пылит. Гранулы аммопора–В имеют низкое объемное электрическое сопротивление, что исключает накопление статического электричества. Аммопор–В может храниться в складах не менее одного года и использоваться в любых климатических условиях по мере необходимости. Это очень важно при его использовании в подземных рудниках [123].

Таблица 6.2 – Физико–химические и взрывчатые характеристики граммонита 79/21 ГС и эмульсионных ВВ

Характеристики	Граммонит 79/21 ГС	Эмульсионное ВВ
Теплота взрыва, ккал/кг	1025	742
Объем продуктов взрыва, л/кг	895	1000
Кислородный баланс, %	+0,02	+0,3
Количество вредных газов в пересчете на СО, не более, л/кг	–	3

Продолжение таблицы – 6.2

Скорость детонации в бумажной оболочке диаметром 150 мм, м/с	3200-3600	4800-5200
Критический диаметр детонации в бумажной оболочке, мм	50-70	120
Водостойчивость: кг/м ³ , не более	не более 2 часов	0,02

Из сравнительного анализа показателей, приведенных в таблицах 6.1 и 6.2 следует, что по взрывчатым характеристикам аммопор–В находится выше эмульсионных ВВ, а по водостойкости на уровне эмульсионных ВВ. При этом детальное исследование водостойкости эмульсионных ВВ на данное время не проводились. Водостойкость аммопора–В составляет 1 % в сутки, водопроницаемость НЦ пленок равна 0,196 г/см³ч. Результаты исследований показывают, что аммопор–В является новым этапом в развитии водостойких нитратаммониевых промышленных взрывчатых веществ, снижающего экологическую опасность окружающей среды при применении.

Выводы по разделу 6

1. Гранулы аммопора–В имеют механическую прочность до 20 кг на гранулу, не истираются и не пылят при пересыпании и транспортировании, что снижает экологическую опасность при применении.

2. Установлено, что ввод в состав покрытия поверхностно–активного вещества ОП–7 уменьшает его удельное электрическое сопротивление, которое составляет $3,3 \cdot 10^4$. Это обеспечит защиту окружающей среды от непредсказуемых взрывов при пересыпании, перевозке, зарядки скважин вручную и пневмотранспортом, что особенно важно в условиях подземных выработок.

3. Сопоставление характеристик ПВВ аммопор–В с другими водостойкими ПВВ, показывает, что аммопор–В имеет ряд таких достоинств как:

– применение утилизированных порохов в составе ПВВ, что снижает техногенную нагрузку на окружающую среду;

– влагоизолирующее, высокопрочное НЦ покрытие на гранулах нитрата аммония, обеспечивает применение ПВВ в обводненных скважинах и в любых климатических условиях.

ВЫВОДЫ

Диссертация является завершенной научно–исследовательской работой, в которой представлено новое решение актуальной научно–практической задачи в области экологической безопасности, а именно: снижение техногенной нагрузки на окружающую среду путем утилизации и переработки устаревших порохов для получения нового промышленного взрывчатого вещества и технологии его получения.

1. Проанализированы факторы формирования экологической опасности при применении нитратаммониевых промышленных взрывчатых веществ. Определено, что наибольшей угрозой окружающей среде оказывают боеприпасы непригодные для дальнейшего использования, длительное хранение которых может привести к возникновению техногенных катастроф.

2. Обоснована необходимость утилизации устаревших порохов путем переработки конверсионных материалов для получения водостойкого промышленного взрывчатого вещества на основе нитрата аммония, что позволяет уменьшить таким образом уровень техногенной нагрузки на окружающую среду.

3. Расчетами кислородного баланса установлено, что для предотвращения образования вредных веществ при взрывчатом превращении аммопора–В, НЦ покрытие должно иметь толщину 0,10–0,12 мм и составлять около 25 % от массы ВВ, кроме того полученное взрывчатое вещество имеет более высокие энергетические характеристики по сравнению с аналогами (граммонит 79/21 ГС).

4. Экспериментальными исследованиями показано, что равномерное и прочное покрытие на гранулах образуется при диаметре капель распыляемого пневматической форсункой лака от 0,016 до 0,012 мм, что достигается при давлении воздуха от 0,118 до 0,196 МПа (1,2–2,0 кг/см²). Образование прочной оболочки позволяет снизить скорость попадания нитрата аммония в водную среду.

5. Разработана математическая модель кинетики роста покрытия на гранулах НА в псевдооживленном слое, экспериментальным параметром которой является коэффициент, характеризующий потери вещества покрытия в результате его уноса при распылении лака. Показано, что увеличение температуры от 291 до 313 К приводит к уменьшению толщины и массы покрытия примерно на 20 %, что подтверждает физический смысл коэффициента покрытия.

6. Экспериментально установлено, что при контакте гранул аммопора–В с водой протекают процессы встречной диффузии воды через покрытие в гранулу и нитрата аммония в воду, но эти процессы довольно медленные, в результате чего водопроницаемость покрытия рассчитанной толщины в течении 6 часов при нормальных условиях составляет 0,196 мг/см²·ч, а проникновение нитрата аммония в воду 1 % в сутки.

7. Разработана технология получения промышленного взрывчатого вещества аммопор–В с применением аппарата с псевдооживленным слоем. Предложенная технологическая схема позволяет проводить улавливание и рекуперацию паров растворителя с помощью адсорбционной установки, которая снижает опасность загрязнения воздуха и позволяет вернуть в технологический цикл до 90 % этилацетата.

8. Экспериментальными исследованиями и расчетами установлено, что содержание нитрата аммония в водной среде не превышает экологических норм для водных ресурсов и составляет 0,025 мг/л.

9. Выявлена возможность снижения удельного объемного электрического сопротивления аммопора–В до $3,3 \cdot 10^4$ Ом·м за счет введения в состав покрытия неионогенного поверхностно–активного вещества ОП–7 в количестве 0,05–0,2 % масс. Это обеспечивает защиту окружающей среды от непредвиденных взрывов при пересыпании и зарядании скважин в результате действия зарядов статического электричества.

10. Установлено, что при использовании конверсионных материалов в качестве вещества для капсулирования гранул нитрата аммония утилизируется до 250 кг пороха на тонну аммопора–В, что снижает техногенную нагрузку на окружающую среду.

11. Промышленное взрывчатое вещество аммопор–В рекомендуется для ведения взрывных работ в горной промышленности и строительстве, в сухих и обводненных скважинах, породах средней и выше средней прочности при любых климатических условиях, включая низкотемпературные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дик В. Н. Взрывчатые вещества, пороха и боеприпасы отечественного производства. Ч. 1 / В. Н. Дик. – Охотконтракт, 2009. – 281с.
2. Крысин Р. С. Современные взрывчатые вещества местного приготовления / Р. С. Крысин, В. Н. Домничев. – Днепропетровск: «Наука и образование», 1998. – 140 с.
3. Кутузов Б. Н. Совершенствование ассортимента взрывчатых веществ для карьеров // Горный журнал. – 1983. – № 4. – С. 29–30.
4. Теория взрывчатых веществ / [Сборник статей: под ред. К.К. Андреева и др.]. – М.: Оборонгиз, 1963. – 384 с.
5. Бостанджогло К. Ф. Аммиачно–селитренные взрывчатые вещества / К. Ф. Бостанджогло, Б. Д. Росси. – М.: Оборониз, 1940.
6. Старшинов А. В. Некоторые принципиальные основы и технические особенности применения АС в смесевых ВВ / А. В. Старшинов, А. И. Овян, В. Ю. Фадеев // Взрывное дело. – 1998. – № 91/48.
7. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение / [Чернышев А. К., Левин Б. В., Туголуков А. В., и др.]; под ред. Б. В. Левина, А. В. Туголукова. – М.: ЗАО «ИНФОХИМ», 2009. – С.454–476.
8. Технология аммиачной селитры / [под ред. В. М. Олевского]. – М.: Химия, 1978. – 373 с.
9. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой мощности / [под ред. В. М. Олевского]. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
10. Минович М. А. Производство аммиачной селитры / М. А. Минович. – М.: Химия, 1968.
11. Конвисар Л.В. К вопросу обеспечения безопасной работы производства аммиачной селитры / Л. В. Конвисар, Е. Б. Мошкович // Химическая промышленность. – 2002. – № 6. – С. 40–42.

12. Кувшинников В.И. Минеральные удобрения и соли: Свойства и способы их улучшения. – М., Химия. 1987.
13. Пат. 2101228 Российская Федерация, МПК⁶ С 01 С1/18, С 05 С1/02. Способ получения пористой гранулированной аммиачной селитры [Электронный ресурс] / Сороко В. Е., Ковалев В. Н., Прокопенко А. Н., Беялов В. В. и др. – № 95113027/25; заявл. 25.07.1995; опубл. 10.01.1998. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/21/00-04/2101228.html>.
14. Oxley J. C. Ammonium Nitrate: Thermal Stability and Explosivity Modifiers / J. C. Oxley, J. L. Smith, E. Rogers // *Thermochemical Acta*. – 2002. – № 384. – P. 23–45.
15. Konkoly T. Phase transformation of ammonium nitrate by thermal factors and inoculation // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 1994. – V. 12. – № 2. – P.152–157.
16. Попок В.Н. Характеристики полиморфных модификаций промышленных марок и фазостабилизированного нитрата аммония / В. Н. Попок, Н. В. Бычин, Н. И. Попок // *Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы*. – 2009. – № 1. – С. 20–26.
17. Колганов Е. В. Безопасность аммиачной селитры / Е. В. Колганов, В. А. Соснин // *Сучасні ресурсоенергозберігаючі технології гірничого виробництва*. – 2009. – №1. – С. 29 – 33.
18. Кук М. А. Наука о промышленных взрывчатых веществах / М. А. Кук. – М.: Недра, 1980. – 456 с.
19. Поздняков З. Г. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрыва / З. Г. Поздняков, Б. Д. Росси. – М.: Недра, 1977. – 253 с.
20. Гиндич В. И. Производство нитратов целлюлозы / В. И. Гиндич, Л. В. Забелин, Г. Н. Марченко. – М.: ЦНИИНТИ, 1984. – 360 с.
21. Пат. 2038346 Российская Федерация, МПК⁶ С 05 G 3/00, В 01 J 2/02. Способ получения водостойчивых гранул [Электронный ресурс] / Таран А.

Л., Олевский В. М., Шмелев С. Л., Рустамбеков М. К. – № 4853020/26; заявл. 24.07.1990; опубл. 27.06.1995. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/35-39/2038346.html>.

22. Прокопенко В. С. Взрывание горных пород скважинными зарядами взрывчатых веществ в рукавах / В. С. Прокопенко, К. В. Лотоус. – К.: Политехника. – 2006. – 113 с.

23. Пат. 2088559 Российская Федерация, МПК С 06 В 31/28. Взрывчатый состав [Электронный ресурс] / Дибров И. А., Боровиков В. А., Липин А. Б., Григорьева Л. В., и др. – № 5049779/02; заявл. 28.04.92; опубл. 27.08.97. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/85-89/2088559.html>.

24. Корончевский А. В. Повышение эффективности отбойки обводненных пород на карьере «Центральный» комбината «Печенганикель» / Бюлл. Цветная металлургия. – 1977. – № 7.

25. Савватеев В. Ф., Сайченко А. Я. Совершенствование взрывных работ при отбойке обводненных горных пород. В кн.: Совершенствование технологии горных работ / В. Ф. Савватеев., А. Я. Сайченко. – Красноярск: Сибцветметниипроект, 1969. – С. 57–63.

26. Светлов Б. Я. Теория и свойства промышленных взрывчатых веществ / Б. Я. Светлов, Н. Е. Яременко. – М.: Недра, 1973. – 208 с.

27. Зенин В. И. Устойчивость детонации и водоустойчивость гранулированных ВВ для механизированного заряжания / В. И. Зенин, В. С. Тимошенко, Б. А. Анисимкин // Взрывное дело. – 1978. – № 81/38. – 210 с.

28. Мец Ю. С. О водоустойчивости аммиач-носелитренных ВВ / Ю. С. Мец, О. Я. Усов, Д. И. Бетин // Взрывное дело. – 1974. – № 74/31. – 280 с.

29. Михайлов Ю. М. Безопасность аммиачной селитры и ее применение в промышленных взрывчатых веществах / Ю. М. Михайлов, Е. В. Колганов, В. А. Соснин. – Дзержинск: Партнер-плюс, 2008. – 298 с.

30. Додух В. Г. Влияния типа и свойств аммиачной селитры на взрывчатые характеристики сыпучих смесевых ВВ / В. Г. Додух, А. В. Старшинов, А. М. Черниловский и др. // Горный журнал. – 2003. – № 4. – С. 66–70.

31. Chunxu L. U. The Applications of Surface Active Theory to Energetic Materials Research of Expansions Ammonium Nitrate Explosives / L. U. Chunxu // New Trends in Research of Energetic Materials. – Pardubice, 2005. – 260 p.

32. Жамьян Ж. Опыт производства и применения взрывчатых материалов на карьерах Монголии / Ж. Жамьян, Б. Н. Кутузов, А. В. Старшинов // Горный журнал. – 2000. – № 8. – С. 31–34.

33. Литовка О. Б. Исследование физико-химических и взрывчатых свойств аммиачной селитры и смесей на ее основе: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» / О. Б. Литовка. – Москва, 2010. – 125 с.

34. Желтоножко А. А. Состояние и перспективы развития промышленных взрывчатых веществ и средств инициирования в Украине и за рубежом / А. А. Желтоножко, В. Р. Закусило [под ред. Ефремова Э. И.] // Информационный бюллетень УСИВ. – 2009. – № 3. – С. 6–11.

35. Удосконалення промислових вибухових речовин на основі аміачної селітри: зб. тез доповідей науково-практичної конф., 4-6 квіт. 2012 р., м. Київ / укладач Гайдай О. В. – К.: НТУКПІ, 2012. – 330 с.

36. Ефремов Э. И. Пути повышения эффективности взрывчатых веществ простейшего состава / Э. И. Ефремов // Вісник КТУ. – 2009. – № 23. – С. 10–14.

37. Ефремов Э. И. Совершенствование простейших взрывчатых смесей на основе аммиачной селитры / Э. И. Ефремов, Б. И. Римарчук, В. Я. Шварцер и др. // Фізичні процеси гірничого виробництва. – 2006. – № 2 (37). – Ч 2. – С. 81–84.

38. Кутузова Б. Н. Опыт применения водосодержащих ВВ местного изготовления / Б. Н. Кутузова, С. Х. Абсатаров, А. Г. Гончаров // Горный журнал. – 1996. – № 3. – С. 22–25.

39. Zigmunt B. Influence of Ammonium Nitrate Prills «Properties on Detonation Velocity of ANFO» / B. Zigmunt, D. Buczkovski // Propellants, Explosive, Pyrotechnics. – 2007. – № 5(32). – P. 411–414.

40. Горбонос М. Г. Применение тяжелых ANFO на гранитных карьерах Канады / М. Г. Горбонос // Материалы международной конференции «Взрывное дело 99». – М.: МГГУ, 1999. – С. 307–310.

41. Римарчук Б. И. О перспективе применения игданита высокого давления ИВД-5 при отбойке обводненных массивов / Б. И. Римарчук, Э. И. Ефремов, Н. В. Лисицын, В. Я. Шварцер, Р. А. Никитенко // Metallurgical and Mining Industry. – 2003. – № 7. – С. 8–12.

42. Пат. № 33544 Україна, МКВ⁷ СО6В 25/00. Спосіб виготовлення двокомпонентних вибухових речовин із аміачної селітри і нафтопродукту, наприклад, дизельного палива / Римарчук Б. І., Шварцер В. Я., Дробін Г. Ф., Єфремов Е. І., Мартиненко В. П. та ін. – № 99031272; заявл. 09.03.99; опубл. 15.10.03, Бюл. № 10.

43. Дубнов Л. В. Промышленные взрывчатые вещества / Л. В. Дубнов, Н. С. Бахаревич, А. И. Романов. – Недра, 1988. – 358 с.

44. Ефремов Э. И. Простейшие взрывчатые вещества и особенности их применения на карьерах НГМК / Э. И. Ефремов, В. Ф. Джое, О. Н. Малыгин и др. // Горный вестник Узбекистана. – 2002. – № 2. – С. 32–35.

45. Римарчук Б. И. О перспективе применения игданита при отбойке обводненных массивов / Б. И. Римарчук, В. Я. Шварцер, Р. А. Никитченко, Э. И. Ефремов, Н. В. Лисицын // Горный журнал. – 2004. – № 10 – С. 32–33.

46. Вещества взрывчатые промышленные. Гранулиты. Технические условия: ГОСТ 21987-76. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1976. – 8 с. – (Межгосударственный стандарт).

47. Галкин В. В. Опыт применения гранулированной аммиачной селитры на предприятиях, ведущих взрывные работы / В. В. Галкин, И. Ю. Маслов, Ю. А. Буланцев и др. // Взрывное дело. – 1998. – № 91/48. – С. 226–230.

48. Вещества взрывчатые промышленные. Гранулиты УП: ТУ 12.0173903.007-89. – К.: 1989.

49. Илюхин В. С. Свойства матричных эмульсий и взрывчатых веществ на их основе / В. С. Илюхин, В. А. Соснин, В. И. Черемухина, Л. В. Макогон // Горный журнал. – 2003. – № 12.

50. Мальгин О. Н. Состояние и перспективы применения эмульсионных ВВ на комбинате / О. Н. Мальгин, А. М. Кустов, П. А. Шеметов // Горный журнал. – 2003. – № 8.

51. Алявьев С. Г. Оборудование и технология применения эмульсионных взрывчатых веществ на карьерах компании / С. Г. Алявьев, В. Б. Деловеров, А. Н. Штырко, А. Л. Черняховский, А. А. Круцкий, И. Ф. Бондаренко // Горный журнал. – 2000. – №7. – С. 42–44.

52. Андреев А. С. Опыт изготовления и применения простейших гранулированных и эмульсионных ВВ в ОАО «Ураласбест» / А. С. Андреев, А. П. Дресвянников // Материалы международной конференции «Взрывное дело 99». – М.: МГГУ, 1999. – С.73–77.

53. Перепелицын А. И. Опыт создания установок по производству эмульсионных ВВ / А. И. Перепелицын, Е. В. Колганов, В. А. Соснин, Г. Г. Чумбуридзе, Б. Е. Комаров // Горный журнал. – 2001. – № 12. – С. 5–12.

54. Натаров О. В. Опыт производства и применения эмульсионного ВВ «Порэмит» в ОАО «Апатит» / О. В. Натаров, М. В Тимофеев. // Горный журнал. – 2000. – № 2. – С. 44–45.

55. Алявьев С. Г. Оборудование и технология применения эмульсионных взрывчатых веществ на карьерах компании // С. Г. Алявьев, В. Б. Деловеров, А. Н. Штырко и др. // Горный журнал. – 2000. – №7. – С.42–44.

56. Безруков С. В. Смесительно-зарядные машины для зарядания скважин эмульсионными ВВ / С. В. Безруков, П. П. Марков, Б. В. Мацевич, А. И. Сидорков и др. // «Взрывное дело 99» : сб. тр. межд. науч. конф. – М.: МГГУ, 1999. – С. 267–270.

57. Натаров О. В. Опыт эксплуатации смешительно-зарядных машин в комплексе с производством «Порэмита» / О. В. Натаров, Б. В. Мацевич, П. П. Марков, Н. К. Шалыгин // Горный журнал. – 2000. – № 2. – С. 52.

58. Андреев А. С. Опыт изготовления и применения простейших гранулированных и эмульсионных ВВ в ОАО «Ураласбест» / А. С. Андреев, А. П. Дресвянников // «Взрывное дело 99»: международная научн. конф.: сборник трудов. – М.: МГГУ, 1999. – С. 73–77.

59. Комаров Б. Е. Анализ совершенствования производства промышленных ВВ на горных предприятиях / Б. Е. Комаров, Б. Н. Кутузов // Результаты научных исследований и практического опыта в области взрывного дела. – М., 2001. – № 93/50. – С. 200–204.

60. Перепелицын А. И. Опыт создания установок по производству эмульсионных ВВ / А. И. Перепелицын, Е. В. Колганов, В. А. Соснин и др. // Горный журнал. – 2001. – № 12. – С. 5–12.

61. Рогатко М. И. Увеличение эффективности и безопасности использования промышленного взрывчатого вещества граммонита 79/21 / М. И. Рогатко, Т. Н. Праздникова // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: всеукр. научн. конф., 17-19 апр. 2012 г.: сборник тезисов. – 2012. – Т.2. – 320 с.

62. Рогатко М. И. Усовершенствование состава и технологи изготовления граммонита 79/21 / М. И. Рогатко, Т. Н. Праздникова // Наукові праці ДНТУ. – Донецьк. – 2012. – 176 с.

63. Бересневич П. В. Газовость взрывчатых веществ в условиях карьеров Кривбасса / П. В. Бересневич // Взрывное дело. – 1970. – № 68/25. – 296 с.

64. Барышев А. С. Газовость ВВ и зона отброса газов при ведении взрывных работ в горных выработках / А. С. Барышев, О. Л. Васильев. // Вентиляция шахт и рудников. – Л., 1987. – С. 90–95.

65. Попов Г.П., Артемьев В.А., Борзенков Л.А. Стабильность заряда акватола// Безопасность труда в промышленности. М., 1990. - №7. – с.70-72.

66. Яхонтов А. Д. Курс взрывчатых веществ / А. Д. Яхонтов. – Государственное научно-техническое горное издательство. 1933. – 244 с.

67. Калякин С. А. Разработка граммотола 1-1 для замены тротилсодержащих граммонитов / С. А. Калякин, Н. А. Новикова // Сучасні технології в машинобудуванні, транспорті та гірництві. – 2012. – № 1(72). – С. 78–82.

68. Одинцов А. В. Капсулирование гранул минеральных удобрений в композиционные оболочки: автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.17.08 «Процессы и аппараты химических технологий» / Одинцов А. В. – Иваново, 2010.

69. Одинцов А. В. Капсулирование минеральных удобрений в тарельчатом грануляторе / А. В. Одинцов, А. Г. Липин, В. В. Степанов // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – Иваново, 2009. – № 4. – С. 64–68.

70. Технология тонких пленок: [справочник / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга пер. с англ.]. – М.: Сов. Радио, 1977. – Т. 1.

71. Конспект лекций по курсу “Технология лекарственных форм и галеновых препаратов” / [Сост. Марченко С. И., Сочинская Т. В. Протункевич О. О.]. –Одесса, ОНПУ. – 2002.

72. Технология лекарственных форм: Учебник Т 38 в 2 томах. Том 2/ Р. В. Бобылев, Г. П. Грядунова, Л.А. Иванова и др. [Под ред. Л.А.Ивановой].— М.: Медицина, 1991. – 544 с.

73. Грошовый Т. А. Исследование некоторых полимерных пленкообразующих соединений для покрытия таблеток в псевдоожиженном

слое: автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. фарм. наук: спец. 15.00.01 «Технология лекарств и организация фармацевтического дела» / Т. А. Грошовый. – Львов, 1973. – 20 с.

74. Светлов С. А. Кинетика нанесения плавких покрытий на сыпучие материалы в аппаратах непрерывного действия с псевдооживленным слоем / С. А. Светлов, М. Ф. Михалев, М. В. Александров, Н. К. Щикно // Журн. прикл. химии. – 1984. – Т. 57. – № 4. – С. 812–816.

75. Смирнов Л. А. Утилизация снятых с вооружения боеприпасов и твердотопливных ракет / Л. А. Смирнов, О. В. Тиньков. – М.: ЦНИИПКВТ, 1996. – Ч. 4.

76. «Государственная целевая оборонная программа утилизации обычных видов боеприпасов, непригодных для дальнейшего использования и хранения, на 2008-2017 г.», утв. постановлением Кабинета Министров Украины от 22 октября 2008 г., № 940.

77. Жегров Е. Ф. Утилизация артиллерийских порохов и ракетных баллиститных топлив для получения промышленных взрывчатых веществ / Е. Ф. Жегров, В. Е. Телепченков, Е. В. Берковская, Н. А. Мордвинова // Конверсия, 1997. – №8. – С. 26–28.

78. Галкин В. В. Исследование возможности применения нитроглицериновых порохов различных марок в качестве промышленных ВВ в народном хозяйстве / В. В. Галкин, В. Н. Лапшин, А. Г. Еременко. – НТО ЦПЭС треста Союзвзрывпром и ЛНПО «Союз», 1975.

79. Белин В. А. Технические и экологические аспекты применения ВВ из утилизируемых боеприпасов на горных предприятиях / В. А. Белин // Взрывное дело. – 2000. – №91/48. – С. 173–178.

80. Калацей В. И. Разработка новых типов промышленных взрывчатых веществ и изделий на основе извлеченных при утилизации боеприпасов ВВ и порохов / В. И. Калацей, Н. И. Плеханов, Б. П. Мацеевич, В. П. Глинский, Н. К. Шалыгин, О. Ф. Мардасов // Комплексная утилизация обычных видов

боеприпасов: Российская научно-техническая конф., 7-8 июня 1995 г.: сборник докладов. – Красноармейск, 1995. – С. 76–84.

81. Жегров Е. Ф. Утилизация артиллерийских порохов и ракетных топлив в промышленные ВВ / Е. Ф. Жегров, В. Е. Телепченков, Ф. А. Текунова // Комплексная утилизация обычных видов боеприпасов : Российская научно-техническая конф., 7-8 июня 1995 г.: сборник докладов. – Красноармейск, 1995. – С. 84–93.

82. Закусило В. Р. Разработка рецептур промышленных взрывчатых веществ на основе конверсионных порохов и взрывчатых материалов / В. Р. Закусило, А. А. Желтоножко, Л. В. Бойко, Л. Н. Узжина // Вісник НТУУ КПІ. – 2003. – № 9. – С. 67–89.

83. Соболев В. В. Технологія та безпека виконання вибухових робіт: [курс лекцій] / В. В. Соболев. – Д.: Національний гірничий університет, 2008. – 164 с.

84. Буллер М. Ф. Промислові вибухові речовини: Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2009. – 226 с. – Рос. мовою.

85. Авакян Г. А. Расчет энергетических и взрывчатых характеристик ВВ / Г. А. Авакян. – М., 1964. – 106 с.

86. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров. – ГОСТ 18249-72. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1972. – 8 с. – (Межгосударственный стандарт).

87. Роботько В. А. Распределение основных компонентов в баллистных составах / В. А. Роботько, М. Ф. Буллер, Г. В. Межевич // I Міжнародна науково-технічна конференція «Хімічна технологія: наука та виробництво». – Шостка. – 2012.

88. Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения удельного объемного и поверхностного сопротивления: ГОСТ Р 50499-93. – М.: Госстандарт России. – 1994.

89. Пат. 85425 Україна МПК⁶ G 01 N 9/32. Спосіб визначення водопроникності плівкових матеріалів / В. Р. Закусило, А. О. Єфименко. – № 02657; заявл. 04.03.2013; опубл. 25.11.2013, Бюл. № 22.

90. Похил П.Ф. Методы исследования процессов горения и детонации. – Наука, 1969. – 301 с.

91. Кравець В. Г. Вибухові роботи, фізичні параметри вибуху, елементи технології, охорона праці: [Методичні вказівки] / В. Г. Кравець, В. С. Прокопенко. НТУУ «КПІ», 2005. – 68 с.

92. Пат. 72202 U Україна МПК⁶ C 06 B 31/28. Промислова вибухова речовина / В. П. Купрін, В. Р. Закусило, А. О. Єфименко, О. В. Купрін. – № 01085; заявл. 02.02.2012; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 15.

93. Пат. 73443 Україна МПК⁶ C 06 B 31/28. Спосіб одержання водостійкої вибухової речовини / В. П. Купрін, В. Р. Закусило, А. О. Єфименко, О. В. Купрін. – № 02545; заявл. 02.03.2012; опубл. 25.09.2012, Бюл. № 18.

94. Минаев Г.А. Исследование работы пневматической форсунки в грануляторе с псевдооживленным слоем / Г.А. Минаев, Н.А. Шахова и др. – Химическая промышленность, 1974. – № 7. – С. 532-536.

95. Минаев Г.А. Оценка геометрических характеристик факела струи при квазистационарном режиме ее истечения в псевдооживленный слой. – Химическая промышленность, 1975. – № 6. – С. 456-459.

96. Расчеты аппаратов кипящего слоя: справочник / [под ред. И. П. Мухленова, Б. С. Сажина, В. Ф. Фролова.]. – Л.: Химия, 1986. – 352 с.

97. Пажи Д. Г. Основы техники распыливания жидкостей / Д. Г. Пажи, В. С. Галустов. – М.: Химия, 1984. – 256 с.

98. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. / Н. В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

99. Лукин В. Д. Регенерация адсорбентов / В. Д. Лукин, И. С. Анцыпович. – Л.: Химия, 1983. – 216 с.

100. Пат. 2105744 Российская Федерация, МПК С 06 В21/00, С 01 В3/56. Способ реактивации отработанного активного угля системы рекуперации паров спиртоэфирного растворителя [Электронный ресурс] / В. С. Куцак, Л. М. Иозефсон, Ф. Ф. Газизов. – № 94009097/02; заявл. 16.03.1994; опубл. 27.02.1998. Режим доступа: <http://ru-patent.info/21/05-09/2105744.html>.

101. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев– М.: Химия, 1984. – Изд. 2–е. – 592 с.

102. Лукин В. Д. Регенерация адсорбентов / В. Д. Лукин, И. С. Анцыпович. – Л.: Химия, 1983. – 216 с.

103. Гаврилов А. С. Разработка метода получения и тестирования полимерных пленок с целью оптимизации пленочного покрытия таблеток / А. С. Гаврилов, Е. В. Гусельникова, Л. А. Колева и др. – Хим.-Фарм. Журнал. – 2003. – Т. 37. – № 6. – С. 54–56.

104. Пичугин В. Ф. Материаловедение поверхности и тонких пленок / В. Ф. Пичугин. – Томск: ТПУ, 2008. – 173 с.

105. Блошенко А. В. Исследование диффузии молекул в полимерных пленках, содержащих центры селективной абсорбции: автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. физико–математ. наук: спец. 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» / А. В. Блошенко. – Москва, 2010.

106. Рудобашта С. П. Исследование паропроницаемости полимерных мембран / С. П. Рудобашта, В. М. Дмитриев, А. Н. Плановский // Высокомолекулярные соединения. – Т(А)XX, 1978. – № 3. – С. 572–578.

107. Малкин А. Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерений / А. Я. Малкин, А. Е. Чалых. – М.: Химия, 1979. – 304 с.

108. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1971.

109. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов / С. А. Рейтлингер. – М.: Химия, 1974. – 272 с.

110. Тепляков Ю. А. Обобщенные зависимости для определения коэффициента диффузии в твердых телах / Ю. А. Тепляков, В. М. Дмитриев,

В. М. Нечаев, А. М. Климов, Э. Н. Очнев // Вестник ТГТУ, – 1999. – Т. 4. – Вып. № 3. – С. 385–387.

111. Бунько В. Я. Тепломасообмін процесів отримання та використання мінеральних добрив, капсульованих водною суспензією плівкоутворювача: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук: спец. 05.17.08 «Процеси та обладнання хімічної технології» / Бунько В. Я. – Суми, 2013.

112. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения водопроницаемости: ГОСТ 22944-78. – М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам, 1978. – 8 с. – (Государственный стандарт Союза ССР).

113. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропроницаемости и влагопоглощения: ГОСТ 22900-78. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1978. – 8 с. – (Государственный стандарт Союза ССР).

114. Вещества взрывчатые промышленные. Метод определения водостойчивости: ГОСТ 14839.13-69. – М.: Государственный комитет по стандартам. – 1986.

115. Шевцов М.Р. / М. Р. Шевцов, П. Я. Таранов, В. В. Левит, О. Г. Гудзь [Під заг.ред. М.Р. Шевцова] // Руйнування гірських порід вибухом: Підручник для вузів. – 4-е видання перероб. і доп. – Донецьк: ТОВ «Лебідь», 2003. – 272 с.

116. Бида Н. Ю. Исследование предохранительных водногелевых ВВ / Н. Ю. Бида, Ф. Н. Галиакберова, Ю. В. Манжос // Технология и безопасность взрывных работ: материалы научно-технической конференции «Развитие ресурсосберегающих технологий во взрывном деле». – Екатеринбург: ИГД УрО РАН. – 2012.

117. Закусило В. Р. Разработка водостойкого промышленного взрывчатого вещества на основе аммиачной селитры / В. Р. Закусило, А. А. Ефименко, В. К. Лукашов, В. П. Куприн // Вісник національного

технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – Київ: НТУУ «КПІ», 2011. – № 21. – С. 44–52.

118. Закусило В. Р. Исследование водостойкости аммичноселитренного взрывчатого вещества с нитроцеллюлозным покрытием / В. Р. Закусило, А. А. Ефименко // Вісник кременчуцького національного університету ім. Михайла Остроградського. – Кременчуг, 2013. – № 3 (80). – С. 166–170.

119. Закусило В. Р. Свойства водостойкого взрывчатого вещества на основе нитрата аммония / В. Р. Закусило, А. А. Ефименко // Вісник кременчуцького національного університету ім. Михайла Остроградського – Кременчуг, 2013. – № 6 (83). – С. 75 – 80.

120. Поверхностно активные вещества [справочник. под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого] / А. А. Абрамзон, В. В. Бочаров, Г. М. Гаевой. – Л.: Химия. – 1979. – 376 с.

121. Пат. 85168 Україна МПК⁶ С 06 В 31/28. Промислова вибухова речовина / В. Р. Закусило, А. О. Єфименко, Р. В. Закусило. – № 06371; заявл. 23.05.2013; опубл. 11.11.2013, Бюл. № 21.

122. Неионогенные поверхностно-активные вещества. Серия: Синтетические волокна. Обзорная информация. – НИИТЭХИМ, ВНИИСВ. – 1977. – 28 с.

123. Машевская В. Ф. Руководство по подрывным работам / В. Ф. Машевская. – Мин. Обороны СССР, 1959. – 464 с.

124. Водостойкое промышленное взрывчатое вещество на основе нитрата аммония. Физико–химические и технические основы технологии: (монография) / В. Р. Закусило, А. А. Ефименко: LAP LAMBERT Academic Publishing. – Германия. – 2014. – 103.

ДЕРЖАВНИЙ КОНЦЕРН
«УКРОБОРОНПРОМ»

ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-
ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ
ХІМІЧНИХ ПРОДУКТІВ

вул.Леніна, 59, м.Шостка,
Сумської обл., 41100, Україна
тел. (05449) 2-02-62
факс (05449) 2-25-45
E-mail: desna_2003@mail.ru



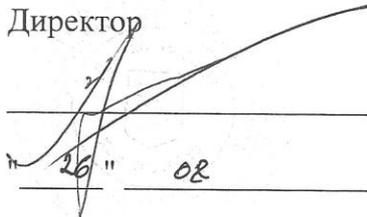
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОНЦЕРН
«УКРОБОРОНПРОМ»

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

ул.Ленина, 59, г.Шостка,
Сумской обл., 41100, Украина
тел. (05449) 2-02-62
факс (05449) 2-25-45
E-mail: desna_2003@mail.ru

• УТВЕРЖДАЮ

Директор


В.В. Щербань

26 " 08

2014 г.

А К Т

проведения исследований электростатических характеристик

г. Шостка

от 26 августа 2014 г.

Испытания проводил:

Начальник отраслевого отдела промышленной безопасности и охраны труда (ООПБ) Титович А.В.

Цель работы:

Определение электростатических характеристик образца промышленного взрывчатого вещества «Аммопор-В»

Краткая характеристика объекта испытаний:

Испытания проводили на опытном образце промышленного взрывчатого вещества вещества «Аммопор-В» следующего состава:

гранулированная аммиачная селитра – 75%, закапсулированная 25% нитратов целлюлозы

Условия проведения работы:

Испытания проводились в соответствии с лабораторной методикой МУ. 7506909. 171-89 "Электростатические характеристики сыпучих, твердых, пористых материалов."

Для определение удельного объемного сопротивления ρ_v использовалась сборка с круглыми электродами (черт. 28.1089.00.00)

Все измерения выполнялись в комнатных условиях при температуре 16°C и относительной влажности воздуха 65%.

Для устранения помех электромагнитных излучений в момент измерения удельного объемного сопротивления сборка электродов с испытуемым материалом находилась в закрытой камере экранирования.

Провели пять испытаний образца.

Результаты проведенных испытаний:

Наименование показателя	
Удельное объемное сопротивление ρ_v Ом·м	$3,3 \cdot 10^4$



Титович А.В.



Шепетова О.А.

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер КП Шосткинский
казенный завод «Импульс»

Сафронов А.Р.

15 июля 2014г.

А К Т

проведения контрольных испытаний промышленного
взрывчатого вещества «Аммопор-В»

г. Шостка, Сумской области

от 15 июля 2014г.

Испытания проводили:

Гл. технолог ШКЗ «Импульс» Войнаренко М.Г., инженер-технолог 2^{ой}
категории технического отдела Кузьмина О.В., от ШИ СумДУ доцент
Закусило В.Р., аспирант Ефименко А.А.

Основание: План совместных работ

Цель работы:

Определение критического диаметра детонации, полноты детонации и
скорости детонации промышленного взрывчатого вещества «Аммопор-В».

Условия проведения работы:

Испытания проводили на территории испытательной площадке ШКЗ
«Импульс».

1. Объект испытаний

Испытаниям подвергалось промышленное взрывчатое вещество (далее по
тексту ПВВ) «Аммопор-В», представляющее собой гранулированную
аммиачную селитру закапсулированную нитратами целлюлозы.

Массовая доля компонентов ПВВ: аммиачная селитра 75%, нитраты целлюлозы 25%. Образцы изготовлены в лабораторных условиях ШИ СумДУ.

2. Проведение испытаний

2.1 Определение критического диаметра детонации

Критический диаметр детонации состава определяли в зарядах конической формы, у которых диаметр основания был заведомо больше искомого критического диаметра.

Заряд конической формы изготавливали из бумаги для патронирования. Диаметр основания конуса составлял 120 мм, длина – 130 см, угол конусности 5° . Вдоль конуса были нанесены деления, обозначающие локальный диаметр конуса. Заполнение конуса ПВВ проводили небольшими порциями, уплотняя ПВВ встряхиванием, чтобы устранить пустоты. Масса ПВВ в коническом заряде - 5 кг.

Инициирование конусного заряда осуществляли шашкой-детонатором Т-400Г с электродетонатором мгновенного действия ЭД-8. Диаметр, при котором произошло затухание детонации заряда, установили по остатку конуса после взрыва.

Провели три параллельных испытания.

2.2 Определение полноты детонации

Определение полноты детонации ПВВ проводили по ГОСТ 14839.19 метод А на зарядах в полиэтиленовой оболочке диаметром 100 мм, длиной 600 мм, массой 3 кг. Инициирование зарядов осуществляли шашкой-детонатором Т-400Г с электродетонатором мгновенного действия ЭД-8. Заряды укладывали на подрывной площадке поочередно и производили взрывание. О полноте детонации судили по наличию воронки, отсутствию остатков ВВ после взрыва. Провели три параллельных испытания.

2.3 Определение скорости детонации

Скорость детонации ПВВ определяли методом Дотриша, основанном на сравнении известной скорости детонации детонирующего шнура (ДШ) с неизвестной скоростью детонации испытуемого ВВ.

Диаметр испытуемого заряда (D_3) составлял не менее $2D_{кр}$, где $D_{кр}$ – критический диаметр детонации. Длина заряда – не менее пяти диаметров заряда.

Для проведения испытаний использовали заряды из ПВВ диаметром 110 мм, длиной 600 мм и массой 3,5 кг в полиэтиленовой оболочке, детонирующий шнур марки ДШЭ-12 со скоростью детонации 6,2 км/с.

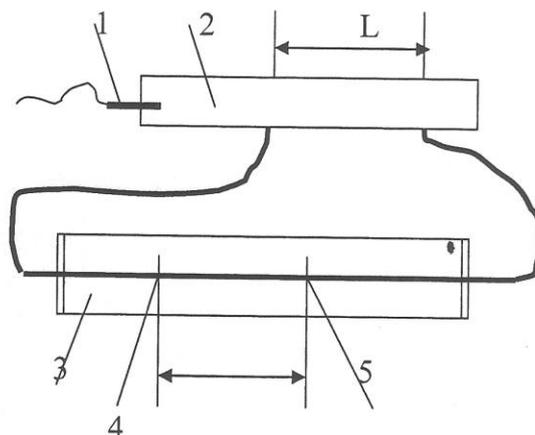


Рис. 1. Схема определения скорости детонации по Дотришу

- 1 – электродетонатор
- 2 – испытуемое ПВВ
- 3 – пластина-фиксатор
- 4 – метка середины отрезка ДШ
- 5 – след от встречи детонационных волн
- L – база измерения

На боковой поверхности оболочки заряда наметили места для установки в заряд концов ДШ. Первую метку (А) нанесли на расстоянии не менее $3 D_{кр}$ от верхнего торца заряда. Вторую (В) – не менее $0,5 D_{кр}$ от нижнего торца заряда. Расстояние между метками приняли за базу измерения L.

От бухты ДШ взяли отрезок длиной не менее 4 м. Для предотвращения высыпания сердцевины, срезы на бухте и отрезке ДШ заклеивали липкой лентой. На середину отрезка нанесли метку. Часть отрезка с меткой при помощи липкой ленты закрепляли над пластиной-фиксатором. В качестве пластины-фиксатора использовали многослойную фанеру размером $650 \times 200 \times 25$ мм. Высота закрепления ДШ над пластиной-фиксатором от 25 до 30 мм.

Собранный заряд укладывали на месте подрыва. В оболочке заряда, в ранее размеченных местах, перпендикулярно боковой поверхности сделали отверстия и

углубили их не более чем на 0,5 Дз. На максимально возможном удалении от заряда разместили пластину-фиксатор с закрепленным ДШ (схема приведена на рисунке 1). Произвели подрыв заряда. В качестве инициатора использовали шашку-детонатор Т-400Г с электродетонатором мгновенного действия ЭД-8. После подрыва на пластине-фиксаторе измерили расстояние h от метки середины отрезка ДШ до следа от встречи волн. Провели три параллельных испытания.

3. Результаты испытаний

3.1 Конусные заряды с ПВВ детонировали не полностью, обнаружены остатки конусов, что позволило определить величину критического диаметра детонации. Критический диаметр детонации ПВВ составил 80-90 мм

3.2 О полноте детонации судили по отсутствию остатков ВВ после взрыва. Все патроны с ПВВ выше указанных составов диаметром 100 мм детонировали полностью.

3.3 По результатам испытаний величину скорости детонации U_d в м/с рассчитывали по формуле:

$$U_d = \frac{U_{ш} \cdot L}{2 \cdot h},$$

где $U_{ш}$ - скорость детонации шнура, м/с;

L - база измерения, см;

h - расстояние от середины отрезка ДШ до следа от встречи детонационных волн, см.

Скорость детонации ПВВ составила 5,2 – 5,4 м/с

4 Выводы

4.1 Критический диаметр ПВВ «Аммопор-В» 80 – 90 мм

4.2 Детонация зарядов «Аммопор-В» диаметром 100 мм в полиэтиленовой оболочке от шашки-детонатора Т-400Г с электродетонатором ЭД-8 - полная.

4.3 Скорость детонации ПВВ «Аммопор-В» составляет 5,2 – 5,4 м/с.

М.Г. Войнаренко

О.В. Кузьмина

В.Р. Закусило

А.А. Ефименко

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Шосткинського
інституту СумДУ к.е.н., доцент
В. Л. Акуленко Акуленко В. Л.

« 9 » червня 2014 р.

АКТ ВИКОРИСТАННЯ

результатів дисертаційної роботи

Єфименко Анни Олександрівни

«Зниження техногенного навантаження на довкілля при використанні водостійкої
промислової вибухової речовини»

Результати досліджень, які отримані у дисертаційній роботі аспіранта Єфименко А.О. «Зниження техногенного навантаження на довкілля при використанні водостійкої промислової вибухової речовини» використані в учбовому процесі Шосткинського інституту Сумського державного університету з дисципліни «Призначення, будова і дія вибухових речовин» за спеціальністю 7.05130108 «Хімічна технологія високомолекулярних сполук».

Заст. директора з
науково-педагогічної роботи



О.М. Проценко

Нач. навчально-методичного відділу



В.О. Полончук

Зав. кафедри хімічної
технології



В.К. Лукашов

Приложение Г

РАСЧЕТ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА АММОПОРА–В

В основу алгоритма многоцелевого программного комплекса АСТРА.4 положен универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем, основанный на фундаментальном принципе максимума энтропии. Этот метод предоставляет уникальную возможность обобщенного описания любого высокотемпературного состояния с помощью одних только фундаментальных законов термодинамики, независимо от условий и способов достижения равновесия. Формулировка задачи термодинамического моделирования заключается в назначении двух условий равновесия изучаемой системы с окружающей средой. Ими могут быть либо численные значения термодинамических характеристик, либо функциональные соотношения между ними. Для описания самой системы, как материального объекта, необходимо знать лишь содержание образующих ее химических элементов. Внутренние и межфазные взаимодействия описываются модельными термодинамическими соотношениями, для замыкания которых используются свойства только индивидуальных веществ – компонентов равновесия.

Благодаря простоте моделирования программный комплекс АСТРА.4 позволяет использовать термодинамический метод для изучения большого числа самых разнообразных высокотемпературных состояний и процессов.

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ. База данных является составной частью программного комплекса АСТРА.4.

Основу информации в базе данных составляют термодинамические, теплофизические и термохимические свойства индивидуальных веществ,

систематизированные в Институте высоких температур АН СССР, Национальном бюро стандартов США, опубликованные в периодической печати, монографиях и справочниках, а также обработанные и рассчитанные в МГТУ им. Баумана по молекулярным, калориметрическим и спектроскопическим данным.

Расчет газообразных продуктов взрыва системы 74% НА и 26% коллоксилина.

```

<PrFull<ion>
  var = properties,
  p = 0.1, T = 2000,
      (74% N2 H4 O3), (26% C6 N2.32 H7.68 O7.64);
P= 10000-00   T= 20000+04   V= 66758+01   S= 11129+02   I=-51740+04
  U=-58416+04   M= 40146+02   Cp= 19552+01   k= 12059+01   Cp"= 24386+01
  k"= 11747+01   A= 88499+03   Mu= 62777-04   Lt= 18232+00   Lt"= 25948+00
  MM= 24909+02   Cp.J= 19552+01   k.J= 12059+01   MM.J= 24909+02   R.J= 33380+03
  Z= 00000-00   Цк= 00000-00   Bm= 35269+00
      O 17189-02           O2 16447+00           H 32812-02
      H2 10110+00           OH 72687-01           HO2 16824-04
      H2O 22608+02           k*H2O2 00000-00           H2O2 27200-05
      N 18531-07           N2 10519+02           N3 10353-13
      NO 24778-01           NO2 60291-05           N2O 80697-06
      N2O3 73725-14           N2O4 73639-19           N2O5 00000-00
      NH 16117-07           NH2 57965-08           NH3 52597-07
      N2H2 77651-13           N2H4 17498-18           HN3 46427-14
      HNO 43264-06           HNO2 47397-06           HNO3 19139-10
      NH3O 12663-12           N2H2O2 64012-18           k*N2H4O3 00000-00
      k*C 00000-00           C 21611-17           C2 00000-00
      C3 00000-00           C4 00000-00           C5 00000-00
      CO 13430+00           CO2 65171+01           C2O 48302-18
      C3O2 00000-00           CH 58359-18           CH2 52031-17
      CH3 12752-15           CH4 19640-15           C2H 00000-00
      C2H2 00000-00           C2H3 00000-00           C2H4 00000-00
      C2H5 00000-00           C2H6 00000-00           C3H 00000-00
      C3H4 00000-00           C3H6 00000-00           C3H8 00000-00
      C4H 00000-00           C4H2 00000-00           C4H4 00000-00
      C4H6 00000-00           C4H8 00000-00           C4H10 00000-00
      C5H6 00000-00           C5H8 00000-00           C5H10 00000-00
      C5H12 00000-00           C6H6 00000-00           C6H8 00000-00
      C6H10 00000-00           C6H12 00000-00           C6H14 00000-00
      CHO 39195-08           CHO2 14408-06           CH2O 14082-09
      CH2O2 28726-07           CH3O 49228-17           CH4O 00000-00
      C2H4O2 00000-00           C2H6O 00000-00           C3H6O 00000-00
      C4H8O 00000-00           C2H4O 00000-00           CN 20538-13
      N2C 70956-06           CN2 59988-16           C2N 00000-00
      C2N2 00000-00           NCO 19397-11           HCN 32400-10
      HNC 24868-14           C2HN 00000-00           C3HN 00000-00
      C5HN 00000-00           C7HN 00000-00           C9HN 00000-00
      +1*O 00000-00           -1*O 92545-15           +1*O2 68406-18
      -1*O2 71483-15           +1*H 00000-00           -1*H 21386-16
      +1*H2 00000-00           +1*H3 00000-00           +1*OH 00000-00
      -1*OH 11913-12           -1*HO2 43656-16           +1*H2O 98751-17
  
```

**Расчет газообразных продуктов взрыва системы 73% НА и 27%
пироксилинового пороха.**

```

<PrFull<ion>
  var = properties,
  p = 0.1, T = 2000,
      (73% N2 H4 O3), (27% C25.68 N10.33 H31.06 O32.11);

P= 10000-00      T= 20000+04      V= 66501+01      S= 11092+02      I=-51778+04
U=-58429+04      M= 39992+02      Cp= 19479+01      k= 12058+01      Cp"= 23835+01
k"= 11770+01      A= 88419+03      Mu= 62748-04      Lt= 18200+00      Lt"= 25016+00
MM= 25005+02      Cp.J= 19479+01      k.J= 12058+01      MM.J= 25005+02      R.J= 33252+03
Z= 00000-00      Цк= 00000-00      Bm= 34874+00
Совер|а|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|e
O 95019-03      O2 50455-01      H 43596-02
H2 17916+00      OH 53593-01      HO2 68837-05
H2O 22233+02      k*H2O2 00000-00      H2O2 14844-05
N 18488-07      N2 10510+02      N3 10361-13
NO 13719-01      NO2 18524-05      N2O 44746-06
N2O3 12589-14      N2O4 00000-00      N2O5 00000-00
NH 21446-07      NH2 10288-07      NH3 12451-06
N2H2 13803-12      N2H4 55331-18      HN3 61969-14
HNO 31948-06      HNO2 19423-06      HNO3 43523-11
NH3O 16635-12      N2H2O2 35041-18      k*N2H4O3 00000-00
k*C 00000-00      C 72119-17      C2 00000-00
C3 00000-00      C4 00000-00      C5 00000-00
CO 24871+00      CO2 66975+01      C2O 29966-17
C3O2 00000-00      CH 25976-17      CH2 30889-16
CH3 10097-14      CH4 20742-14      C2H 00000-00
C2H2 00000-00      C2H3 00000-00      C2H4 00000-00
C2H5 00000-00      C2H6 00000-00      C3H 00000-00
C3H4 00000-00      C3H6 00000-00      C3H8 00000-00
C4H 00000-00      C4H2 00000-00      C4H4 00000-00
C4H6 00000-00      C4H8 00000-00      C4H10 00000-00
C5H6 00000-00      C5H8 00000-00      C5H10 00000-00
C5H12 00000-00      C6H6 00000-00      C6H8 00000-00
C6H10 00000-00      C6H12 00000-00      C6H14 00000-00
CHO 96813-08      CHO2 19749-06      CH2O 46393-09
CH2O2 52517-07      CH3O 21631-16      CH4O 00000-00
C2H4O2 00000-00      C2H6O 00000-00      C3H6O 00000-00
C4H8O 00000-00      C2H4O 00000-00      CN 68643-13
N2C 23752-05      CN2 20081-15      C2N 00000-00
C2N2 00000-00      NCO 35977-11      HCN 14443-09
HNC 11086-13      C2HN
  
```

**Расчет газообразных продуктов взрыва системы 75% НА и 25%
баллиститного пороха НДТ-3.**

```

<PrFull<ion>
  var = properties,
  p = 0.1, T = 2000,
      (75% N2 H4 O3), (25% C23.82 N9.57 H33.97 O34.01);

= 10000-00      T= 20000+04      V= 67277+01      S= 11205+02      I=-49870+04
U=-56598+04      M= 40457+02      Cp= 19573+01      k= 12075+01      Cp"= 22839+01
k"= 11840+01      A= 89212+03      Mu= 62959-04      Lt= 18252+00      Lt"= 23384+00
MM= 24717+02      Cp.J= 19573+01      k.J= 12075+01      MM.J= 24717+02      R.J= 33639+03
Z= 00000-00      Цк= 00000-00      Bm= 35744+00
Совер|а|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|е|e
O 39109-02      O2 84490+00      H 22059-02
H2 45340-01      OH 11033+00      HO2 57654-04
  
```

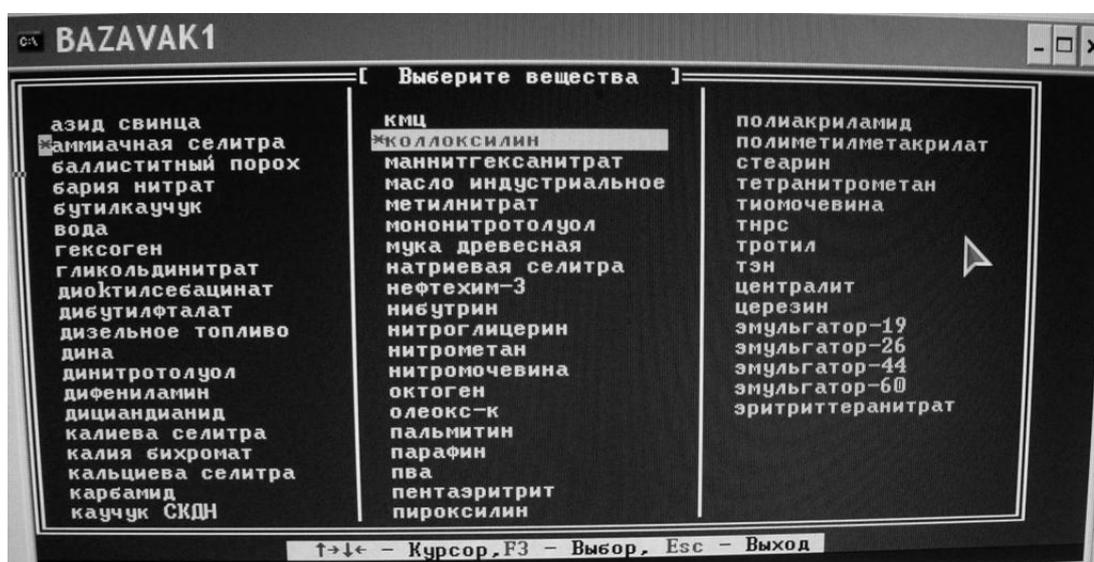
H2O	22891+02	k*H2O2	00000-00	H2O2	62180-05
N	18622-07	N2	10540+02	N3	10344-13
NO	56217-01	NO2	30884-04	N2O	18256-05
N2O3	85021-13	N2O4	19173-17	N2O5	00000-00
NH	10804-07	NH2	25921-08	NH3	15690-07
N2H2	34625-13	N2H4	34720-19	HN3	30944-14
HNO	65480-06	HNO2	16196-05	HNO3	14765-09
NH3O	85286-13	N2H2O2	14550-17	k*N2H4O3	00000-00
k*C	00000-00	C	38445-18	C2	00000-00
C3	00000-00	C4	00000-00	C5	00000-00
CO	53941-01	CO2	59099+01	C2O	34247-19
C3O2	00000-00	CH	69256-19	CH2	41190-18
CH3	67341-17	CH4	69189-17	C2H	00000-00
C2H2	00000-00	C2H3	00000-00	C2H4	00000-00
C2H5	00000-00	C2H6	00000-00	C3H	00000-00
C3H4	00000-00	C3H6	00000-00	C3H8	00000-00
C4H	00000-00	C4H2	00000-00	C4H4	00000-00
C4H6	00000-00	C4H8	00000-00	C4H10	00000-00
C5H6	00000-00	C5H8	00000-00	C5H10	00000-00
C5H12	00000-00	C6H6	00000-00	C6H8	00000-00
C6H10	00000-00	C6H12	00000-00	C6H14	00000-00
CHO	10502-08	CHO2	87159-07	CH2O	25170-10
CH2O2	11592-07	CH3O	58695-18	CH4O	00000-00
C2H4O2	00000-00	C2H6O	00000-00	C3H6O	00000-00
C4H8O	00000-00	C2H4O	00000-00	CN	36432-14
N2C	12551-06	CN2	10611-16	C2N	00000-00
C2N2	00000-00	NCO	77686-12	HCN	38340-11

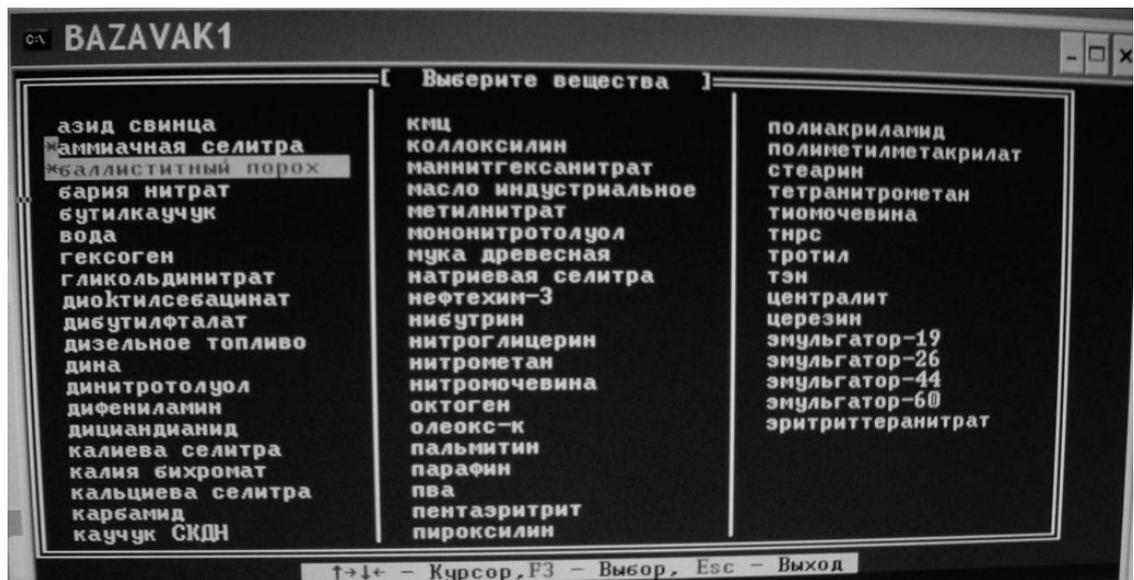
ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Расчет термодинамических характеристик аммопора–В

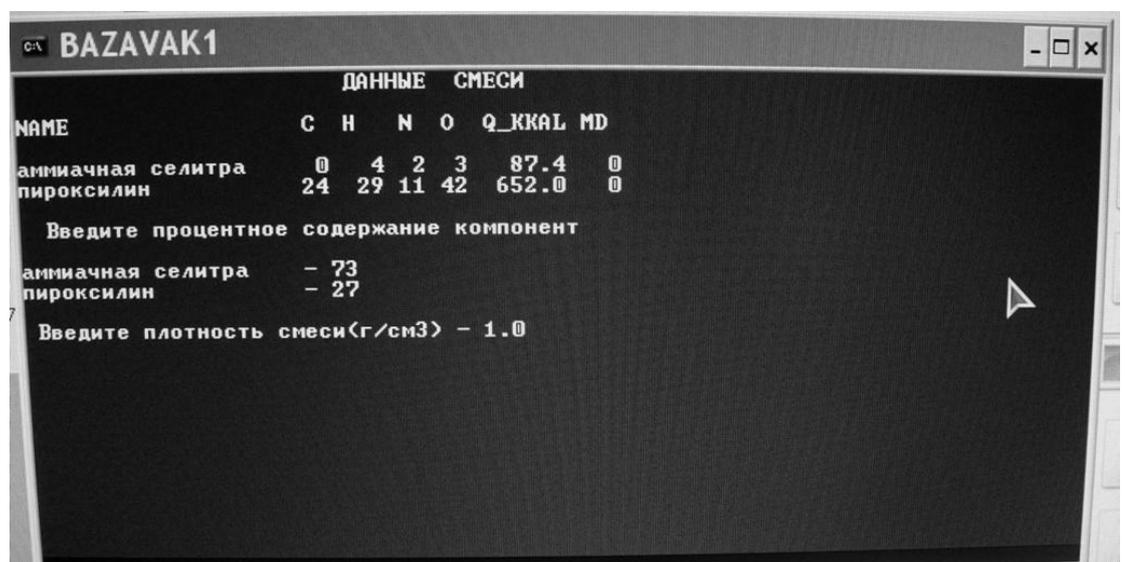
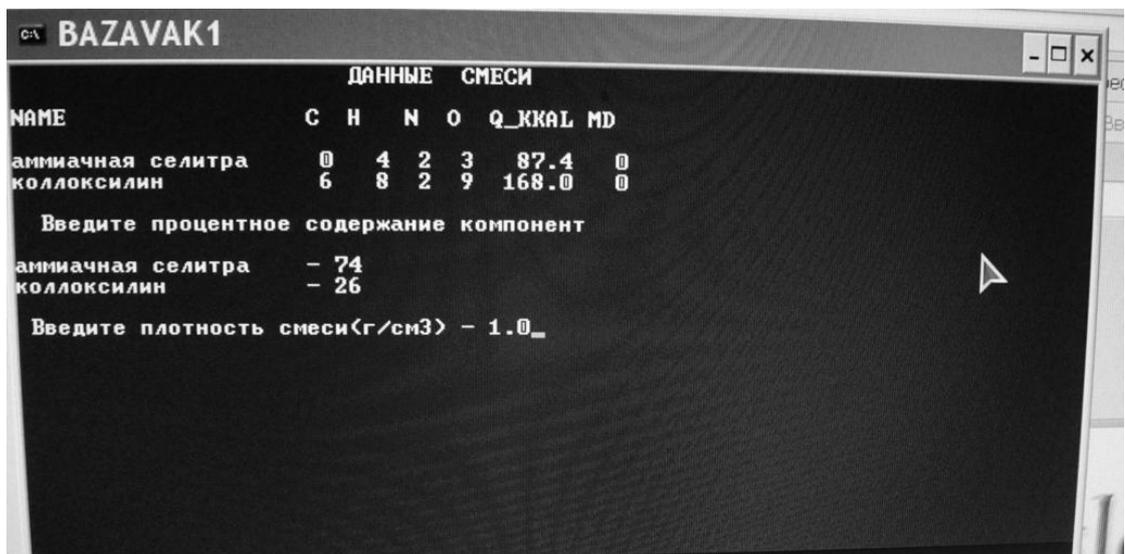
Теоретический расчет термодинамических и взрывчатых характеристик проводили с помощью программы «Авакян», алгоритм которой представлен на рисунках.

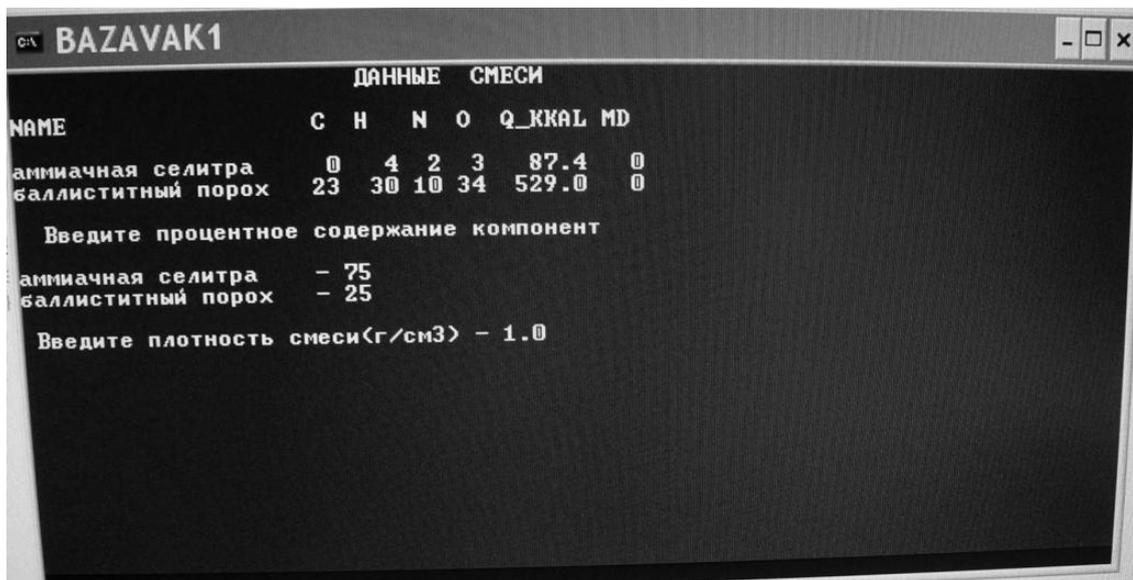
Для выбора состава ПВВ предложен перечень веществ, из которого с помощью клавиши F3 проводили выбор компонентов (НА/коллоксилин; НА/ПП; НА/БП).



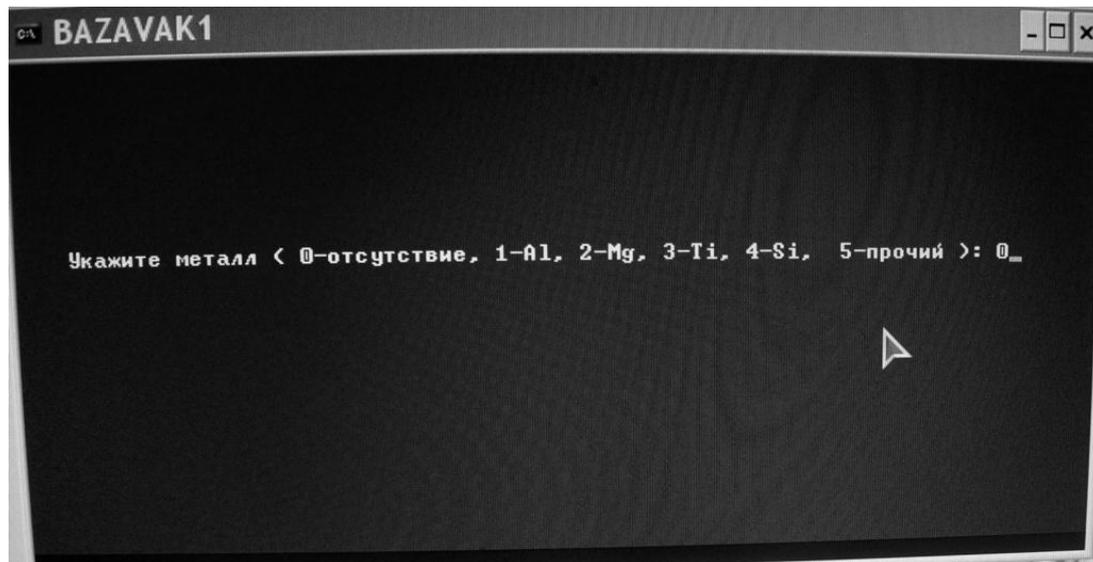


После выбора компонентов записывали в программу исходные данные для расчета: процентное содержание веществ в ПВВ и плотность смеси.





Далее указывали присутствия или отсутствия примесей металлов в смеси.



После указания исходных данных программа рассчитывает термодинамические характеристики выбранного состава аммопора-В.