

НОВ ХАРАКТЕР НА ФОРМУЛАТА ЗА ПРОТИЧАНЕ НА ВЗРИВНАТА ХИМИЧНА РЕАКЦИЯ

Гергана Камбурова

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

РЕЗЮМЕ. Въз основа на досегашните разбирания на формулата за протичане на взривната химична реакция на промишлените експлозиви цитирана в нашата и чуждестранна специализирана литература се твърди, че най пълна реакция и образуване на висшите оксиди H_2O и CO_2 се осъществява при нулев кислороден баланс на взривната смес. Счита се, че в този случай се образуват и най малко токсични газове. На основата на извършените нови изследвания за характера на протичане на взривната химична реакция на съвременните промишлени експлозиви съгласно новите изисквания на ЕС и световни тенденции се установи, че се отделят освен изследваните до сега газове и голяма група въглеводороди C_xH_y . По този начин балансираните по кислород експлозиви дефакто стават дебалансиранни, т.е. с положителен кислороден баланс с всички последствия от това. Въз основа на получените резултати е разработена нова формула за протичане на взривната химична реакция на промишлените експлозиви, която по – пълно отразява взривния процес и продуктите получавани при взривното разлагане. Новата формула на взривната реакция ще намери приложение при създаване и оценяване на нови съвременни експлозиви за граждански цели.

TITLE NEW CHARACTER OF THE FORMULA FOR RUNNING OF THE BLASTING CHEMICAL REACTION OF INDUSTRIAL EXPLOSIVES

Gergana Kamburova

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700, minenergo yahoo.com

ABSTRACT. Based on the former understandings of the formula for running of blasting chemical reaction of industrial explosives cited in the Bulgarian and the foreign science literature it is asserting that the most complete reaction and the formation of high oxides H_2O and CO_2 are made at zero oxygen balance of the explosive mixture. It is considered that in this case the lowest quantity of toxic gases is formed.

Originating from the carried examinations the running of chemical reaction of contemporary industrial explosives according to the new requirements of the EC and the world tendencies it was specified that apart the examined gases a considerable group of hydrocarbons C_xH_y are releases. Thus the oxygen balanced explosives become unbalanced, i.e. with releases oxygen surplus, whereupon they become with positive oxygen balance with all its sequels.

Originating from the received results a new formula was developed for the implementation of the blasting chemical reaction of industrial explosives, which reflects more complete the detonation process and the products received from the blasting scanning. The new formula of the blasting reaction will find an application for the creation and the evaluation of new contemporary explosives for civil use.

Въведение

Енергията получавана при взривната химична реакция е най евтината енергия, която човечеството използва за своята дейност. Понастоящем не можем да си представим ефективното изграждане на големи строителни обекти без използване енергията на взрива. Същото се отнася и до големите и малки открити рудници и кариери, подземните рудници за добив на руда, въглища инертни материали за строителството и др. Не можем да се представим разчистване на терени в промишлени обекти и градски условия в т.ч. високи комини, производствени сгради и халета, сгради и съоръжения в населени места и др. без използване на взривното им разрушаване. Тенденцията за бъдещото развитие във всички тези области и сфери е да се разширява още повече използването на различните видове взривни работи чрез съвременните взривни вещества и средства за взривяване.

Наред с тези положителни тенденции и перспективи стои много остро въпросът за рязко намаляване и снижаване до

минимум вредните влияния върху човека и околната среда при извършване на взривните работи. Тези вредни влияния са преди всичко сеизмичното действие на взрива, разлета на късове, ударна въздушна вълна получавана при промишлените взривове и може би на първо място отделящите се вредни газопрахови емисии при извършване на взривните работи. Сеизмичното действие на взрива, разлета на късове и ударната въздушна вълна могат и напоследък успешно се регулират с внедряване на различни технологии на промишлени взривни работи, при което тяхното отрицателно въздействие се свежда до минимум. Трябва определено да се каже, че тези процеси са овладяни и са под контрол на водещите в тази област специалисти и е въпрос преди всичко на дисциплина, опит и знания на ръководителите и изпълнителите на взривните работи, за да не се допускат поражения върху околната среда, сгради и съоръжения.

Не така стои въпросът обаче, за отделящите се вредни газопрахови емисии при извършване на всички видове взривни работи, както в откритите и подземни рудници и

кариери, така и в строителството и специалните взривни работи. Този въпрос е бил предмет на изучаване още от началото на прилагане на взривните работи в различни сфери на стопанския живот без да отслабва вниманието и до ден днешен. Не може обаче да се каже, че изучаването на този проблем и мерките предприети за намаляване на газопреховите емисии са довели до задоволително решаване на този проблем. Решаването на проблема се усложнява и от увеличената мащабност при извършването на взривни работи. В големите открити рудници и кариери и в големи строителни обекти е постоянна практика да се взривяват наведнаж 50 – 100 тона и повече заряди от взривни вещества. Има случаи на взривяване наведнаж и до 200 – 300 тона ВВ. При тези мащабни взривни работи в масива и околното пространство се отделят значителни количества вредни газопрехови емисии. Така например при взривяването на 100 тона ВВ наведнаж и при отделяне до 150 литра токсични газове на килограм ВВ, общото количество на отделените се токсични газове (димове) ще бъдат около 15 млн.литра. Тези газове силно замърсяват околната близка и по далечна среда и селища и променят значително параметрите на въздуха. Проблемът се усложнява и с наличието и прилагането на различни методи, устройства и апаратура за измерване на отделящите се токсични продукти на взрива. Въпросът се усложни още повече и с появата и на грубодисперсни експлозиви, например като АНФО, грубодисперсни амонити, емулсионни ВВ и др., при които протичането на взривната химична реакция при един и същи състав на взривното вещество се различава значително.

Напоследък с развитието на приборостроенето се създадоха нови апарати и уреди за контрол на димните газове, които позволяват по – бързо и по – точно да се определят различните продукти от взрива. Всичко това налага въпросът за отделящите се токсични продукти при взривното химично превръщане да бъде разгледан детайлно, като се приложат нови подходи, устройства и апаратури и като се намерят решения за рязко намаляване на вредното влияние на токсичните продукти върху жизнената среда на човека. Решаването на този кардинален въпрос предполага изследването и оценяването на различните фактори водещи до по – голямото или по – малкото отделяне на вредните продукти от взрива. Основните фактори, които влияят върху отделянето на токсични газови емисии при взривната химична реакция са: съдържанието на кислород в чистите химични съединения и взривни смеси (кислороден баланс), физико химичните свойства на взривните вещества, якостта, съставът и строежът на взривяваните скали и материали, влиянието на опаковката на взривните вещества, влиянието на параметрите и технологията на взривните работи и др.

В настоящата работа се разглежда един от основните фактори влияещ върху отделянето на газовите емисии при взрива, а именно съставът на експлозивите и съдържанието на кислород в тях.

1.Токсични газове в продуктите на взривната химична реакция

При взривната химична реакция и наличието на достатъчен кислород във взривното вещество, следва да се образуват, висши оксиди – въглероден диоксид и водна пара. Освен това следва да се отделя и свободен азот. Въпреки това на практика винаги една част от въглерода се окислява до въглероден монооксид (СО), а една част от азота се свързва с част от кислорода и се образуват различни азотни оксиди – азотен монооксид, азотен диоксид и др. Във взривната техника и технология е прието тези съединения на азота да се наричат азотни или нитрозни оксиди и да се бележат сумарно като NO_x . При съдържание във взривното вещество или във взривяваната скала и на сяра (S) могат да се образуват и токсичните газове серен диоксид (SO_2) и сероводород (H_2S).Количествата на газообразните продукти отделящи се от взривното химично превръщане от един килограм ВВ са от 600 до 1000 литра, като токсичните газове са от 100 до 300 и повече литра.

В България , както и в редица Източноевропейски страни, Русия и в някои азиатски страни в нормативните документи, стандарти и правилници токсичните газове се посочват в т.н. Условен СО. При Условния СО токсичността на азотните оксиди NO и NO_2 се приравнява към токсичността на въглеродния монооксид, чрез умножаване на тяхното количество с коефициент 6,5. Нормите цитирани в Правилника по безопасността на труда при взривните работи в България и токсичните газове залегнали в нормативните документи на различните марки взривни вещества са дадени в Условен СО, без да се цитират количествата на различните токсични газове отделящите се при взривното химично превръщане. В редица други, предимно страни от Западна Европа, САЩ, Канада и др. в нормативните документи се определят и цитират по отделно количествата на въглеродния монооксид и азотните оксиди. В новия стандарт на Европейския съюз EN 13631 – 16 „Експлозиви за граждански цели – част 16 Установяване и измерване на токсичните газове” се изисква определянето и цитирането на всички продукти от взрива по отделно, без да се въвежда понятието Условен СО.

2. Досегашни разбирания за протичане на взривната химична реакция

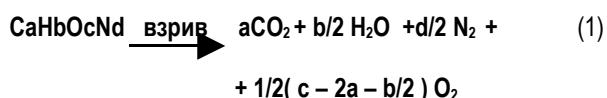
От извършените проучвания се установи, че преобладаващото становище на специалистите до сега е, че при наличие на достатъчен кислород при взривните вещества (нулев или положителен кислороден баланс) следва да се образуват висшите оксиди – въглероден диоксид и водни пари. От направените експериментални определения на отделящите се токсични газове, както в чужбина, така и у нас се установи следното: (Дубнов и др. 1988, Лазаров 1988)

а) При взривяване на всички промишлени взривни вещества се образуват винаги определени количества токсични газове, както при нулевия така и при отрицателния и положителния кислороден баланс на взривните смеси. При достатъчен кислород в състава се получават, както висши оксиди така и въглероден монооксид. В процеса на детонацията част от азота, който би следвало да се отдели в свободно състояние се свързва с кислород от взривната смес независимо от кислородния баланс. Общозвестен е фактът, че колкото кислородният баланс става по положителен, т.е. има наличие на свободен кислород, толкова количеството на азотните оксиди става по голямо. Обратната тенденция се отбелязва при отделянето на въглероден монооксид. Колкото кислородният баланс става по отрицателен, т.е. кислородът става по недостатъчен за образуване на висши оксиди, толкова количеството на отделящия се въглероден монооксид се увеличава.

б) Преобладаващото становище на изследователите е, че при работа с балансирани взривни вещества, т.е. кислородният баланс е около нулата, се отделят сумарно най малко токсични газове. Това се отнася както за аритметичната сума на въглеродния монооксид и азотните оксиди, така и за преизчисления Условен въглероден монооксид. Трябва да се отбележи, че в ПБТВР действащ в нашата страна се препоръчва промишлените взривни работи да се извършват с балансирани взривни вещества.

Съгласно всички цитирани автори, експериментално определеният състав на продуктите на взрива, в много случаи и особено за взривни вещества с отрицателен КБ, не съвпадат с разчетните величини, даже и с тези определени по точните термодинамични методи. Това се обяснява с обстоятелството, че на практика продуктите на взрива зависят от много други фактори, като обемът на изпитвателната камера, количеството и вида на пробата от ВВ, материалът и дебелината на обвивката на заряда, диаметърът на заряда, гранулометричният състав и активността на компонентите на взривните смеси, пълнотата на химичното превръщане на взрива и др. Изброените фактори имат термодинамичен и химичен характер.

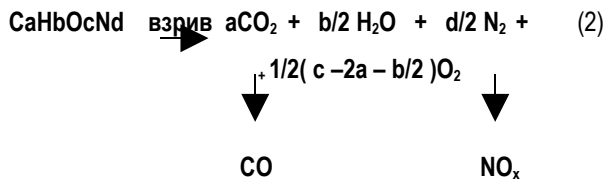
Съгласно възприетата до сега практика, при състав на взривната смес от CaHbOcNd и при нулев кислороден баланс и кислороден коефициент 1 т.е. при съдържание на кислород, толкова колкото е необходимо за пълното окисление на въглерода и водорода и получаването на висши оксиди CO_2 и H_2O , идеализираната взривна химична реакция се представя със следния израз:



където, а, b, с и d са съответно броят на атомите на въглерода, водорода, кислорода и азота.

В случая се счита, че при идеалния взрив при нулев кислороден баланс, целият въглерод изгаря до CO_2 и целият водород изгаря до H_2O .

На практика, при всички видове кислороден баланс в т.ч. и при нулевия се образуват освен висшите оксиди CO_2 и H_2O , така и определено количество CO и NO_x . В този случаи, част от въглерода изгаря не до CO_2 , а до CO , като освободеният от тази реакция кислород се свързва с азота и се получават сумарни азотни оксиди NO_x . Практически досега представяната неидеализирана взривна химична реакция при нулев кислороден баланс е следната:



През последните години, вследствие на значителното нарастване на обема на взривните работи, както и с въвеждането на нови прости промишлени взривни смеси се повиши значително интересът към отделящите се газове емисии, с цел гарантиране на минимално замърсяване на околната среда в частност и за влиянието на кислородния баланс върху отделянето на токсичните газове. Тези изследвания бяха съпътствувани и с бързо развиващите се нови критерии за методите за изследване, обхващащи преди всичко въпросът за доближаване на лабораторно – полигонните изпитвания до реалните условия при използване на промишлените взривни вещества в практиката. Новите изследвания включиха в себе си, освен лабораторно-полигонните изпитвания, така също изпитвания в промишлени условия т.ч. и в големите открити рудници и кариери. Промениха се вижданията и за количеството на пробата, която от 50 - 100 грама и много по-рядко до 600 грама, стана от килограм до 5-6 килограма. Това се отнася особено за новите грубодисперсни експлозиви, предназначени преди всичко за открити взривни работи. Във връзка с гореизложеното, влиянието на кислородния баланс върху отделящите се токсични газове, придоби значително по голяма важност. Масщабни нови изследвания по тези въпроси са направени в САЩ в научния център NIOSH в Питсбърг, както и в някои други страни. Такива изследвания са били направени и в други научни центрове и звена и получените резултати са докладвани и дискутирани на ежегодните научно технически конференции организирани от Интернационалната Асоциация на взривните инженери със седалище в гр. Кливланд, щата Охайо, САЩ (Rowland Y, 2000; Michael S).

3. Нов характер на формулата за протичане на взривната химична реакция

През периода 2002 – 2005 г. в нашата страна са извършени мащабни нови изследвания за отделящите се газове емисии при взривната химична реакция съобразени с изискванията на новия стандарт гrEN 13631 – 16 (Камбурова, 2004; Камбурова 2005).

Резултатите от настоящите нови изследвания, по нова методика, за образуващите се газове емисии при взривната химична реакция са твърде различни от

досегашните класически разбирания. В газовите емисии при взривната химична реакция, при всички видове от изследваните експлозиви, се появява голяма група сумарни въглеводороди C_xH_y . При екстремните условия на взривната химична реакция, голямо налягане до 20MPa и висока температура до 4500°C, вследствие на някои екзотермични процеси част от въглерода и водорода не изгарят до CO_2 и H_2O , а се свързват помежду си.

Ако приемем, че дадена взривна смес е с нулев кислороден баланс, т.е. кислородът е точно толкова колкото е необходим да се окисли целият въглерод до CO_2 и целият водород до H_2O , в случай, че част от въглерода и част от водорода се свържат по между си в сумарни въглеводороди C_xH_y , то остава определено количество свободен кислород O_2 , който при високата температура и налягане се свързва с наличния в сместта азот N_2 , като се образуват в повече сумарни азотни оксиди NO_x .

В този случаи, така наречените балансирани ВВ, дефакто стават дебалансиранни, т.е. с определен излишък на кислород, при което фактически те стават с положителен КБ.

Фактическият положителният КБ на тези взривни смеси е толкова по – голям , колкото е по –голямо количеството на образуващите се сумарни въглеводороди C_xH_y .

В този случаи е съвсем логичен изводът, че за да се осъществи взривното химично превръщане при балансирано съдържание на кислород, е необходимо първоначалният състав на взривната смес да бъде с определен отрицателен кислороден баланс, примерно от порядъка на минус 7 – 9 %.

Този основен извод се потвърждава, както от получените резултати от извършените лабораторно – полигонни изследвания, по методика съгласно новите изисквания на Европейския съюз и новите световни тенденции, така и от извършения промишлен експеримент с експлозива АНФО – Л с нулев и с минус 7 % КБ.

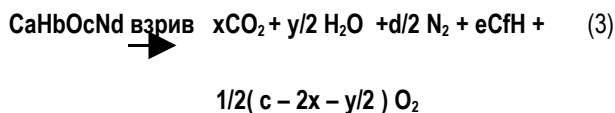
Величината на необходимия отрицателен кислороден баланс, следва да се определя за всеки отделен тип експлозиви, като се определи при кой отрицателен КБ се минимизира отделянето на азотни оксиди, сумарните токсични газове и Условиия СО.

Резултатите от извършените изследвания показват, че количествата на отделящите се сумарни въглеводороди при грубодисперсните тротилосъдържащи, Емулсионните и нафтосъдържащите експлозиви варират от 59 до 177 l/kg ВВ, в сравнение със сухите газообразни продукти от взрива CO_2 , СО и NO_x за същите експлозиви, които са от 120 до 193 l/kg ВВ. При изследваните капсул чувствителни експлозиви, в т. ч. предохранителни и не предохранителни, сумарните въглеводороди са от 84 до 165 l/kg ВВ, срещу сумарните сухи газове CO_2 , СО и NO_x от 45 до 92 l/kg ВВ.

Тези резултати недвусмислено потвърждават, че отделящите се сумарни въглеводороди са значителни, съпоставими са с другите сухи газообразни емисии, отделящи се при взривното химично превръщане и не

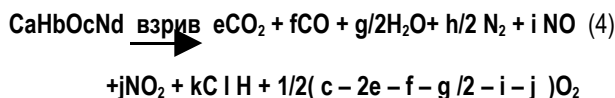
могат да се пренебрегват, както се считаше досега. Наличието на значителни количества сумарни въглеводороди C_xH_y се потвърждава и от извършените промишлени изследвания за определяне качествения състав на взривните газови емисии .

Изхождайки от всички тези резултати, взривната химична реакция има друг характер, различен от досегашните разбирания и може да се представи по следния нов израз:



където $a = x + e$;
 $b = y + f$

или по видоизменения израз с образуване на СО, NO и NO_2 , както следва:



където: $a = e + f + k$
 $b = g + l$
 $d = h + i + j$

За да бъде балансирана взривната смес по тази нова формула на взривната химична реакция, следва да бъде с определена стойност отрицателен КБ. Тази стойност, на минимизиран по токсични газове отрицателен КБ, следва да се определи за всеки вид промишлени експлозиви.

Резултатите от лабораторно - полигонните и промишлени изпитвания показват, че за грубодисперсните тротилосъдържащи експлозиви от вида ГДА и за нафтосъдържащите експлозиви от вида АНФО , този минимизиран кислороден баланс е от порядъка на минус 7 – 9 %.

Установената нова формула за протичане на взривната химична реакция, следва да се има в предвид при проектирането, разработването и производството на нови експлозиви за граждански цели, за да се изпълнят изискванията на Европейската Директива 93/15ЕЕС/15 април 1993 за хармонизиране на изискванията за продажба и контрол на експлозивите за граждански цели.

4. Основни изводи и предложения

От извършените изследвания върху формулата за протичане на взривната химична реакция на промишлените експлозиви могат да се направят следните основни изводи и предложения.

1. През последните години значително нараства обемът на извършваните масови взривни работи в откритите рудници и кариери и в строителни обекти, при които се взривяват наведнаж до 200 – 300 тона ВВ и се отделят от 20 до 40 млн.литра токсични газове. Това налага въпросът за отделящите се токсични продукти при взривното химично превръщане да бъде разгледан детайлно, като се

приложат нови методи, нови изпитвателни съоръжения и апаратури и се намерят решения за рязко намаляване на вредното влияние на токсичните продукти върху жизнената среда на човека.

2. От анализа на извършените изследвания в развитите страни и у нас се установи, че един от най важните определящи фактори за характера на протичане на взривната химична реакция, при еднакви други условия, се явява съставът на взривните смеси, изразен с кислородния баланс. В редица нормативни документи в т.ч. и в действащия ПБТВР е залегнало разбирането, да се работи с балансирани по отношение на кислорода експлозиви (нулев КБ), при който се счита, че се образуват предимно висши оксиди – CO_2 и H_2O и най малко токсични газове.

3. В изпълнение на изискванията на Директивата на Европейския съюз 93/15ЕЕС/15април/93 за хармонизиране на изискванията за продажба и контрол на експлозивите за граждански цели, за постигане на безопасни и здравословни условия на работещите при производството и употреба на експлозивите, е разработен нов Европейски стандарт рг EN 13631 – 16 от 2002г за установяване и измерване на токсичните газове, при който се поставят съвършено нови изисквания за методите на изследване в натиско опорни камери с над 15 m^3 , за количеството на пробата от ВВ от 600 до 4000 – 5000 g и др.

Независимо от Европейския съюз, същото се извършва и в САЩ, където от NIOSH са предприети мащабни изследвания за вредните емисии отделящи се от най употребяваните грубодисперсни, емулсионни и нафтосъдържащи експлозиви прилагани в големите открити рудници, кариери и обекти.

4. При извършване на новите изследвания, по новата методика, се възприе идеята, че при взривната химична реакция, при високата температура и налягане, вследствие на екзотермични реакции, могат да се образуват значителни количества сумарни въгледороди, което неименуемо изменя съществено характера на формулата за протичане на взривната химична реакция. Въз основа на това се възприе да се изследват освен газовите емисии CO_2 , CO , NO_2 и NO съгласно изискванията на новия Европейски стандарт, а така също и наличието на сумарни въгледороди C_xH_y .

Препоръчана за публикуване от катедра "Открито разработване на полезни изкопаеми и взривни работи", МТФ

5. На базата на получените от комплексните изследвания резултати е разработена нова формула за протичане на взривната химична реакция, при която се отбелязва, че част от въглерода и част от водорода се свързват по между си, при което остава свободен кислород. Това води, при взривни смеси с нулев или около нулата КБ до образуването на по големи количества азотни оксиди.

6. На базата на получените резултати, за да се намери най приемливия, от гледна точка на минимизиране на отделящите се токсични газови емисии, характер за протичане на взривната химична реакция, трябва да се извършат конкретни изследвания с промяна на кислородния баланс на допуснатите до употреба експлозиви. За грубодисперсните тротилосъдържащи експлозиви, емулсионни и нафтосъдържащи експлозиви, минимизиране на отделящите се токсични газови емисии се получава при минус 7 до 9 – 10 % КБ.

Литература

- Дубнов Л.В., Бухаревич Н. С., Романов А. И. Промышленные взрывчатых вещества, М Недра 1988.
- Камбурова Г. Нови методи за определяне на токсични газове отделящи се при взривната химична реакция, сп.Експлозив-СВИБ, бр. 1, С. 2004.
- Правилник по безопасността на труда при взривните работи – С Техника, 1997.
- ргEN 13631 – 16 „Експлозиви за граждански цели – част 16 Установяване и измерване на токсичните газове.
- Лазаров Сл.Б. Взривни работи – С.Техника 1988.
- Kamburova G. New researches on the toxic gases emitted during blasting from chemical reactions according to the new requirements of the European Community, European Federation of Explosives Engineers, World Conference on Explosives and blasting Brighton U.K.2005.
- Michael S. Rowland I, Mainero R.and Zlochover I Chemical and Physical factors that influence NO productions during blasting – exploratory study Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, International Society of Explosives Engineers.
- Rowland Y.H., Mainiero R.Y. Factors affecting ANFO fumes Production In. Proceedings of the 26th Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, Anaheim, CA: International Society of Explosives Engineers P.P 163 – 174 – 2000.