

НОВИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ОТДЕЛЯЩИТЕ СЕ ТОКСИЧНИ ГАЗОВИ ЕМИСИИ ПРИ ВЗРИВНАТА ХИМИЧЕСКА РЕАКЦИЯ СЪГЛАСНО НОВИТЕ ИЗИСКВАНИЯ НА ЕВРОПЕЙСКАТА ОБЩНОСТ

Гергана Камбурова

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София

РЕЗЮМЕ. Съгласно изискванията на новия Европейски стандарт EN 13631-16 "Експлозиви за граждански цели-част 16-Установяване и измерване на токсичните газове" в учебно изпитвателна лаборатория от нас бяха извършени мащабни изследвания на всички газови емисии в т.ч. токсични отделящи се при взривните химически реакции. Изследванията се извършиха в 142m³ железобетонна натиско опорна камера. Теглото на пробите на изпитваните експлозиви беше от 400 до 1200 g. Изследвани са както прахообразни така и грубодисперсни и емулсионни експлозиви. От извършените изследвания се установи, че количеството на токсичните газове е значително по голямо отколкото беше измервано по старите методи. Установи се, че голямо влияние за отделящите се газови емисии има т.н. от нас Л. фактор. Л-факторът променя представата за системата за протичане на взривната химическа реакция в т.ч. отделянето на токсични газове, както и необходимото количество кислород във взривните смеси

TITLE NEW RESEARCHES ON THE TOXIC GASES EMITTED DURING BLASTING CHEMICAL REACTIONS ACCORDING TO THE NEW REQUIREMENTS OF THE EUROPEAN COMMUNITY

Gergana Kamburova

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, Bulgaria

ABSTRACT: According to the requirements of the new European standard EN 13631-16 "Explosives for civil uses – part 16. Detection and measurement of toxic gases" in the testing laboratory of Minenergo Ltd. we have undertaken vast research on all gas emissions, including toxic gases, emitted during blasting chemical reactions. All tests were done in a 142 m³ reinforced concrete pressure chamber in accordance with the requirements of EN 13631-16, Explosives for civil use – part 16, Detection and measurement of toxic gases. The weight of the trials was from 400 g to 1200 g. From the carried tests we have found that the quantity of toxic gases is considerably larger than that received by the old methods. We have also discovered that the L factor as we named it has a very big influence on the emitted gas emissions. The L factor changes the idea of the system of passing of the blasting chemical reaction including the release of toxic gases as well as the necessary quantity of oxygen in the explosive mixtures.

Въведение

Икономическото развитие на страните от Европейската общност в определена степен е свързано с използването на енергията на експлозивите. Всички основни строителни работи в т.ч. разрушаването на съществуващи съоръжения и сгради извън и в населени места, както и основните процеси по разрушаването на скалните масиви при добив на инертни, строителни и др. материали и полезни изкопаеми се извършва с помощта на промишлени взривни работи. Изхождайки от мащаба на тези дейности в редица случаи за извършването на единица обем работа се изразходват значителни количества експлозиви. От друга страна в страните от Европейската общност, както в страните членки, така и в страните с предстоящо присъединяване текат усилените интеграционни процеси. Една значителна част от новите технологии и практики на различните страни се прехвърлят в други страни от общността. В значителна степен се развива и между държавната търговия с експлозиви за промишлени цели. Всичко това предполага, че предприятията производители и предприятията потребители трябва да извършват своята дейност чрез по-ефективно производство и по-високи качества на

експлозивите и не на последно място чрез рязкото намаляване на вредното влияние на взривните работи върху околната среда. Това влияние се изразява преди всичко в намаляване на вредните газо-прахови емисии, отделящи се както при производството на експлозивите, така и при тяхното потребление. Въпросът става още по актуален като се има предвид, че в средните и големи открити рудници и кариери се взривяват в едно взривно поле наведнъж между 10 и 80 тона. В този случай в околната среда се отделят до 7,0-7,5 млн.литра токсични газове - CO и NO_x, които замърсяват околната и жизнена среда на човека. Съгласно Европейската Директива 93/15 ЕЕС от 05 април 1993г. за хармонизиране на изискванията свързани с продажбата и контрола на взривни вещества за граждански цели се изисква взривните вещества да се проектират, произвеждат и доставят до потребителя по такъв начин, че да представляват минимален риск за човешкото здраве и живот, да осигуряват максимална безопасност и сигурност и да се минимизира отрицателния ефект върху околната среда при нормални условия на употреба. Това предполага, че изучаването, нормирането и установяването на нови фактори за определяне влиянието на отделни фактори върху величината на отделящите се токсични

емисии има значително място в съвременните потребителски практики с използване енергията на взрива.

Досегашни методи за изпитване

Определянето на токсичните газове, които се отделят при извършването на взривни работи в Република България по действащия стандарт се извършват досега в малки натиско опорни камери (дебелостенни бомби) с обем 20 до 120 L във вакуум или във взривни камери с обем 10m³. Пробата от взривното вещество се поставя в стоманена морттира, която от своя страна се помещава във взривната камера. Преобладаващите изследвания, които са отразени в техническите спецификации на допуснатите до употреба в Република България експлозиви за граждански цели са извършени в малки натиско опорни камери във вакуум, като пробите от BV са от 20 до 50g (БДС15410-81).

Грубодисперсните експлозиви използвани за работа, както в открити така и в подземни обекти при досегашните изследвания се изпитват чрез:

– видоизменени проби, което се постига чрез смилане на определено количество експлозив до едрина предписана за прахообразните експлозиви. Нормите за едрина в България за прахообразните експлозиви е 70% от пробата да преминава през сито от 0,20 mm;

– използване на допълнителен междинен детонатор от 5g тен, за да се осигури детонация на пробата от грубодисперсния експлозив (Лазаров, 1988).

Основните изводи от до сега, използваните методи за определяне на отделящите се токсични газове са следните:

1. Изпитваните проби от експлозивите са твърде малки – 20-50g, при което не могат да се гарантират надеждни резултати. Освен това изпитванията се извършват във вакуум в условия далеч различаващи се от реалните условия.

2. Грубодисперсните, емулсионните и водонапълнените експлозиви прилагани масово в практиката не могат да се изпитват с тези методи, тъй като техният критичен диаметър надхвърля диаметъра на централния отвор на изпитвателните морттири. Смляните или видоизменени проби не дават реални представи за отделящите се токсични газови емисии.

3. В значителна степен тези изводи се отнасят и в случаите на изследване на токсичните газове в 10 m³ камери. В тях също не могат да се изследват всички грубодисперсни, емулсионни и водонапълнени експлозиви, които следва пак да се видоизменят.

Нови методи за изпитване

За осигуряване на реални и надеждни резултати на отделящите се токсични газове от експлозивите за граждански цели бяха разработени нови методи за изпитване. В основата на тези методи залегнаха изискванията на новия Европейски стандарт EN 13631-16-Експлозиви за граждански

цели-част 16. Установяване и измерване на токсичните газове.

Основните изисквания на новия Европейски стандарт за определяне на токсичните газове са следните:

Изпитванията се извършват в условия близки до реалните като обемът на натиско опорната камера трябва да бъде над 15m³. Камерата трябва да бъде оборудвана с ефективна система за смесване, да осигурява еднородна атмосфера в няколко минути след взривяването. Камерата също така трябва да бъде оборудвана със средства за измерване на температурата на средата и налягането вътре в самата камера и да бъде снабдена с отвори за вземане на проби от газовете.

Изпитваната проба трябва да се поставя в дебелостенна стоманена тръба - морттира с възможност за извършване на многократни взривявания. В морттирата се пробива централен отвор с диаметър 150 mm и вътрешна дължина 1400 mm.

Всяко взривно вещество трябва да се изпитва в патрон с минималния диаметър пуснат на пазара от производителя. Насипните експлозиви трябва да се изпитват в тръба от PVC с вътрешен диаметър съответстващ на минималния диаметър, предложен за използване от производителя.

Количеството на пробата от експлозив, подлежаща на изпитване, зависи от размера и здравината на камерата. Минималното количество на пробата за един опит е 500g, а минималната дължина е 70 cm. Пригответия или използван патрон от експлозива трябва да бъде фиксиран по остта на отвора на морттирата, като за фиксирането по остта и надлъжното центриране на заряда не могат да се използват лесно запалими материали. Иницирането на заряда се извършва съгласно указанията на производителя.

Изпитването се повтаря три пъти за всеки експлозив, като се записват измерените количества на газовете в продължение на 20 min след взрива, както за всеки опит така и средно за експлозива. Определя се средното количество на отделените се газове CO, CO₂, NO, NO₂.

Изследването на токсичните газове на експлозивите за граждански цели са до голяма степен в съответствие с новите Европейски изисквания и са извършени в изпитвателната лаборатория на Миненерго ООД. Натиско опорната камера е с вътрешни размери 5x5x5 и вътрешен светъл обем 142m³. Тя е изградена от железобетон с ширина от 0,6 m, като от вътре и от вън е облицована с дебелостенни стоманени листове с дебелина 20 mm.

Камерата е съоръжена с клапан за свръхналягане, отвори за вентилация, отвори за вземане на проби и др.

За изследване на прахообразни експлозиви с малки критични диаметри се използва стоманена морттира с дължина 1200 mm с централен отвор с диаметър 50 mm и дължина 800 mm. Морттирата е поставена в единия долен край на камерата.

Изпитванията се извършват чрез:

- заряд от изпитвания експлозив във фабрична опаковка и в дебелостенна стоманена тръба в свободно повесено състояние;
- заряд от насипен грубодисперсен експлозив поставен в пластмасов шлах в свободно повесено състояние;
- заряд поставен в мортيرا с централен отвор във фабричната си опаковка.

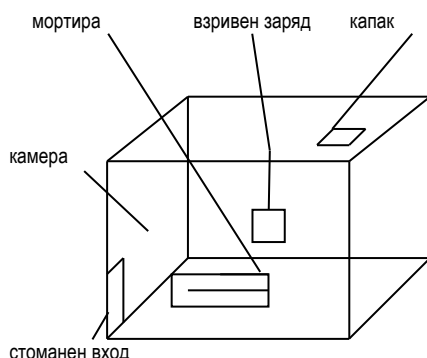
Прахообразните и пластични експлозиви с малък критичен диаметър се иницират с електроетонатор, а грубодисперсните експлозиви с междинен детонатор от 400g тротилова пресовка и електродетонатор.

С цел определяне на реалните количества токсични газове предварително се определят газовете, които се отделят от един брой електродетонатор в малка 120 L натиско опорна камера и от един брой 400g тротилова пресовка в голямата 142m³ камера. Направени са по 5 броя изследвания и са взети педвид средните резултати.

Изхождайки от реалните условия, количеството на изследваните проби от отделните експлозиви варира от 400g до 1200g. Най-много изследвания са извършени със заряди от 500-600 до 1000-1100g включително междинния детонатор от 400g тротилова пресовка.

Всяка проба от даден експлозив е изследвана от два до пет пъти, като получените резултати са преизчислени за 1 kg от експлозива. При тези преизчисления са извадени стойностите на токсичните газове отделяни от 1 брой електродетонатор и от междинния детонатор определени отделно.

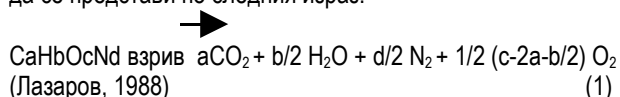
На фиг. 1 е дадена съоръжената в лабораторния комплекс на Миненерго ООД 142 m³ натиско опорна камера



Фиг. 1. Натиско опорна камера от 142 m³

Изследване на газови емисии от взривната химическа реакция

Съгласно възприетата практика при състав на експлозива CaHbOcNd взривната химическа реакция може да се представи по следния израз:



Най-пълна реакция следва да се получи при наличието на точно толкова кислород O₂, колкото е необходим за пълното окисляване на водорода и въглерода. Това се постига при така наречения нулев кислороден баланс на експлозива.

В практиката обаче вследствие на различни фактори една част от въглерода изгаря до въглероден оксид CO, а една част от азота се свързва с кислорода до азотен оксид NO и азотен диоксид NO₂.

Счита се, че при недостиг на кислород се образува повече въглероден оксид, а при излишък на кислород повече азотни газове. Най-малкотоксични газове би следвало да се образуват при нулев кислороден баланс или при така наречените балансирани експлозиви, които се препоръчват да се произвеждат.

Съгласно цитираният по горе Европейски стандарт EN-13631 за измерване на токсичните газове при взривната химическа реакция се определя съдържанието на газовете въглероден диоксид, въглероден оксид, азотен оксид и азотен диоксид.

Изхожда се от презумцията, че това са основните продукти от взрива.

Извършените досега изследвания за токсичните газове съответствуват на това разбиране за взривната химическа реакция. Има откъслечни резултати и за друга схема за протичане на взривната химическа реакция с образуване на въглеводороди и амоняк, които поради малкия си дял според тези изследвания се пренебрегват (Дубнов, Бахаревич, Романов 1988). Това по всяка вероятност се дължи на обемния фактор, т.е. анализ на резултатите от изпитване на малки по маса проби в малко пространство. Освен това досегашните изследвания не обхващат цялата гама от новите грубодисперсни експлозиви използвани преимуществено при взривните работи на открито.

При разработването на новата методика за изследване на токсичните газове от нас в т.ч. съобразявайки се и с изискванията на новия Европейски стандарт ние възприехме нова идея, според която вследствие на високата температура и налягане в зоната на ефективната взривна химическа реакция са възможни екзотермични реакции и образуване на значителни количества въглеводороди.

Това обстоятелство променя представите за протичащите взривни химически реакции, както и разбирането, че най-ефективни резултати се получават при работа с балансирани експлозиви. Поради тези съображения при извършените изследвания за определяне продуктите от взрива беше прието да се измерва съдържанието на CO, CO₂, NO, NO₂, както и въглеводороди.

Резултати от извършените изследвания

Изследвани бяха две групи експлозиви.

В първата група бяха изследвани тротилосъдържащи, грубодисперсни експлозиви с марки ГДА-70/30, ГДА 79/21, ГДА-ЛМ, емулсионни експлозиви с марки Елацит 1100, Елацит 3400 (смес от 70% елацит 1100 и 30% анфо) и Емулит 1200, както и нафтоселитрени експлозиви с марка Нафтонит О. Във втората група бяха изследвани прахообразни амониево селитрени експлозиви с марки Амонит 6, Лазарит, предохранителни експлозиви с марки Балканит, Метанит и Скаленит, както и емулсионен експлозив с марка Елацит 710.

На таблица 1 са дадени усреднените резултати от изпитаните експлозиви от първата група, а на таблица 2 от втората група.

Таблица 1.

Суши продукти от взрива на експлозиви инициирани с междинен детонатор от 400g тротилова пресовка.

№ по ред	Изпитвани експлози марки	Газове, l/kg					КБ, %
		CO ₂	CO	NO _x	Въг лев.	Усл. СО	
1.	ГДА -70/30 500g, критичен диаметър 80 мм	95	11	14.3	59	104	-8.2
2.	ГДА-79/21 500g, критичен диаметър 80 мм	85	14	28.7	59	200	0
3.	ГДА-ЛМ, 500g, критичен диаметър 80 мм	142	17	22.6	142	164	0
4.	Елацит 1100 550g, критичен диаметър 105 мм	80	101	9.7	127	164	-12.7
5.	Елацит 3400 600g, критичен диаметър 140 мм	28	110	25.2	173	274	-2.3
6.	Емулит 1200 550g, критичен диаметър 110 мм	40	100	18.7	177	222	-12.7
7.	Нафтон.О 550g, критичен диаметър 140 мм	11	21	20.9	80	157	0

Таблица 2.

Суши продукти от взрива на експлозиви инициирани с електродетонатор

№ по ред	Изпитвани експлози марки	Газове, l/kg					КБ, %
		CO ₂	CO	NO _x	Въг лев.	Усл. СО	
1.	Амонит 6 600 - 1000g, критичен	32	36	24.1	114	193	0

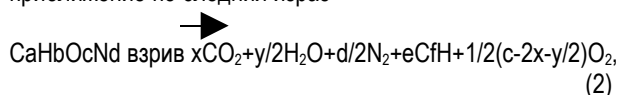
№ по ред	Изпитвани експлози марки	Газове, l/kg					КБ, %
		CO ₂	CO	NO _x	Въг лев.	Усл. СО	
2.	Лазарит 500 - 600g, критичен диаметър 10 мм	28	22	29.7	90	215	0
3.	Елацит 710 - 740g, критичен диаметър 14 мм	19	30	5.8	132	68	0
4.	Балканит 500 -1000g, критичен диаметър 11 мм	20	15	10.2	84	82	0
5.	Метанит 600g, критичен диаметър 11 мм	10	44	19.9	133	173	0
6.	Скаленит 500 - 600g, критичен диаметър 9мм	10	41	21.8	165	159	0

Анализирайки получените резултати от извършените изследвания по новата методика с двете групи експлозиви могат да се направят следните заключения:

1. Установи се по безпорен начин, че при взривното химическо превръщане настъпват определени екзотермични реакции, при които се образуват значителни количества въглеродороди. Това се отнася, както за групата експлозиви инициирани с междинен детонатор, така и за експлозивите инициирани с електродетонатор.

Количеството на въглеродородите варира от 59 до 177 l/kg при експлозивите от първата група и от 84 до 165 l/kg при експлозивите от втората група. Ако се сумират сухите газообразни продукти от взрива като CO, CO₂, NO_x се получават стойности от 55 до 191 l/kg, а стойностите на установените въглеродороди са от 59 до 177 l/kg

Върху тези резултати влияят много фактори, които следва да се изучат допълнително, но може категорично да се твърди, че установеният от нас т.н. фактор Л е действителен. Изхождайки от тези резултати взривната химическа реакция трябва да се представя с известно приближение по следния израз



където: e=a - x; f=b - y

От това следва, че част от въглерода и водорода се свързват по между си, вследствие на което т.н. балансирани експлозиви стават с положителен кислороден баланс. Този факт се отразява отрицателно както на детонацията на експлозива, така и на отделянето на по-голямо количество азотни окиси.

2. Прахообразните амониево селитрени експлозиви с нулев кислороден баланс отделят значителни количества нитрозни газове от 10 до 30 l/kg. Тези количества

превишават неколнократно получаваните до сега стойности на изследваните експлозиви по старите методики - от 1 до 5 l/kg.

3. Грубодисперсните тротилсъдържащи експлозиви с отрицателен кислороден баланс от порядъка – 8% отделят значително по-малко сумарни количества газове и по-малко въгледороди в сравнение с тези с нулев кислороден баланс, т.е. техният състав е значително по-“балансиран”.

4. Анализирайки новия Европейски стандарт EN13631-16 трябва да се отбележи, че според нас не са решени докрай три основни въпроса:

Не са обхванати и не са предмет на този стандарт експлозивите предназначени само за открити взривни работи.

Описаният метод за измерване на токсичните газове ще бъде трудно приложим за определяне на токсичните газове от грубодисперсни и емулсионни взривни вещества предназначени само за открити взривни работи. При 105 mm пределен диаметър на експлозива при минимална дължина от 70 cm изпитваното минимално количество на пробата от експлозива ще бъде над 6 kg при диаметър 120 mm съответно около 8 kg и при диаметър 140 mm съответно около 11 kg. За изпитването на тези големи заряди трябва да се използва дебелостенна мортира с големи размери, което в значителна степен ще затруднява изследването. Освен това изискването насипния заряд да се поставя в тръба от PVC ще доведе до промяна на резултатите, тъй като такива тръби не се използват в практиката. В случая по-рационално би било зарядите от

насипните експлозиви да се поставят със съответния диаметър в дебелостенни стоманени тръби, които да играят ролята на мортира, но за еднократна употреба.

5. Не са точно формулирани критериите и нормите за пределно допустимите токсични газове отделящи се от допуснатите за употреба експлозиви за граждански цели. За изясняване на този въпрос е необходимо между заинтересовани страни на ЕС да се извършат координирани комплексни изследвания на промишлените експлозиви съгласно изискванията на стандарта на ЕС EN - 13631-16 и по доразработени методи за грубодисперсни експлозиви с голям пределен диаметър. В резултат на тези комплексни изследвания могат да се определят пределно допустимите норми за отделящите се токсични газове валидни за всички страни на ЕС.

Литература

- Европейска директива 93/15 ЕЕС 1993 за хармонизиране на изискванията свързани с продажбата изискванията и контрола на взривните вещества за граждански цели. Стандарт EN 13631-16 *Експлозиви за граждански цели – част 16. Установяване и измерване на токсичните газове.*
- БДС 15410-81 *Методи за определяне количеството на токсичните газове.*
- Лазаров Сл. Б. 1988. *Взривни работил С.*, Техника, 20-24 с.
- Дубнов Л. В., Бахаревич Н. С., Романов А. И. 1988. *Промышленные взрывчатые вещества*, Москва, Недра, 5-14 с.

Препоръчана за публикуване от
Катедра “Открито разработване на полезни изкопаеми и взривни работи”, МТФ