



МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. ИВАН РИЛСКИ”
МИННОТЕХНОЛОГИЧЕН ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА „ПОДЗЕМНО СТРОИТЕЛСТВО”

проф. д-р инж. Валери Емилов Митков

РАЗРАБОТВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЕКОЛОГИЧНИ
ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИ МАТЕРИАЛИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд за придобиване на научна степен „Доктор на науките”,
Професионално направление 5.8. Проучване, добив и обработка на полезните
изкопаеми

Научна специалност: Техника и технология на взривните работи”

София
2017

Дисертационният труд „Разработване и изследване на екологични високоенергетични материали“ се състои от въведение, обзор и анализ на състоянието на производство на високоенергетични материали, шест части със съответните изводи и приложения, обобщени изводи, заключение и библиография.

Общият обем на дисертационния труд е 261 страници.

В основния авторски текст се съдържат 105 фигури и 58 таблици.

Дисертационният труд обхваща 4 приложения с общ обем 25 страници.

Библиографията съдържа 237 заглавия (189 на кирилица, 48 литературни източници на латиница).

Списъкът на авторските публикации по дисертационния труд включва 13 заглавия.

Изследванията по дисертационния труд са извършени в Минпроект ЕАД, Видекс АД- с. Горни Лом, Технологически факултет на МГУ- гр. Москва, Русия. Същите са финансирани по Процедура за предоставяне на безвъзмездна финансова помощ от Министерство на икономиката, съвместно с МГУ Инженеринг ЕООД към МГУ „Св. Иван Рилски“.

Авторът на дисертационния труд проф. д-р инж. Валери Емилов Митков е професор в катедра „Подземно строителство“, Миннотехнологичен факултет, Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“.

Фигурите и таблиците в текста на автореферата следват оригиналната номерация от текста на дисертацията.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен катедрен съвет на катедра „Подземно строителство“, Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“ – София.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на открито заседание пред научно жури, назначено от Ректора на МГУ „Св. Иван Рилски“ на 09.05.2017 г. от 14.00 часа в зала 235, Миннотехнологичен факултет, МГУ „Св. Иван Рилски“, гр. София на заседание на научното жури в състав:

Вътрешни членове за МГУ „Св. Иван Рилски“:

1. проф. д-р инж. Любен Иванов Тотев
2. проф. д-р инж. Димитър Стоянов Анастасов
3. доц. д-р инж. Павел Евстатиев Павлов

Външни членове за МГУ „Св.Иван Рилски“:

1. проф. дн инж. Боян Миланов Петков - МО
2. проф. дн инж. Георги Василев Бахчеванов- ВА
3. проф. д-р инж. Петър Георгиев Даскалов- НТС МДГМ
4. проф. д-р инж. Славчо Борисов Лазаров- експерт

Резервни членове:

1. доц. д-р инж. Христо Любомиров Стоев- вътрешен
2. проф. д-р инж. Иван Петров Иванов- външен

Материалите във връзка с предстоящата защита са на разположение на заинтересованите лица в сектор „Следдипломна квалификация“.

Автор: проф. д-р инж. Валери Емилов Митков

Заглавие: Разработване и изследване на екологични високоенергетични материали

Печат: Издателска къща „Св. Иван Рилски“ МГУ-НИС

ВЪВЕДЕНИЕ

Цялото многообразие от взривни вещества и състави на тяхна основа представлява необикновено широкия ред на енергетичните материали (ЕМ). В последно време термина ЕМ най-пълно описва тяхното същество, изразяващо се в определено поведение на последните по отношение към различни въздействия и своеобразието на ответните реакции, характерни само за ЕМ. В родната литература най-широко се използват термините взривни вещества (ВВ), взривни материали (ВМ) и по-рядко - експлозиви. ЕМ са химически съединения, намиращи се при нормални условия в едно от известните агрегатни състояния: твърдо, течно или газообразно.

В този смисъл, а също в съвкупността на своите физически, топло-физически, механически, електрически свойства ЕМ качествено не се различават от другите инертни материали и в много случаи могат да изпълняват ролята на конструкционни материали, проявявайки „механическо поведение”. Но термина ЕМ съдържа изключителен смисъл: ЕМ притежават запас от потенциална химическа енергия, която може да бъде освободена, а след това и реализирана само в определени условия. Същността на тези условия представлява целенаправеното калибровано въздействие върху ЕМ, осигуряващо необходимия режим на отделяне на енергия. За ЕМ режима на отделяне на енергия определя енергетическото поведение на системата, което се съпровожда задължително от механическо поведение, и най-вече от изменение на агрегатното състояние на системата. Характерно за изменението на агрегатното състояние на системата, е че веществото от твърдо, течно или газообразно състояние преминава задължително в газообразно състояние. В много от случаите не се изключва присъствието на кондензирана фаза, парообразни и дори твърди съставки. Газообразните вещества, в зависимост от режима на отделяне на енергия и динамиката на фазовото превръщане се наричат продукти на горене (ПГ), продукти на детонация (ПД) или продукти на взрива (ПВ), когато не е определен точно режима на взривно превръщане (ВП). В най-общия случай ПВ, поради относително високата енергоемкост на ЕМ и съответната плътност на отделяне на енергия (до $17 \cdot 10^3 \text{ kJ/m}^3$), а при много случаи безпрецедентно висока мощност на енерго отделяне (10^{14} W/m^2 фронт), притежават запас от вътрешна и кинетическа енергия, която в следствие, а в много случаи и в процеса на отделяне на енергия се изразходва за извършване на работа. Преминаването от изходно състояние в крайно е сложен процес, който е многостепенен по отношение на метастабилните състояния, през които преминава системата.

Най-често използваните ЕМ за промишленни взривни работи са тези съдържащи в своя състав амониева селитра и дизелово гориво – АНФО. Простата технология на производство и ниската стойност на суровините, използвани за тяхното производство са ги направили незаменими при работа в сухи сондажи и взривни дупки, при скали с ниска и средна твърдост. Но освен своите предимства те също така имат и своите недостатъци.

Недостатък на АНФО смесите е невисоката детонационна способност, а в много случаи и ниската физическа стабилност на заряда, свързана със задържащата способност на горимата фаза от гранулите на амониев нитрат (АН) и изнасянето на дизеловото гориво (ДГ) от въздушния поток при пневматично зареждане на взривните дупки.

Използването на такива смеси за открити взривни работи води до миграция на ДГ от повърхността на гранулите на АН към дъното на сондажа, което води до намаляване съдържанието на горивото в горната част на сондажа и неговото преобогатяване в долната част. И едното и другото води до намаляване енергията на взрива, повишаване съдържанието на вредни газове и като цяло до влошаване качеството на взривните работи.

Друг проблем при АНФО смесите е наелектризиране на частиците на селитрата и горивото във въздушния поток при пневматично зареждане на взривните дупки и сондажите. Електризирането е предизвикано от диелектрическите свойства на селитрата и горивото.

Съсредоточаването на заряди от статично електричество на повърхността на взривния материал може да доведе до аварийна ситуация. Откъсването и изнасянето на горимата фаза от въздушния поток при пневматично зареждане протича поради невисоката адхезия на ДГ към повърхността на гранулите на АН.

С разработването на настоящия научно-приложен изследователски труд се цели създаването на нов, екологично чист ЕМ, който да бъде внедрен в производство и употреба при добива на рудни и инертни материали, в строителството и промишлеността. Концепцията по създаването му се основава на получаването на микроемулсия, която прониква в порите на техническия амониев нитрат и се задържа в тях, а това позволява замяна на използваната вносна порьозна амониева селитра (ПАС) с произвежданата у нас селскостопанска амониева селитра (САС), с което се повишава значително конкурентността на продукта, като се намалява неговата себестойност, която цел е успешно постигната.

Тази основна цел се постигна чрез решаване на следните основни задачи:

1. Изследване и избор на най- подходящия горивен състав;
2. Разработване на надеждна, безопасна и ефективна технология за получаване на микроемулсия;

3. Конструирание, експериментирание и изработване на необходимите съоръжения;
4. Разработване на най- подходящ състав на ЕМ, който да отговаря на следните основни изисквания:
- Да се произвежда по технология, която позволява значително намаляване на производствените разходи, а следователно и неговата себестойност - достъпна и сравнително евтина суровинна база;
 - Химическият състав на енергетичния материал да е така подбран, че да осигурява висока скорост на детонация и работоспособност на експлозива, което позволява да бъдат намалени разходите за пробивни работи;
 - Да позволява да бъде зареждан механизирано, без да се наелектризира, което води до повишаване на безопасността и намаляване стойността на ВР;
 - Да има критичен диаметър $< 60 \text{ mm}$ и стабилен диаметър $< 120 \text{ mm}$;
 - Да е с висока скорост на детонация – над 3200 m/s , която ще гарантира отлични практически резултати при неговата употреба;
 - Да е слабо чувствително взривно вещество с ниска чувствителност към механически и топлинни въздействия и следователно висока степен на безопасност при работа;
 - Екологично чисто и безотказно производство, възможност за пълна механизация при зареждане на сондажите и ниска газова вредност (до 70 l/kg);
 - Да може да бъде използвано при различни климатични условия – в широк температурен интервал;
 - Да има приемлив срок за съхранение;
 - Да не замърсява околната среда при производство и употреба.

ГЛАВА ПЪРВА

СЪСТОЯНИЕ НА ПРОИЗВОДСТВОТО НА ЕНЕРГЕТИЧНИ МАТЕРИАЛИ

Като правило за производството на най-често използваните взривни вещества за промишлени взривни работи- АНФО, се използва гранулирана ПАС. Основната технологична характеристика на ПАС е нейната поглъщаща способност към ДГ. Съгласно известните пропорции този показател трябва да бъде над 5.5% и зависи от порестостта на гранулите. Важна е ролята и на насипната плътност, статическата здравина на гранулите, течливостта и т.н., които са определящи за качеството на получавания АНФО. Производството на ПАС е организирано в много страни по света, но навсякъде стойността и е 1.5-1.8 пъти по-висока от тази на амониевата селитра предназначена за селскостопански нужди.

Недостатък на АНФО смесите произведени с обикновена АС е невисоката детонационна способност, а в много случаи и ниската физическа стабилност на заряда, свързана със задържащата способност на горимата фаза от гранулите на АС.

1.1. ОБОРУДВАНЕ ЗА ЕМУЛГАЦИЯ

Промисленото приготвяне на емулсии изисква не само да бъдат правилно подбрани използваните емулгатори, но и да бъде направено разумно устройство на емулгационното оборудване, което да осигурява постигане на добър ефект на емулгация и диспергиране. Поради това експлоатационните качества на емулгационното оборудване са изключително важни.

Явно е, че ако механичното действие оказва въздействие върху разтвор, който не е хомогенен, разпределението по размера на частиците ще бъде по-широко, което влияе негативно върху устойчивостта на емулсиите. По този начин основно изискване към емулгационното оборудване е това да се получава еднородно и адекватно механично действие, с което да се влияе върху емулгируемия разтвор.

Нещо повече, механичното диспергиране се разглежда като съвкупен ефект от чистото разбъркване и високоскоростното раздвижване. Първото явление почти изцяло се проявява в емулсионните системи при състоянието на почти спонтанна емулгация, а последното (усилието за раздвижване) присъства почти във всички емулсионни системи. Разбъркването е за предпочитане в случаите на емулсионни

системи с нисък вискозитет. Но въздействието на силите на раздвижване е много важно при емулсии с голям вискозитет за получаването на еднородна и много фино раздробена дисперсна фаза.

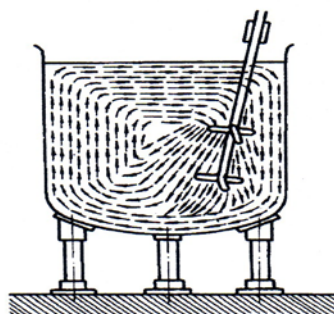
Ясно е, че процесът на емулгация може да бъде проведен ефективно само ако скоростта на диспергирането превишава скоростта на коалесценцията. Следователно трябва внимателно да бъде определена скоростта на разбъркването.

Когато за разбъркването се използва емулгационно оборудване, действието разбъркване трябва да се извършва под повърхността на разтвора, а не на неговата повърхност за да се изключи попадането на въздушни мехурчета в разтвора.

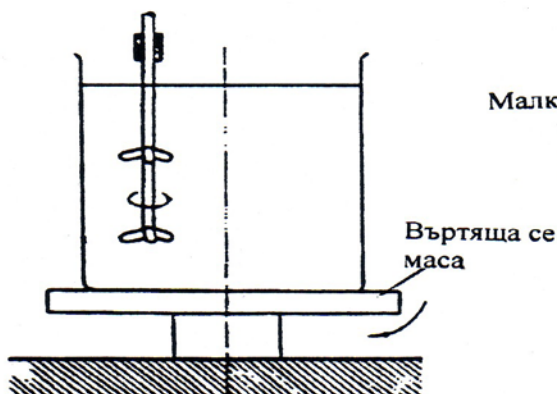
В практиката за приготвяне на емулсии се използват четири основни типа емулгационно оборудване: прости бъркалки, хомогенизатори, колоидни мелници и ултразвукови устройства.

Простите бъркалки могат да бъдат от различни типове, техния диапазон варира от прости осеви витлови бъркалки с голяма мощност, разположени в бака или цилиндър (барабан), до големи автономни установки с витлови или лопаткови системи, стъргалки, комбинирани лопатки, статори и ротори, ризи за подгряване и др. Като цяло те могат да бъдат подразделени на витлови, турбинни, лопаткови, стъргалкови и от сложен тип.

За разбъркването на разтвори с нисък вискозитет и добра способност към емулгация е достатъчно да се използва осева бъркалка с къси въртящи се лопатки, както е показано на фиг. 1.1. Но такава проста бъркалка не може да осигури хомогенността на разтвора и пълното разбъркване на разтвори с голям вискозитет. В този случай се препоръчва осева бъркалка с ексцентрично разположени въртящи се лопатки показана на фиг. 1.2. За по-интензивен процес на емулгация и разбъркване е за предпочитане многоосева бъркалка показана на фиг. 1.3. Такъв род бъркалка има две и повече разбъркващи устройства -централен и ексцентричен вал. Централният вал се върти по-плавно, докато ексцентричният е оборудван с бързо въртящи се лопатки и се върти около централния вал. Обединявайки тези две действия, многоосевата бъркалка осигурява както диспергирането, така и силното раздвижване и създава отличен емулсификационен и диспергиращ ефект [7].

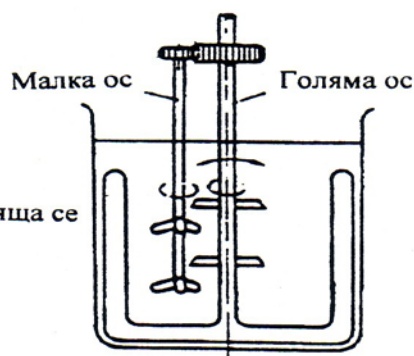


Фиг. 1.1. Модел на бъркалка с въртящи се лопатки за разтвори с нисък вискозитет.



Фиг. 1.2. Модел на бъркалка с

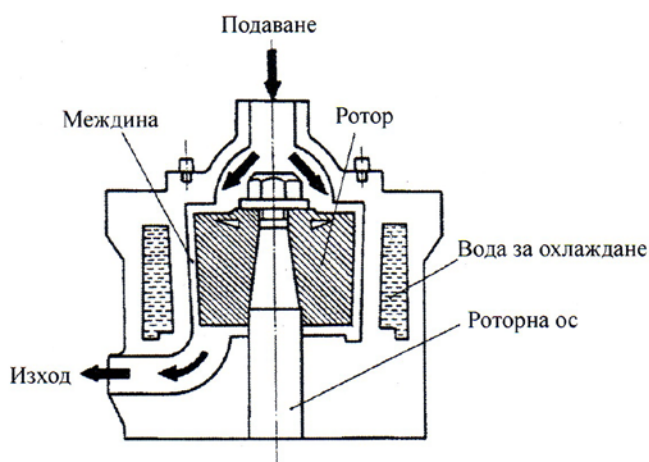
ексцентрично разположени въртящи се лопатки



Фиг. 1.3. Модел на многоосева (по

отношение на оста на резервоара) бъркалка

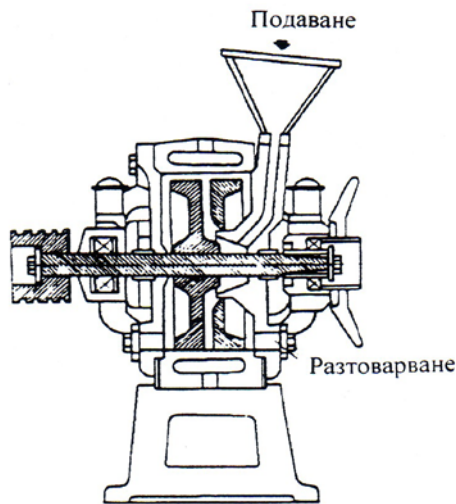
Стандартната колоидна мелница се състои най-общо от статор и ротор. Между тях има неголяма регулируема междина, минималния размер на която е равна на 0,02 mm. По време на работата течностите (обикновено два вида), които трябва да бъдат смесени, преминават през междината и дисперсионната фаза ситно се раздробява под действието на центробежните и движещите сили, които възникват в резултат от високата скорост на въртене.



Фиг. 1.4 Надлъжен разрез на вертикалната колоидна мелница

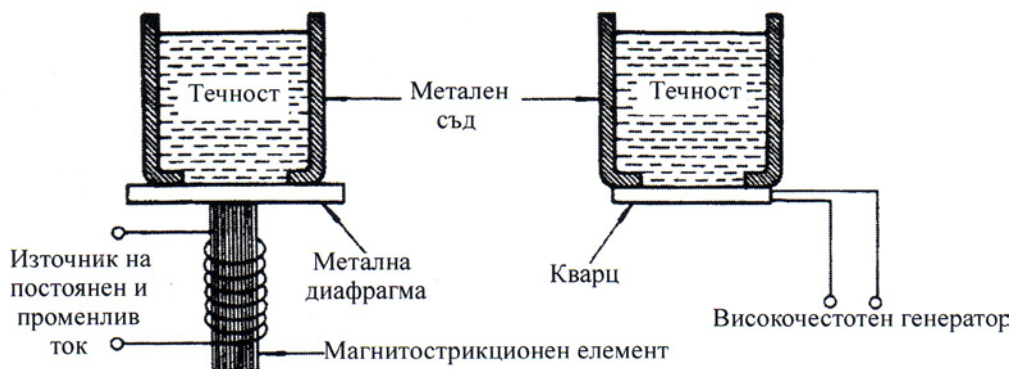
Този тип устройства се използва при непрекъснатата емулгация. На фиг. 1.4 е дадена схемата на работа на вертикална колоидна мелница.

Хомогенизаторът е устройство, в което диспергирането, емулгацията и хомогенизацията се осъществяват посредством подаването на сместа подлежаща на емулгиране през малка фунийка под голямо налягане. Те се използват като правило за обработването на подготвени емулсии, т. е. такива, които са преминали етап на обработка, при който се използват бъркалки и колоидни мелници за да се направят капките на дисперсната фаза по-еднородни.

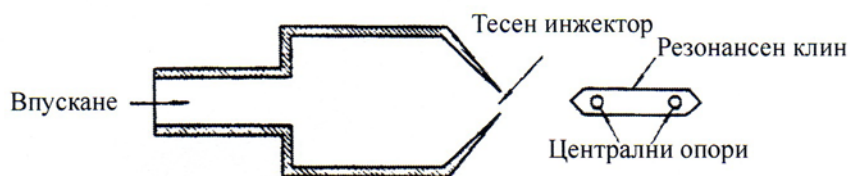


Фиг. 1.5. Общ вид на хомогенизатор

Пиезоелектричните и магнитострикционните емулгатори са представени схематично на фиг. 1.6. Магнитострикционните и пиезоелектричните преобразуватели, въпреки че се използват в практиката, имат недостатъци - те трудно предават ултразвуковата енергия на течната среда. Прекрасното решение на този проблем е изобретяването на така наречената "течна свирка" на Полман, която е представена схематично на фиг. 1.7. Струя от течността със сила се прокаква през фуния (отверстие) и попада върху лопатка, като по този начин я заставя да вибрира със собствената ѝ резонансна честота. При тази вибрация струята от течността е принудена да се движи последователно нагоре и надолу, и ако честотата е достатъчно висока (това зависи изключително от размерите и физическите характеристики на лопатката), се създава мощно трептене в течността. Тези трептения се проявяват като най-силни в непосредствена близост до лопатката, където именно се извършва процеса на емулгация.



Фиг. 1.6. Схематично изображение на съда (котел, резервоар) за пиезоелектричен и магнитострикционен ултразвуков емулгатор



Фиг. 1.7. Схема на "свирката" на Полман

Централните опори на лопатката се отделят на разстояние равно на половината от дължината на вълната на вибрационната система.

1.2. ПРОИЗВОДСВЕНО ОБОРУДВАНЕ ЗА ГРУБОДИСПЕРСНИ ЕМ

Производството на енергетични материали е крайно взриво- и пожароопасно и изисква особени условия за осигуряване безопасността на персонала, опазване на оборудването и зданията.

Първото и основно изискване: оборудването трябва или да бъде снабдено с автоматични средства за взриво- и пожарозащита, които органично се вписват в конструкцията на апарата без значително да я усложнява, или е конструирано така, че в него да са изключени (или сведени до минимум) всички случаи за възникване на запалване и взрив. *Второ*: следва да се избере максимално безопасен технологичен процес, в който преработваните материали, колкото е възможно по-рядко да се намират във взривоопасно състояние. Тогава и оборудването може да бъде просто.

Съвременният технологичен комплекс за производство на специална химия (в това число и енергетични материали за граждански цели) се състои от две части: апарати и системи за управление. Затова въпроса за безопасността трябва да се разглежда комплексно в два аспекта –повишаване на безопасността чрез усъвършенстване конструкцията на апаратите и техническите параметри на тяхната работа, а също усъвършенстване системите за контрол и управление.

Пожаро- и взривобезопасност на производството се осигурява чрез следните общи технически мероприятия:

1. Избор на такъв технологичен процес, при който е изключено възникването на режими, водещи до запалване или взрив на материалите и по възможност автоматично регулиране на основните технологични параметри.
2. Разработка на такова оборудване и отделни негови връзки, в които е изключено запалване или взрив на материалите в тях.
3. Осигуряване локализация или потушаване огнището на възникнал пожар или взрив с помощта на бързо действащи автоматически средства.

4. Използване на нови конструкционни материали, осигуряващи пожаро- и взривозащита на технологичното оборудване.

Знаейки взривните свойства на междинните и крайни взривни композиции, могат да бъдат избрани оптималните по безопасност технологични режими (параметри) на използваните процеси и апарати. Всички технологични параметри (например температура, налягане и др.) при процесите на производство на ЕГЦ трябва да съответстват на нормите за взривобезопасност. Към оборудването се предявяват следните основни изисквания:

- експлоатационният срок на апарата не трябва да превишава продължителността на технологическата експлоатация;
- нивото на статистическите и динамични механични въздействия не трябва да превишава критическото, при което се запалва преработваният материал;
- едновременното зареждане на апарат, при който вероятността от взрив е най-голяма, защитата трябва да осигурява локализация на взрива в защитеното помещение;
- с цел недопускане на взрив или намаляване на неговия ефект апаратите, съдовете, транспортните системи трябва да имат статистично и динамично отслабване в елементите на конструкцията, с цел по възможност да не се допусне преминаването на горенето във взрив (детонация);
- фазата на производство и оборудване, съединено в непрекъснат технологичен поток трябва да бъдат надеждно отделени от местата с концентрация на енергетичен материал. Това може да се постигне както чрез дискретност на производството, така и чрез аварийно отваряне или отсичане на масопотоците.

Обезателно условие при проектирането на оборудването е осигуряване на неговата достатъчна здравина. Оборудването за производство на енергетични материали може едновременно да бъде подложено на различни механически, топлинни и химически въздействия.

За безопасна експлоатация на оборудването важно значение има механичната здравина на използваните материали. Разчета им се прави така, че да не се допусне при работа на оборудването възникването на остатъчни деформации, предизвикващи натоварване.

С цел избягване на запалване на преработения материал в оборудването трябва да се предвиди:

- наличие на гарантирани разстояния между работните органи (смесители, шнекове и др.) и корпуса, в който те се намират;
- наличие на устройства, предпазващи апарата от попадение в него на странични предмети;
- отсъствие в апаратите на мъртви зони, където може неконтролирано дълго да се задържа експлозива;

- отсъствие на възможност за образуване на тапи, например в шнековите преси.

Някои вещества, използвани в състава на енергетичните материали притежават повишена корозионна активност (например разтворите на окислителите).; при това важно значение има изборът на конструкционни материали. Често за оборудването, използвано за производство на енергетични материали се използва неръждаема стомана с различни марки.

Херметизацията на оборудването се явява едно от най-важните условия за предотвратяване на пожари и взривове.

При конструиране на оборудване за работа с енергетични материали е необходимо също да се следи за това в апаратите, тръбопроводите и арматурата да не се образуват места, където при спиране на оборудването за ремонт могат да се окажат остатъци от енергетичния материал или негови компоненти.

За правилното определяне на методите за борба с несанкционирания взрив е важно да се знаят основните причини, водещи до възникване на взрив в оборудването и определящи характера на неговото развитие. Тези данни могат да бъдат получени от анализа на причините за аварията в различни производства на взривни материали и изучаване на най-потенциално опасните възли на оборудването, където са възможни огнища на запалване.

В таблица 1.1 са представени етапите на развитие на взрива и необходимите условия за възникване на даден етап [12].

Таблица 1.1

Развитие на аварията в апаратите

Стадии на развитие на взрива	Необходими условия за развитие на стадия
Възникване на огнище на запалване	Удар, триене, топлинен нагрев, разряд на статично електричество и други източници на енергия
Горене	Осигуряване на критични стойности на параметрите (налягане, скорост на горене, специфична топлина на горене в зоната на началното огнище)
Преминаване във взрив или детонация	Образуване на ударна вълна или вълни на притискане (скорост на изменението на налягането във времето, градиент на налягане)
Детонация	Ударна вълна с параметри на интензивност и екстензивност над критичните стойности. Диаметърът на заряда е над критичния.

Вероятността за запалване и развитие на взрив при конструиране на оборудването за производство на граждански енергетични материали може да бъде намалена чрез:

- недопускане на местни и общи прегрявания на материалите в апарата, възникване на явлението „топлинен взрив”, т.е. самоукротяване на химическите реакции в локални работни зони, а също места със застойни зони на продукта;
- недопускане появяването по време на работа или почистване на апарата на силови въздействия върху енергетичния материал, като удар, прекомерно триене, а също случайно изменение на необходимите размери на разстоянията между съседни възли и детайли, например между шнека и втулката.
- осигуряване на пълна херметизация на всички съединения (фланци и др.) и недопускане появяването между тях на хлабини, в които могат да проникнат енергетични материали (например, при изместване на детайли, захващащи болтове и др.), с цел недопускане попадането на енергетичен материал в съединенията с резба, хамутни, хидропритискащи, осигуряващи възможност за дистанционно разглобяване;
- материалът за салниците и смазките не трябва да образуват взривоопасни смеси и да не взаимодействат с преработвания енергетичен материал;
- недопускане попадането на странични предмети. Желателно е салниците и лагерите да са изнесени извън работната зона, в която се намира енергетичният материал.

При конструиране на отделните възли на взривоопасните апарати трябва да се използват проверени способности за предотвратяване на огнища на запалване.

Всеки апарат, използван за работа с енергетични материали, по възможност трябва да има вградени средства, осигуряващи протичане на процеса и неговия контрол в автоматичен режим. В конструкцията на апарата трябва да се предвидят като задължителни елементи, места за монтаж на датчици за налягане, температура и др. Желателно е използването на управляеми двигатели (хидравлични и електрически), позволяващи плавното регулиране на въртенето на валовете, бъркалките и винтовете от пулта за управление.

Причина за голяма част от аварияте (запалване и взрив) в апаратите и другото оборудване за приготвяне и преработка на енергетични материали за граждански цели (ЕГЦ) е статичното електричество. Затова всяко технологично устройство, предназначено за работа с енергетични материали трябва да бъде напълно защитено от възможността в него да възникнат заряди от статично електричество (СЕ).

Методите за намаляване на наелектризирането могат да се разделят на две групи: технологични и конструктивни.

Към технологичните методи могат да се отнесат методите за намаляване на наелектризирането, основавайки се на изменение на технологичните параметри на водене на процесите, а също физико-химичните характеристики на обработвания материал.

Към конструктивните методи за защита се отнася един от основните и най-често използван способ за борба със СЕ – заземяване на оборудването, съдовете и тръбопроводите. При наличие на заземление образуващите се от СЕ заряди се отвеждат в земята и не се събират до такава стойност, при която може да възникне искра.

В заключение трябва да отбележим, че възникването на първоначално запалване при производството на много енергетични материали може напълно да се избегне, съблюдавайки правилата по защита от СЕ. Във всяко производство, където може да възникне, се използват в зависимост от технологията собствена система от защитни мерки, изложена в инструкциите по техника за безопасност. Тези изисквания трябва точно да се изпълняват при проектирането и експлоатацията на оборудването.

Като се анализира състоянието на производството на ЕМ могат да се направят следните ИЗВОДИ:

1. Недостатък на АНФО смесите, произведени със селскостопанска АС е невисоката им детонационна способност, а в много случаи и низката физическа стабилност на заряда свързана със задържащата способност на горимата фаза от гранулите на АС.

2. При пневматично зареждане на АНФО смесите се наблюдава наелектризиране на частиците на селитрата и горивото. Електризирането е предизвикано от диелектрическите свойства на селитрата и горивото.

3. Съсредоточаването на заряди от статично електричество на повърхността на взривния материал може да доведе до аварийна ситуация за предотвратяването, на която се налага използването на антистатични материали за изработката на съоръженията, което води до тяхното оскъпяване..

4. Развитието на науката и техниката в последните години позволява получаване на достатъчно стабилни микроемулсии, които успешно могат да заменят дизеловото гориво като горивна на съставляваща на ЕМ.

5. В досега използваните микроемулсии, като горивна фаза се използват различни нефтопродукти, а техните запаси в световен мащаб постоянно намаляват.

6. Всичко това налага извършването на съответната изследователска и експериментална работа по създаването на качествено нови ЕМ, на нивото на най-безопасните световни образци, както и разработване и внедряване на съвременна технология за производството им.

ГЛАВА ВТОРА

МЕТОДИКА НА РАБОТА

Целта на настоящата работа се състои основно в разработването, изследването, експериментирането и внедряването на ново поколение енергетични материали, непознати до сега у нас за работа, както в откритите рудници и кариери, така и в подземни условия. Тези нови съвременни енергетични материали трябва да бъдат на нивото на най-добрите такива, произвеждани и прилагани в развитите страни с високи взривни характеристики, гарантиращи ефективни взривни работи и с отлична електропроводност надвишаваща неколkokратно допустимите и употребявани материали у нас

За да се осъществи това са определени следните ограничителни условия и изисквания:

1. Насипна плътност над $0,85 \div 0,95 \text{ g/cm}^3$
2. Критичен диаметър в полиетиленов шлаух - под 60 mm
3. Стабилен диаметър в полиетиленов шлаух - под 120 mm
4. Скорост на детонация при стабилен диаметър – над 3200 m/s
5. Минимален междинен детонатор – 72 g пресовка от ТНТ или бустер
6. Оптимален междинен детонатор – 400 g пресовка от ТНТ или 450 g пентолитов бустер
7. Пълно контактно предаване на детонация
8. Химическа стабилност при 75 °C – над две денонощия
9. Чувствителност на удар при прибор №1 – 0%
10. Токсични газове до 70 l/kg

Тези ограничителни условия и изисквания трябва освен това да отговарят изцяло на Европейската директива 93/15 ЕЕС за хармонизиране на условията за производство и употреба на експлозиви за граждански цели.

Изхождайки от всичко това при разработването, изследването, експериментирането и внедряването на грубодисперсно взривно вещество от ново поколение се подходи по следния методичен път:

1. Разглеждане и анализ на досегашното развитие на грубодисперсни енергетични материали за граждански цели в развитите страни и у нас.
2. Изследване и анализ на насоките за създаване на новото поколение грубодисперсни енергетични материали и определяне на най-подходящи енергоносители (микроемулсии).

3. Разработване на съвременна технология за получаване на микроемулсия и смесване на компонентите на ЕМ.
4. Извършване на лабораторно полигонни изпитвания съгласно действащите в страната европейски методи и стандарти .
5. Разработване на нормативни документи за допускане до производство и употреба.

Най-важният параметър, който ще се изследва, както при самото разработване на проблема, така и при извършването на лабораторно полигонните изпитвания на създадения енергетичен материал е изследване на скоростта на протичане на детонационния процес, при взривното динамично превръщане.

Този параметър е определящ и поради това, че определянето на критичния и стабилен диаметър, минималния и оптимален междинен детонатор се определя чрез измерване на скоростта на детонация и другите основни параметри. Това предполага разработването на надеждна методика за определяне на скоростта на детонация.

Скоростта на детонация се определя съгласно изискванията на EN БДС 13631-14.

Вторият важен параметър свързан със самата цел на настоящата работа е изследване на електропроводимостта на микро емулсията , която бе определена по следната методика: в мерителна чаша се поставят 70 - 80 cm³ енергетичен материал, който се уплътнява чрез леко почукване на съда по гумено уплътнение. В уплътнената проба се поставят електродите на датчика (фиг. 2.6.) за измерване на относителното електрическо съпротивление LCR, внимавайки изолатора на датчика плътно да приляга към повърхността на пробата.

Измерването на електрическото съпротивление между електродите бе проведено в съответствие с инструкцията за експлоатация на уреда LCR. Относителното електрическо съпротивление ρ , $\Omega.m$ се изчислява по формулата:

$$\rho = R.S/L , \quad (3)$$

където: $R = U/I$ - измерено електрическо съпротивление между електродите,

S - площ на електродите –(60x60 mm), m²;

L - разстояние между електродите - (40 - 60 mm), m.

Бяха проведени три последователни изпитания. Счита се , че образецът е издържал изпитването, ако неговото относително съпротивление не превишава 10⁴ $\Omega.m$.

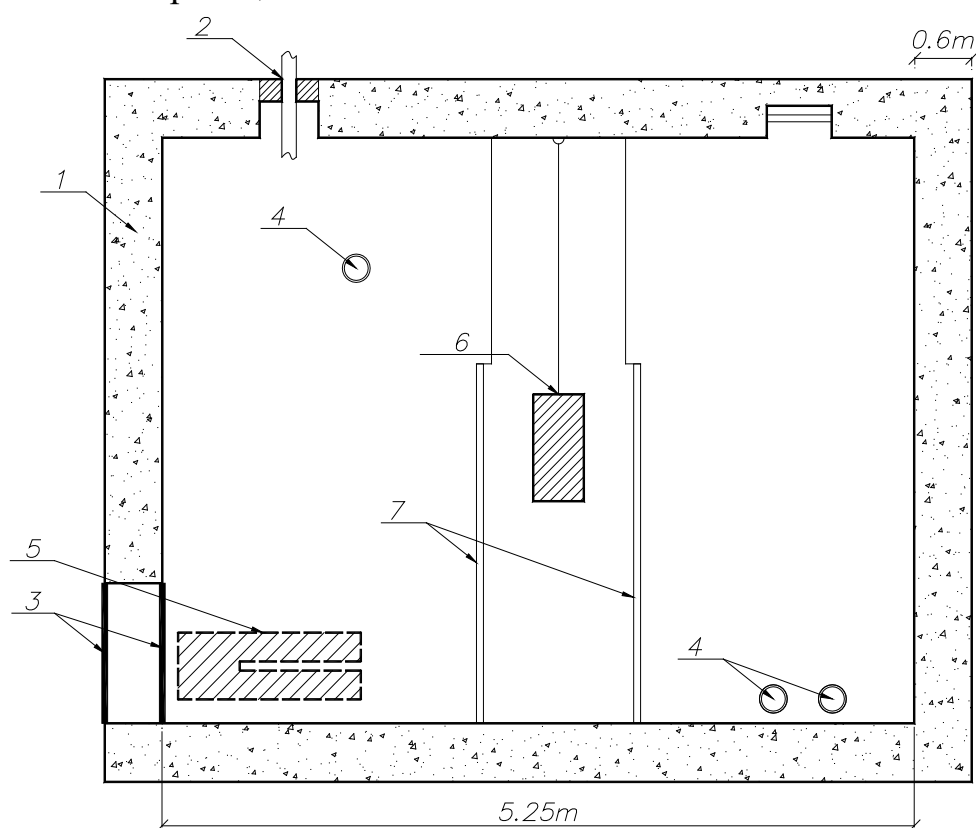
Третият особено важен параметър, който ще се изследва е отделящите се токсични газови емисии при взривната химична реакция на разработваните ЕМ.

Изследванията за токсични газови емисии бяха извършени в съответствие с изискванията на Европейски стандарт EN 13631-16 в съвременна 142 m³ натиско-опорна камера.

Разработена бе нова методика за изследване на токсичните газове, която се състои основно в следното [3] :

1. Изхождайки от голямото влияние на мащабния фактор и за приближаване на лабораторно полигонните изпитвания до реалните условия изследванията се извършват в значително по голяма по обем натискоопорна камера.

На фиг. 2.9. е даден разрез на камерата за изследване на продуктите на взривната химична реакция.



Фиг. 2.9. Разрез на натиско опорната камера:

- 1 – железобетон; 2 – отвор за проветряване; 3 – две блиндирани врати; 4 – стоманени тръби – отвори за взимане на проби; 5 – мортара за капсул – чувствителните експлозиви; 6 – заряд от експлозив в свободно повесено състояние в желязна тръба или шлаху; 7 – предпазни съоръжения

2. Изхождайки също от мащабния фактор, изискванията на Европейския Стандарт и новите методи използвани в САЩ, се прие най-малките изпитвани заряди от енергетичните материали да бъдат с тегло от 500 g. При грубодисперсните смеси, за инициирането на които е необходим междинен

детонатор, се прие теглото на пробата да бъде от 500 до 1000 g, без да се взема предвид теглото на междинния детонатор. С теглото на междинния детонатор от 400 g пресовка от ТНТ, общото тегло на взривяваните проби е от 900 до 1500 g. Отделно се изследват продуктите от взрива на пресовките от ТНТ, в свободно повесено състояние в т.ч. поставени в стоманени тръби [6].

3. При настоящите изследвания се прие да се определят продуктите от взрива цитирани в Европейския Стандарт, а именно CO, CO₂, NO, NO₂ (или сумарния NO_x).

4. Съгласно Европейския стандарт, се препоръчва определянето на съдържанието на CO и CO₂ да се извършва с инфрачервена техника, а съдържанията на NO и NO₂ чрез химична луминисценция. Възприе се освен това да се измерват и сумарните въглеводороди и съдържанието на кислорода [3].

ГЛАВА ТРЕТА

ИЗСЛЕДВАНЕ СВОЙСТВАТА НА ОСНОВНИТЕ КОМПОНЕНТИ НА ЕМУЛСИОННИТЕ МАТРИЦИ

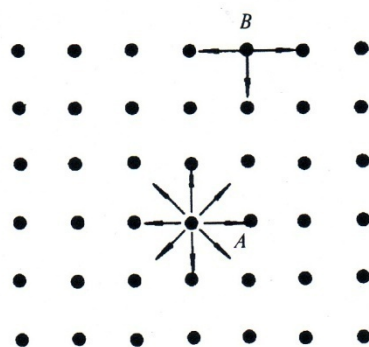
3.1. ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА

Повърхностно активните вещества (ПАВ) играят огромна роля в приготвянето и стабилизирането на емулсиите.

При изследванията бе установено, че при диспергирането във вид на капки на една субстанция (например масло) в друга течна субстанция (например вода), площта на повърхността на разделителната граница на маслото и на водата се увеличава значително. Например, ако 10 ml масло бъдат диспергирани във вода във вид на капки с радиус $0.1\ \mu\text{m}$, площта на повърхността на разделителната граница ще се увеличи почти до $300\ \text{m}^2$, т.е. един милион пъти в сравнение с изходната площ. По този начин характеристиките на повърхността и на разделителната граница ще изпълняват много важна функция, тъй като енергията на системата ще се промени значително.

Както е показано на фиг. 3.1 молекулите на веществото, разполагащи се върху неговата повърхност и във вътрешния слой, имат различна енергия поради различията в заобикалящата ги среда. Молекулата А, се разполага свободно в течността без разход на допълнителна енергия, тъй като действащите върху нея сили се уравновесяват. По друг начин се държи молекулата, която се намира в повърхностния слой (на разделителната граница): тя е подложена на въздействието на привличане на голяма сила от страна на молекулите на вътрешния слой и на въздействието на привличане на по-малка сила от страна на външния газ (обикновения въздух), тоест молекулите на повърхностния слой са подложени на въздействието на сила, която ги въвлеча в течната среда, което води до самопроизволно намаляване на повърхността на течността. За да може молекулата А, да се премести от вътрешния слой по-близо до повърхността, трябва да извърши определена работа за преодоляване на привличането, тоест енергията на молекулата, разполагаща се в повърхностния слой, е по-голяма от енергията на молекулата, разполагаща се във вътрешния слой. Увеличаването на повърхността на системата на разделителната граница, изисква изпълнение на определена работа, което ще доведе до увеличаване на съвкупната енергия на системата. Измененията на площта на повърхността на разделителната граница и разчетните

величини на свободната повърхностна енергия за частиците с кубична форма с различен размер, условно отделени от куба с обем 1 cm^3 , са дадени в таблица 3.1.



Фиг. 3.1. Схема на силите, действащи върху молекулите във вътрешния и повърхностния слой на течността.

Колкото по-малък е размерът на нарязване на кубчетата, толкова по-голяма е площта на повърхността на разделителната граница, толкова е по-голяма свободната повърхностна енергия и толкова по-голяма е термодинамичната неустойчивост на системата.

От гледна точка на физиката, свободната повърхностна енергия (γ) означава нарастване на енергията на системата при определени условия, когато площта на повърхността на системата на разделителната граница се увеличава с една единица. За единица обикновено се приема J/cm^2 .

Свободната повърхностна енергия е свързана също така и с температурата. Повърхностното напрежение на повечето течности има тенденция да се понижава при повишаване на температурата. Например повърхностното напрежение на водата при температура 20°C е $7,28 \cdot 10^{-4} \text{ N/cm}$, но при температура 56°C то се равнява на $6,618 \cdot 10^{-4} \text{ N/cm}$. Това може лесно да се обясни от гледна точка на молекулярната теория. Тъй като, температурата се повишава, кинетичната енергия на молекулите на повърхностния слой съответно също ще се увеличава, което ще спомага за преодоляване от молекулите на привличането на основната маса течност. Когато температурата на течността стигне до критично ниво, свързаността на молекулите помежду им ще се доближи до нулата и величината на повърхностното напрежение също ще бъде близка до нулата. Рамзей (Ramsay) и Шилдс (Shields) са предложили следната формула за изразяване на тази зависимост:

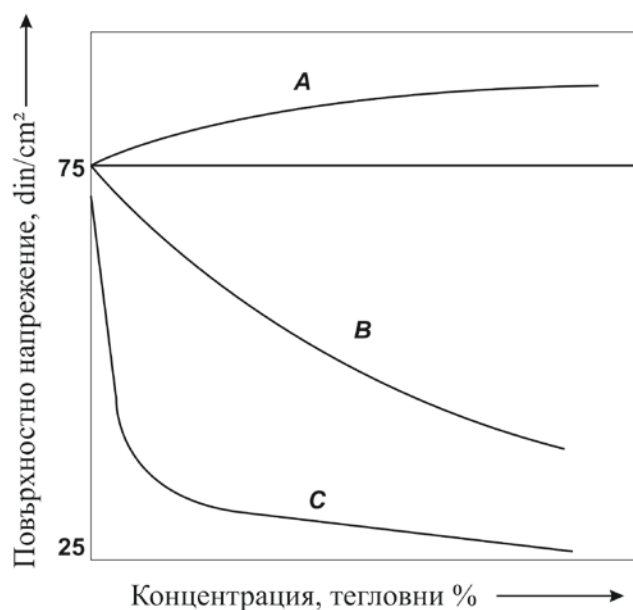
$$\gamma (\text{Mv})^{2/3} = k (T_c - T - d), \quad (3.2)$$

където M е относителната молекулна маса, γ - относителният обем, T_c – критичната температура на течността, k – универсалната константа, която е равна на 2,2 за не полярните течности и d – константата, приблизително равна на 6,0.

Уравнението 3.2 показва, че величината на повърхностното напрежение на течността става равна на нула, когато реалната температура T е с 6°C по-ниска от критичната температура.

Повърхностното напрежение на веществото, зависи от молекулните характеристики на самото вещество. Като цяло, ако и полярността, и относителната маса на молекулата са по-високи, величината на повърхностното напрежение се повишава поради по-високото привличане на молекулите на вътрешния слой към молекулите на повърхностния слой. При веществата, които имат аналогична относителна молекулна маса, колкото е по-висока полярността на молекулите, толкова по-високо ще бъде повърхностното напрежение. Например, относителната молекулна маса на водата е едва само 18, но величината на нейното повърхностно напрежение достига $7,28 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$. Това се предизвиква от постоянно присъстващите диполи на молекулите на водата, които засилват привличането на молекулите на вътрешния слой към молекулите на повърхностния слой.

При изучаване на повърхностното напрежение на голямо количество разтвори, беше установено, че, когато разтвореното вещество се вкарва във водата, повърхностното напрежение се променя в зависимост от концентрацията на разтвореното вещество по три начина, което условно е представено на фиг. 3.3. Обикновено, тези криви се изобразяват при изотермични условия, затова се наричат изотермични криви.



Фиг. 3.3. Зависимост на повърхностното напрежение от концентрацията.

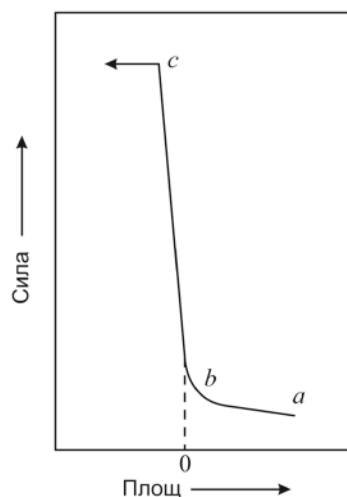
На фиг. 3.3 се вижда, че в първия случай, повърхностното напрежение на водата се увеличава при увеличаване на концентрацията на разтвореното вещество и тази зависимост е почти линейна, затова условно се означава с правата А; във втория случай повърхностното напрежение пада при увеличаване на концентрацията на разтвореното вещество (кривата В); в третия случай повърхностното напрежение рязко пада в първоначалния етап (когато концентрацията е много ниска) и по-нататък бавно се понижава до определено ниво на концентрацията, докато не стане нищожно малко, така че може да бъде пренебрегнато (кривата С). Основавайки се на голямо количество експериментални данни, разтворените вещества съответно могат да бъдат разделени на три категории.

Болшинството анализи показват, че молекулите на повърхностно активните вещества съществуват на повърхността на водата в качеството на мономолекулен слой. Например, молекулите на стеариновата киселина могат да бъдат свити по разделителната граница “вода – газ” за сметка на промяната на хидрофилно липофилния баланс. Фигура 3.5. показва взаимозависимостта между площта на слоя и натиска. В началния етап, където тази площ е достатъчно голяма, тя може да бъде свита за сметка на прилагане на незначителна по своята величина сила. Неочаквано обаче, както това се вижда на фиг. 3.5., разделите b и c, дори неговият свиване на слоя ще изисква значително по-голяма сила. И последният раздел – почти равен, което сочи, че по-нататъшното свиване на площта няма да изисква значително увеличаване на силата. Горепосочените резултати, получени по време на експериментите, могат да бъдат обяснени с разположението на молекулите. Молекулите на стеариновата киселина в повърхностния слой на участъка a-b се сближават все по-тясно, докато не достигнат най-плътно разположение в точка b. По-нататъшното уплътняване на молекулите изисква прилагане на значителна сила. Накрая слойът ще се извие или дори ще се разруши, следователно повече няма смисъл да се прилага сила. Линиите на деформацията могат да се видят в слоя преди той да се разруши.

Като се продължи отрязъкът c–b до точка a, може да се изчисли площта на мономолекуления слой, където молекулите са разположени най-плътно една до друга. За чистите вещества (които не съдържат примеси), може да се определи количеството молекули в слоя. Да предположим, че теглото на масата на слоя е W, относителната молекулна маса е равна на M, тогава количеството на молекулите е:

$$N=(W/M) \cdot N_A,$$

където N_A е числото на Авогадро ($6,023 \times 10^{23}$). Оттук можем да научим площта, заемана от една молекула, и да изчислим площта на напречното сечение на всяка молекула.



Фиг. 3.5. Типична взаимозависимост между площта и натиска в мономолекулен слой (например в слоя на мастните пречистени киселини).

Обикновено ПАВ притежават способности за мокрене, емулгиране, пенообразуване и разтваряне. Способността на ПАВ да емулгират се използва главно при производството на експлозиви, а способностите за мокрене, пенообразуване и разтваряне са свързани с охлаждането на емулсиите. Предвид на това при изследванията за разработване на съставите и технологиите на производство на емулсионните матрици, преди всичко е необходимо да се знаят тези важни функции на ПАВ и принципите на тяхното действие за правилния избор на ПАВ и на съединенията от няколко ПАВ.

Всички повърхностно активни вещества се състоят от две части: хидрофобна група и хидрофилна група. Тъй като хидрофилните групи могат да се различават помежду си (подразделят ги на катионни, анионни и амфолитни), ПАВ се различават помежду си по своите свойства. Нещо повече, ако се вземат под внимание типовете хидрофобни групи, хидрофилно-липофилният баланс на молекулите на ПАВ, тяхната форма и относителната молекулна маса, различията в свойствата на ПАВ ще бъдат още повече. Предвид на това, прецизното изучаване и дълбокото разбиране на химичната структура и нейната връзка със свойствата на ПАВ, са крайно важни и са основа за оценката, подбора и прилагането на ПАВ.

Много действия на ПАВ обикновено, зависят от относителната сила на хидрофилните и липофилните групи. Опитът показва, че тази зависимост може да бъде изразена с величината на ХЛБ (хидрофилно-липофилния баланс). Идеята за ХЛБ е била предложена за пръв път от Грифин (Griffin) за оценяване на не йонни ПАВ. Да предположим, че молекулната маса на хидрофилната част на ПАВ е равна на M_w , а на хидрофобната – на M_o , тогава величината на ХЛБ ще бъде равна на:

$$\text{ХЛБ} = 7 + 11,7 \log \frac{M_w}{M_o} \quad (3.6)$$

Както се вижда от уравнението 3.6, колкото по-силна е полярната група, толкова е по-голяма величината на ХЛБ и хидрофилността; колкото по-дълга е неполярната група, толкова по-малка е величината на ХЛБ (за болшинството липофилни ПАВ ХЛБ = 1, докато за болшинството хидрофилни ПАВ ХЛБ = 20). Таблица 3. 10. представя диапазона на ХЛБ за различните случаи на приложение на ПАВ.

Таблица 3. 10

Диапазон на ХЛБ и приложение на ПАВ

Диапазон	Използване
1,5 – 3	Пеногасител
3 – 6	Емулгатор в система „вода в масло”
7 – 9	Намокрящ агент
8 – 18	Емулгатор в система „масло във вода”
13 – 15	Миешо вещество
15 – 18	Разтворител

От представената по-горе таблица се вижда, че само онези ПАВ, чиято величина на ХЛБ се намира в диапазона 3–6 и 8–18, са подходящи за използване като емулгатори. Тъй като емулсионните експлозиви представляват система от типа "вода в масло", за тази система практически интерес представляват само ПАВ с величина на ХЛБ от 3 до 6.

Тъй като величината на ХЛБ се намира в линейно съотношение с логаритъма на диелектрическата константа, ХЛБ съответно зависи и от полярността на молекулата. Приблизителният диапазон на значенията на ХЛБ за ПАВ, изхождайки от разтворимостта във вода, е представен в таблица 3.11.

Таблица 3.11

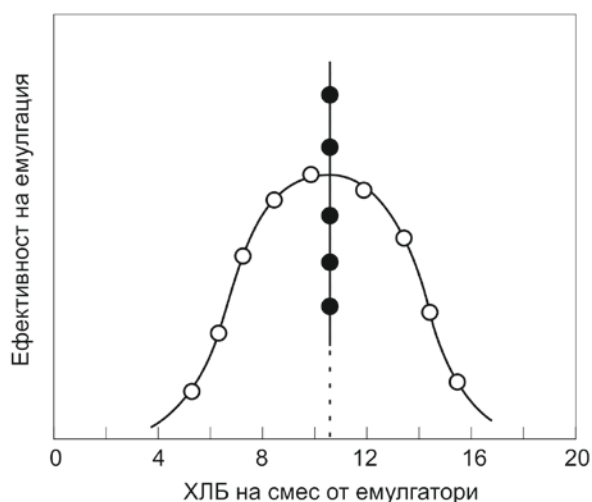
Приблизителни значения на ХЛБ

Поведение при добавяне на вода	Диапазон ХЛБ
Не се диспергира във вода	1 – 4
Слабо диспергиране	3-6
Дисперсия с млечен цвят след енергично разбъркване	6-18
Устойчива дисперсия с млечен цвят	8-10
От прозрачна до светла дисперсия	10-13
Светъл разтвор	> 13

Съществуват изключения за някои ПАВ, но приблизителното ниво на ХЛБ, изхождайки от разтворимостта във вода, е бърз метод за оценка на диапазона на значенията на ХЛБ.

Следва да се отбележи, че тъй като ХЛБ практически не отчита специфичните черти на молекулната структура, той не може точно да отразява свойствата на ПАВ. Поради това за прецизен избор на най-приемливи ПАВ не е достатъчна само величината на ХЛБ.

Основавайки се на данните, получени при провеждането на серия експерименти с емулсии, Грифин е построил крива на взаимозависимостта между ефикасността на емулгатора и ХЛБ на смес от емулгатори, която наричат камбанообразна крива (вж. фиг. 3.15.). Върху оста у на дадената графика са представени показателите на ефикасността на емулгатора, които фактически се намират в обратна зависимост от количеството на емулгатора. Това означава, че колкото са по-високи показателите на ефикасността, толкова е по-малко използваното количество емулгатор. На практика камбанообразната крива може да бъде построена за всяка емулсия. Серията емулсии може да бъде създадена въз основа на двойка вещества, взети в различни пропорции: при едното от веществата величината на ХЛБ може да бъде по-малка, докато при другото – по-голяма. Величините на ХЛБ, изчислени за всяка емулсионна смес, позволяват да се построи камбанообразната крива.



Фиг. 3.15. Взаимовръзка на ХЛБ на смес от емулгатори и тяхната ефикасност

Както се вижда на фиг. 3.15, тази крива има връх. Ако величината на ХЛБ на сместа от емулгатори съвпада с тази върхна точка на кривата, ефикасността на емулгатора ще бъде най-висока, тоест разходът на емулгатори, необходими за осигуряване на процеса на емулгиране, ще бъде минимален. Практиката показва, че камбанообразната крива може да се променя при промяна на състава на сместа

от емулгатори, но за едно и също вещество, подлагано на емулгиране, величината на максималната ефикасност ще е на върхната величина на ХЛБ. При различните емулгатори ефикасността е различна, тоест величините на оста Y ще бъдат различни (вж. точките в средата), но величината на ХЛБ на оста X остава непроменена.

Площта, ограничавана от камбанообразната крива (откритата област), е площта, която може да бъде емулгирана, а всичко, което се намира извън границите на тази крива – не може. Трябва да се отдава предпочитание на емулгаторите, които имат голяма площ на емулгиране. Това означава, че върхът на кривата трябва да е разположен по-високо, и площта на обхвата на тази крива на двете страни на оста X, трябва да бъде по-широка. Следователно, изхождайки от камбанообразната крива, построена предварително въз основа на експериментални данни, може да се съди за качеството и свойствата на двойката емулгатори въз основа на върхната величина и формата на кривата.

3.2. ОБЩО ОПИСАНИЕ НА ЕМУЛСИИТЕ

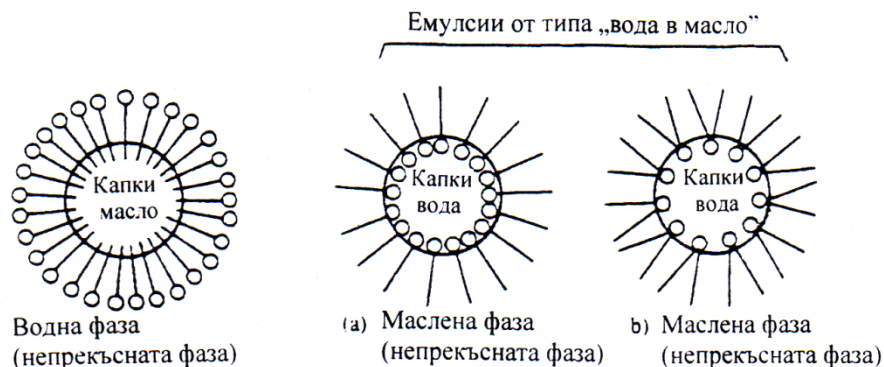
Емулсиите и технологиите на тяхното изготвяне се явяват основа за разработването на емулсионните матрици. Те са свързани с различните свойства на емулсионните експлозиви (като физико-химичните свойства, експлозивните характеристики, устойчивост) и факторите, определящи тези свойства. Следователно, общото описание на основополагащите принципи, физико-химичните свойства, технология на изготвяне на емулсиите е крайно необходимо.

Терминът „емулсия” обикновено се отнася за диспергирана система от две несмесващи се течности (такива като масло и вода), в която едната течност във формата на микрокапки е разпределена в другата. Тъй като такава диспергирана система често се оказва млекообразна, е приет терминът „емулсия”. Фазата представена от капките, се нарича дисперсна или вътрешна фаза, а другата фаза - непрекъснатата или външна фаза.

Емулсия от вида “масло във вода”, “вода в масло” (М/В и В/М) и смесен вид. Емулсиите от вида “масло във вода” и “вода в масло” представляват основните видове. Емулсията от вида “масло във вода” представлява непрекъснатата фаза, и в същото време маслото е диспергирано във водата; в емулсията “вода в масло” фазите са противоположни. На фиг. 3.19. е представен модел на двата вида емулсия.

Както се вижда на фиг. 3.19. хидрофилните и липофилните групи на ПАВ встъпват от двете страни на маслено-водната повърхност по определен начин. В този случай единият край на молекулите ПАВ се удължава и преминава (влиза) във

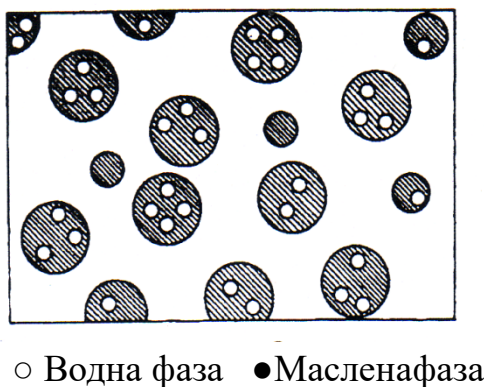
вътрешната дисперсна фаза на капката, а в същото време другият им край преминава (навлиза) в непрекъсната фаза. Те действат в качеството си на съединение, фиксиращо границата на средите на маслената и водната фаза. Несъмнено, такава структура влияе положително на устойчивостта на емулсията и емулгатора, и в това емулгаторът играе огромна роля.



Фиг. 3.19. Модели на емулгация.

а) емулгация с натриев олеат б) емулгация с калциев олеат

Емулсията от смесен вид представлява сложна форма, в която едновременно присъстват емулсии от първите два вида. Капка масло може да присъства във водна фаза, а в самата маслена капка може да присъства една или повече водни капки. Обикновено, такива емулсии се обозначават с В/М/В. Сейфриз е публикувал снимки на смесена емулсия. На фиг. 3.20. е представена снимка, направена по метода на микрофотографията, на която е изобразена множествена емулсия от вида ‘масло във вода’, където водните капки присъстват в маслените.



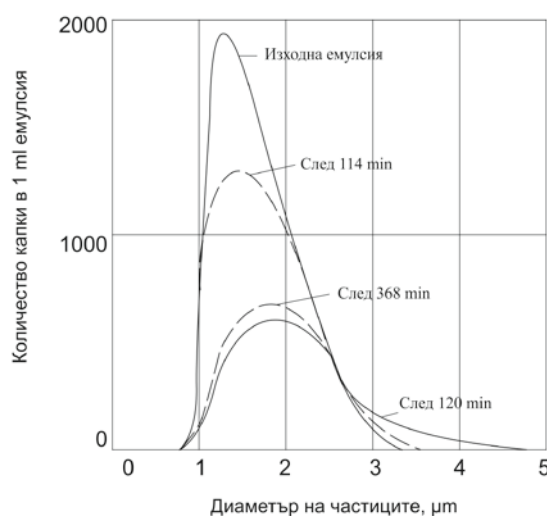
Фиг. 3.20. Модел на смесена емулсия, в която в капките на масло са включени капките на непрекъсната водна фаза.

3.3. ФИЗИКО-ХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА ЕМУЛСИИТЕ

На практика в процеса на подготовка на емулсията, за да се облекчи протичането на процеса емулгация и за получаване на еднороден продукт, обикновено се понижава вискозитетът на двете фази и се повишава тяхната течливост. По-вероятно е, при значително по-високи температури диспергираните капки да се съединят и се снаждат една с друга, поради което при значително по-висока температура стабилността на емулсията обикновено не е много голяма. Към важните фактори се отнасят термохимичните свойства на емулгаторите. Понеже стойностите на ХЛБ практически са функция на температура, е необходимо да се използват при изготвяне и съхранение на емулсиите.

Като цяло дисперсната фаза на емулсията се състои от капки, диаметърът на които превишава $0.1\ \mu\text{m}$, но в по-устойчиви емулсии диаметърът на капките в дисперсната фаза е $0.2\text{--}5\ \mu\text{m}$. Капки с по-малък диаметър имат тенденция да се увеличават и изчезват с увеличаване на Брауновото движение. Обаче емулсии, изготвени посредством добавяне на съответно количество емулгатори, могат да имат капки с диаметър $0,01\mu\text{m}$, които могат да съществуват в продължение на някакъв период от време. Такива емулсии се оказват почти прозрачни и се използват в промишленото производство. В таблица 3.24 са сравнени размерът на частиците, диспергирани в капка емулсия, и други природни и синтетични системи.

Изследвания под микроскоп показват, че в произволна емулсия, диаметърът на капките не е еднакъв. Разпределението на размерите на частиците в емулсията, по време на нейното съществуване е показано на фиг.3.23. Пикът на кривата, съответства на максималната устойчивост на емулсията. С течение на времето се увеличава размерът на частиците и намалява устойчивостта на емулсията [7].



Фиг. 3.23. Времево разпределение на размери на частиците.

Таблица 3.24

Относителни размери на частиците

Размери на частиците	Видимост	Описание на положението	Примери в природата, μm	Примери на емулсии и бои, μm
$10^{-1} \text{ cm} = 1 \text{ mm}$	Ясна видимост с невъоръжено око	Едра дисперсия	Жабешки хайвер 1000 Ситен пясък 500	
10^{-2} cm	Ограничена видимост с невъоръжено око (приблизително $50 \mu\text{m}$)		Амеба 100 Картофено нишесте 45-110 Царевично нишесте 15—20	Отвор на ситото № 325 44 Груби пигменти 30 Груби емулсии 5-25
10^{-3} cm	Ясна видимост с микроскоп	Хубава дисперсия	Червени кръвоносни тела 7,5-8,5 Царевично нишесте 3-7	Отвор на ситото № 1,250 10 Частици на масло в мляко 5-10 Цветя 2-3
$10^{-4} \text{ cm} = 1 \mu\text{m}$	Ограничена видимост с невъоръжено око (приблизително $25 \mu\text{m}$)	Емулсия	Средна бактерия (тифозна) 1 Дължина на вълна на видима светлина 0,4-0,65 Частици на колоидно злато 0,2 Най-малките бактерии 0,1	Частици на масло в хомогенизирано мляко 5-10 Капки на масло в хубава емулсия 0,5-1,5 Осадени пигменти 0,25 Лампова сажда 0,1
10^{-5} cm		Колоидна дисперсия	Филтруващи се вируси (вероятни)	nm
10^{-6} cm	Ограничена видимост с ултрамикроскоп ($5-10 \text{ nm}$) Поле на електронен микроскоп	Молекулярно състояние	Големи молекули на протеин 6	Колоидни черни въглища 10-30
$10^{-7} \text{ cm} = 1 \text{ nm}$	Видимост липсва		Палмитинова киселина 2,4 (дълги вериги)	
$10^{-8} \text{ cm} = 1 \text{ \AA}$		Атомно състояние	Метилни групи 0,14 Водород 0,1	

Може да се очаква, че емулсиите, в които водата се явява непрекъснатата фаза, ще имат по-висока електропроводимост, отколкото тези, при които непрекъснатата фаза е маслената, и че тяхната електропроводимост ще бъде 2-3 пъти по-висока от тази на нефта, който не съдържа вода. Това свойство може да бъде използвано за разграничаване на емулсионните системи от типовете "масло във вода" и "вода в масло". Известно е, че на границата на взаимодействието между две течни, течна и твърда и други среди, се проявяват електростатични явления. Тъй като общата площ на областта на взаимодействието, при емулгирана дисперсна система е многократно по-голяма, отколкото за всяка от фазите взети поотделно, то проявяването на ефекти от статичното електричество се оказват извънредно важни за случая на емулсиите.

3.4. МИКРОЕМУЛСИИ

Терминът "микроемулсия" е бил въведен за пръв път от Шулман и неговите колеги. Така наречените микроемулсии се отличават от обикновените емулсии. Микроемулсиите имат безкрайна термоустойчивост и прекрасна способност за смесване при ниска скорост на отместване. Както беше отбелязано, една от отличителните черти на емулсиите е, че размерът на частиците от дисперсионната фаза е равен на $0,1\ \mu\text{m}$, поради което емулсиите обикновено представляват непрозрачни дисперсни системи с млечно-бял цвят.

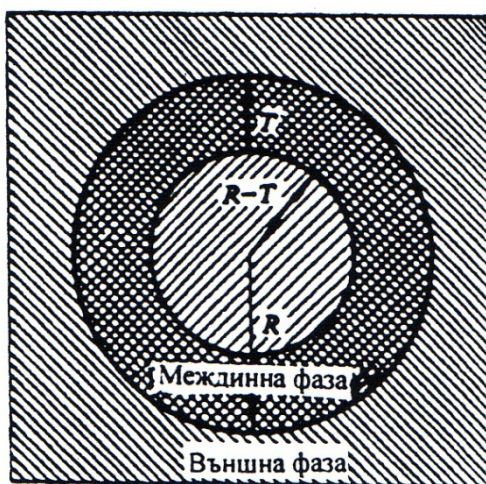
Както бе посочено по-горе, микроемулсиите - това са прозрачни диспергирани системи, мнозинството от които са с млечен цвят, техните частички са неразличими под микроскоп. Изучаването на някои от микроемулсиите с такива методи, като разсейване на светлината, утаяване с ултрацентрофуги и изучаване с електронен микроскоп е показало, че всички частички от вътрешната фаза са по-еднородни, отколкото частичките от външната фаза и техният размер не превишава $0,1\ \mu\text{m}$.

Обобщавайки изложеното досега, можем да отбележим, че микроемулсиите представляват преходни дисперсни системи, които заемат междинно положение между обикновените емулсии и мицеларните разтвори. Дадена емулсия, може да бъде превърната в микроемулсия, посредством добавяне на емулгатори в определени количества при едновременно добавяне и на вторични ПАВ. Даден концентриран мицеларен разтвор, също може да се превърне в микроемулсия, посредством разтваряне в значително количество масло или вода. Следователно, микроемулсиите съчетават в себе си свойства на емулсиите и на мицеларните разтвори.

Като цяло правилото, което се отнася за образуването на емулсиите също е приложимо и за образуването на микроемулсиите. А именно - когато емулгаторът се разтваря по-лесно във вода и се образува емулсия от вида "масло във вода" ; ако

той се разтваря по-лесно в масло се образува емулсия от типа "вода в масло". При по-високо съдържание на масло микроемулсиите се образуват с маслена външна фаза, а при увеличаването на количеството вода - с водна външна фаза.

Както е показано на фигура 3.28, междинната фаза - между маслената и водната - има дебелина T равна на $2,5 \text{ nm}$ (това се обяснява с факта, че молекулите на емулгатора се скупчват заедно в определена подредба на разделителната повърхност "масло-вода"). Може да се пресметне количеството на емулгатора нужно за достигане на степен на диспергираност, необходима за образуването на микроемулсии.



Фиг. 3.28. Увеличен модел на микроемулсионна капка.

На фиг. 3.28, R е радиусът на диспергираните частици със сферична (кълбовидна) форма, T е дебелината на междинната фаза, тогава обемното отношение на слоя на междинната фаза и на всичките диспергирани частици може да бъде изразено по следния начин :

$$\frac{\left[\frac{3}{4} \pi R - \frac{4}{3} \pi (R-T)^3 \right]}{\frac{4}{3} \pi R^3} = 1 - \left[\frac{R-T}{R} \right]^3 \quad (3.28)$$

Въз основа на уравнението (3.28), може да се изчисли, че когато размерът на частиците $(2R) = 0,1 \text{ }\mu\text{m}$, това отношение е равно на $0,27$. По този начин може да се направи извод за това, че количеството на емулгатора, което е необходимо за образуването на микроемулсии, представлява значителна величина - при това колкото по-малък е размерът на частиците, толкова по-голямо е количеството на употребявания емулгатор. Ясно е, че това е само грубо пресмятане. Фактически,

слоят на междинната фаза, не може да бъде изцяло запълнен от молекулите на емулгатора - той също така е запълнен и със значителни количества от молекулите на маслото и водата [11].

Добре известно е, че емулгаторът е много важен за постигане на качеството и устойчивостта на емулсиите, следователно е необходимо да се намери начин за въвеждане на емулгаторите при приготвянето им. Като цяло съществуват четири основни начини за такова въвеждане :

1. Метод „вещество във вода“
2. Метод „вещество в масло“, при което емулгаторът се разтваря в маслената фаза.
3. Метод на сапунообразването/осапуняването.
4. Алтернативен метод.

ГЛАВА ЧЕТВЪРТА

ИЗСЛЕДВАНЕ И СЪЗДАВАНЕ НА НОВО ПОКОЛЕНИЕ ЕНЕРГЕТИЧНИ МАТЕРИАЛИ

Основните моменти при определяне състава на енергетичния материал са следните:

– Знания на основни изисквания и правила. Съществуват много материали, които могат да се използват в състава на сложните експлозиви, от тях трябва да се изберат материали, кислородния баланс, физико-химическите свойства и съвместимостта на които с другите използвани материали са добре известни, а функциите им в емулсията се знаят и разбират.

– Съответствие на предявените изисквания към смесите. За осигуряване на външния вид, поведението на енергетичните материали и изискванията за използването им трябва предварително да се подберат материалите и тяхното количество за добавяне в състава на експлозива.

– Подреждане и пресмятане. Избраните материали се подреждат по наименоване, формула, молекулно тегло и кислороден баланс, след това, базирайки се на процентното съдържание на материалите, пресмятаме КБ на избраната взривна смес в съответствие с представените разбирания за отрицателен кислороден баланс. Едновременно пресмятаме термохимическите параметри и параметрите на детонация.

– Коректиране на рецептурите и проверка на свойствата. Опитът е показал, че разчетната рецептура на състава обикновено се подобрява от практиката – приготвяне на енергетичния материал и проверка на неговите свойства.

4.1. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ФИЗИКО-ХИМИЧНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА НАЙ- ПОДХОДЯЩАТА МИКРОЕМУЛСИЯ

За постигане на основните цели на настоящия изследователски труд от особено важно значение е определянето на най-необходимите и ефективни компоненти и материали, с които може да се създаде ново поколение грубо-дисперсен енергетичен материал. При това целта е за частична или пълна замяна на поръзната амониева селитра със селскостопанска амониева селитра и на ДГ с микроемулсия. Тази замяна трябва да гарантира своевременни добри качества на новите енергетични материали, като се изпълняват и изискванията на Европейския съюз.

Както е известно дизеловото гориво (ДГ) се явява основен горивен елемент в най-широко използваните ЕМ тип АНФО. Ето защо замяната на ДГ от нефтен произход, геологическите запаси, от които в страната ни са незначителни с алтернативно биогориво, ще доведе не само до намаляване на зависимостта на страната и в частност на отрасъла от внос, но и ще съдейства за подобряване на екологията при извършване на ВР.

Именно затова научните изследвания и практическите действия насочени към търсене на алтернативни горива за взриво производството са много актуални.

По време на изследванията бе извършен анализ на възможностите за използване за взриво-производството на различни видове алтернативни горива, при това значително внимание се отделя на използването на горива от възобновяеми суровинни източници. Тези горива са в течно състояние и се произвеждат от зелената маса на семената на растения. В повечето случаи тези горива значително се различават от традиционните течни въглеродородни горива по своите физико-химични свойства, които оказват влияние както на организацията на работния процес при производство, така и на изготвянето на технико-икономическите и екологични показатели на ВР.

Маслото от рапица е една от най-обещаващите алтернативи на енергиен източник и най-вече е силен съперник на използваното до сега дизеловото гориво при производството на подобен вид експлозиви. Използва се като съставка на маслената фаза на емулсията в новата взривна смес. Маслото от рапица има висока калоричност в сравнение с дизела, не е токсично и е биоразградимо (разгражда се от микроорганизми). В него напълно отсъстват серни съединения (за сравнение в обикновеното дизелово гориво, в което има 3% сяра). Отделяните емисии на въглероден оксид (отровен газ) са средно 48 % по-ниски от количеството отделяно при изгарянето на обикновеното дизелово гориво.

Използването му в като съставка на емулсията се обуславя с това, че то е по-леко от течните нефтопродукти и и създава устойчива водомаслена емулсия.

Това се обяснява с факта, че растителните масла за сметка на полярността и наличието на хидрофилни и функционални групи на молекулите намаляват междуфазовото повърхностно налягане в емулсията, което улеснява образуването ѝ, а нефтопродуктите /предимно неполярни парафини/ увеличават междуфазовото повърхностно налягане в емулсиите.

Маслото от рапица притежава висока топлемост, която способства за неговото активно взаимодействие с амониевият нитрат при реакцията на взрива; среден вискозитет, който пък му позволява лесно да се абсорбира от амониевия нитрат.

При разработването на новата взривна смес се избира неговата употреба, тъй като е икономически по-изгодна и по-безвредна за околната среда. Поощрявайки

опазването на околната среда, използваме този вид продукт, който е по-евтин и екологично чист, и не се облага с акциз като петролните горива. А това представлява силен икономически стимул за неговото използване.

Използвайки маслото от рапица, се отдалечаваме от зависимостта за използване на нефтопродукти, опазвайки околната среда.

Всичко това обуславя необходимостта от научните изследвания, резултатите от които са предоставени по-нататък в този труд. Въз основа на анализ бе определено, че перспективно алтернативно гориво за производство на ЕМ е това гориво, което се получава чрез смесване на течни въглеводородни горива и производни на рапицовото масло (РМ) – метилови естери на рапицовото масло (МЕРМ). Към показателите, които влияят на процесите на изпарение, емулгиране и „изгаряне” се отнасят плътността на горивото – ρ , кинематически – ν , динамически – μ вискозитет, повърхностното напрежение – σ .

За получаване на МЕРМ бе използвано РМ, което е минало през два стадия на очистване: рафинация и отбелване. След това по пътя на преестеризация на глицеридите на рапицовото масло с метилов спирт при температура 80-90°C в присъствие на КОН бе получена смес на метилови естери на течни киселини от РМ. Определянето на всички показатели на РМ, МЕРМ и ДГ, а също на техни смеси се проведе с използване на традиционни лабораторни прибори и условия. Плътността бе измервана в денсиметри с точност 0.001g/cm³, кинематичния вискозитет – стъклен капиларен вискозиметър, повърхностното напрежение – с прибор на Ребиндер. Хроматографското изследване на проба от РМ позволи да се определи качествения и количествен състав на масните киселини, които влияят в състава на рапицовото масло: хексогенова (палмитинова) – 4.83%; октодеканова (стеаринова) – 1.72%; 9 – октадеценена (олеинова) – 43.72%; 9,12 – октадекадиенова (линолева) – 20.92%; 9,12,15 – октадекатриенова (линоленова) – 8.52%; гадолеинова (ейкозенова) – 4.81%; доказенова (ерукова) – 14.01%; неиндетифициран остатък – 1.47%.

В таблици 4.2 и 4.3 са дадени физико-химическите показатели на РМ, МЕРМ, ДГ и техни смеси в температурния интервал 20/70°C. Данните в температурния интервал 50/70°C са необходими за изчисление на процесите на изпарение и емулгация, защото до тези температури се нагрява горивото в процеса на емулгиране.

Таблица 4.2

Физико- химически показатели на ДГ и МЕРМ

ПОКАЗАТЕЛИ	ДГ	МЕРМ
Плътност kg/m при t-20°C	826	877
Кинематичен вискозитет, при mm/s при t = 20°C	3,83	8,0
Повърхностно напрежение, N/m, 20°C	27,1 . 10 ⁻³	30,7 . 10 ⁻³
Цетаново число, не по-малко	45	48
Възпламеняване, не по-малко, °C	60	56
Затвърдяване, не повече, °C	-10	-8
Коксуемост - 10% остатък, не повече	0,5	0,3
Киселинност, mgKOH/g	0,06	0,5
Съдържание, % сяра, не повече зола, не повече вода	0,2 0,02 -----	0,02 0,02 -----
Сумарно съдържание на глицерин, % (max)	----	0,3
Топлина на изгаряне, M J/kg	42,5	37,1

Вторият етап на проведените изследвания се отнася до анализа на влиянието на разликите в стойностите на ρ , n , μ и σ на алтернативно биогориво. Данните представени в табл.3.3 позволяват да се направи качествена оценка на влиянието на тези показатели. Те са доказателство за това, че динамичният вискозитет на МЕРМ е два пъти по-голям от този на ДГ. Ръстът на вискозитета води до увеличаване скоростта на горене при взривната реакция. Повишаването на повърхностното напрежение с 14% на МЕРМ спрямо ДГ е причина за увеличаване нееднородността на разпръскване (емулгиране) на горивото. Плътността на МЕРМ е 6% по-висока от тази на ДГ, което гарантира по-висока плътност на експлозива.

Таблица 4.3

Физико- химически показатели на смеси на МЕРМ и ДГ

Състав на горивото	Плътност, ρ , kg/m ³			Кинематичен вискозитет, ν , mm/s			Динамичен вискозитет, μ , -10 ³ Pa.s			Повърхностно напрежение, σ -10 ³ N/m	
	20°	50°	70°	20°	50°	70°	20°	50°	70°	20°	50°
PM	913	891	878	--	--	17.4	--	--	15.3	33.2	31.8
МЕРМ	877	856	842	8.0	4.25	3.1	7.02	3.64	2.61	30.7	29.2
ДГ	826	805	791	3.83	2.11	1.67	3.16	1.7	1.32	27.1	25.3
30%МЕРМ+70%ДГ	841	821	806	4.87	2.67	2.1	4.1	2.19	1.69	27.8	26.0
50%МЕРМ+50%ДГ	851	830	816	5.62	2.97	2.38	4.78	2.46	1.94	28.6	26.9
75%МЕРМ+25%ДГ	864	843	829	6.93	3.68	2.74	5.99	3.1	2.27	29.5	27.8

Използвайки известни математически зависимости, може да се направи количествена оценка на влиянието на ρ , σ и μ върху характеристиките на горивото. Извършените разчети показаха, че използването на 100% МЕРМ по сравнение с ДГ води до подобряване на емулацията с 14%, при което времето за емулация се намалява с 15%.

В лабораторни условия се проведе фракционна очистка на смесено биогориво за определяне състава и физико-химичните свойства на продуктите на рафинация, влизащи във всяка температурна група на кондензата температурата на кипене на които съответства на различни граници на изпарение.

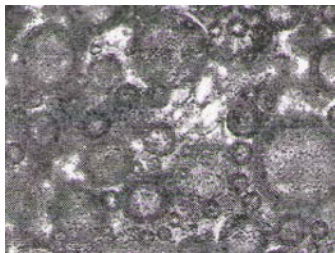
Проведе се подготовка за експериментални изследвания и обосновка на рационалното съотношение между естерите и дизеловото гориво по топлинна икономичност и токсичност на продуктите на взрива.

Основавайки се на теоретичните изследвания при предходните дейности бяха разработени различни състави на микроемулсии.

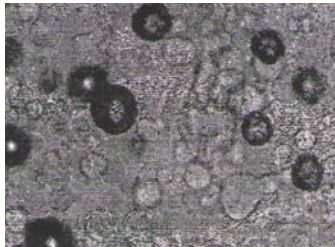
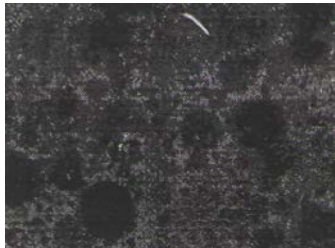
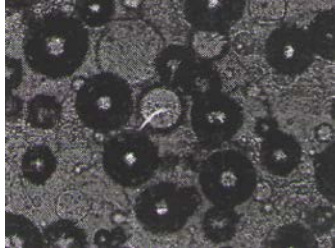
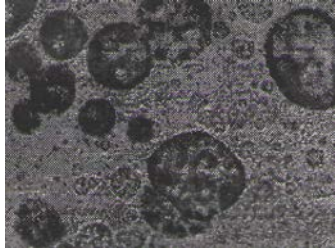
Проведоха се лабораторни изследвания с микроскоп на различните състави на микроемулсиите, резултатите от които представяме по - долу в таблица.4.4.

Таблица.4.4

Влияние на състава на микроемулсиите върху тяхната стабилност

Състав на емулсията	Условия за получаване	Физическа стабилност	Снимки
1	2	3	4
Р-р мин.соли-30% в т.ч.: амониева селитра -30% карбамид -40% вода -30% ТО 5 -1% гориво -70% в т.ч.: И-20А -93% <u>стеар.киселина -7%</u>	Скорост на разбъркване - 1300 об/мин Време на разбъркване - 10 мин.	Стабилна в течение на 6 месеца.	
Р-р мин.соли-30% вт.ч.: амониева селитра -30% карбамид -40% вода -30% ТО 5 -1% гориво -70% в т.ч.: растит. масло -93% <u>стеар.киселина -7%</u>	Скорост на разбъркване - 1300 об/мин Време на разбъркване - 10 мин.	Стабилна в течение на 14 месеца.	

Продължение Таблица 4.4

1	2	3	4
Р-р мин.соли-30% в т.ч.: амониева селитра -30% карбамид -40% вода -30% ТО 5 -1% гориво -70% в т.ч.: растит. масло -78,3% <u>стеар.киселина</u> -5,9% ДНТ -15,7%	Скорост на разбъркване - 1300 об/мин Време на разбъркване - 2 мин.	Стабилна в течение на 11 месеца.	
Р-р мин.солей-30% в т.ч.: амониева селитра -30% карбамид -40% вода -30% ТО 5 -1,5% гориво -70% в т.ч.: И-20А -95,0% <u>стеар.киселина</u> -5%	Скорост на разбъркване - 1300 об/мин Време на разбъркване - 10 мин.	Стабилна в течение 1 месеца.	
Р-р мин.соли-30% в т.ч.: амониева селитра -30% карбамид -40% вода -30% ТО 5 -1,5% гориво -70% в т.ч.: растит. масло - 78,4% <u>стеар.киселина</u> -5,9% ДНТ -15,7%	Скорост на разбъркване - 1300 об/мин Време на разбъркване - 10 мин.	Стабилна в течение на 1 месеца.	
Р-р мин.соли-20% в т.ч.: амониева селитра -30% карбамид -40% вода -30% ТО 5 -1,5% гориво -80% в т.ч.: И-20А -95 % <u>стеар.киселина</u> -5%	Скорост на разбъркване - 1300 об/мин Време на разбъркване - 10 мин.	Стабилна в течение на 5 месеца.	
Р-р мин.соли-10% в т.ч.: амониева селитра -30% карбамид -40% вода -30% ТО 5 -1,5% гориво -90% в т.ч.: И-20А -95 % <u>стеар.киселина</u> -5%	Скорост на разбъркване - 1300 об/мин Време на разбъркване - 2 мин.	Стабилна в течение на 5 месеца.	

Продължение Таблица 4.4

1	2	3	4
Р-р мин.соли-10% в т.ч.: амониева селитра -30% карбамид -40% вода -30% ТО 5 -1,5% гориво -90% вт.ч.: растит. масло - 95% <u>стеар.киселина -5%</u>	Скорост на разбъркване - 1300 об/мин Време на разбъркване - 10 мин.	Стабилна в течение 4 месеца.	

От извършената работа в тази част, могат да се направят следните основни изводи:

1. Извършен е подробен анализ на различните видове емулсии
2. На база експериментите на физикомеханичните свойства на емулсията е разработена технология за получаване на микроемулсия „М/В”
3. Анализирана е необходимостта от конструиране на съоръжение за ефективно получаване на микроемулсия „М/В”. Разработени са технология и съоръжения за производство на емулсия, както и са изследвани физикохимичните характеристики и използването на емулсията на създаване на екологично чист експлозив.
4. Извършени са успешни предварителни експерименти за подобряване качествата на емулсиите при приготвянето им. За целта са използвани специално отредени отделни помещения в завод Миджур, с. Горни Лом.
5. Оценена е надеждността и ефективността на метода за получаване на микроемулсия от типа „М/В” с използване на масла от растителен произход.

4.2. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА ЗАМЯНА НА ПОРЪОЗНАТА АМОНИЕВА СЕЛИТРА СЪС СЕЛСКОСТОПАНСКА АМОНИЕВА СЕЛИТРА

Експлозивите съдържащи АС и ДГ са много по-безопасни за работа от другите експлозиви поради своята ниска чувствителност към механични въздействия. В сравнение с прахообразните те са с добра сипкавост и не се спичат.

Понастоящем един от най-използваните окислители в цялата взривна техника в света е амониевия нитрат (амониевата селитра) NH_4NO_3 .

Гранулите на порестата амониева селитра са с плътност $1,45 - 1,50 \text{ g/cm}^3$, а насипната плътност $0,75 - 0,78 \text{ g/cm}^3$ срещу $0,85 - 0,95 \text{ g/cm}^3$ на обикновената селитра.

Типът на горивото (минерално масло или ДГ) влияе качествено на продукта и най-вече върху взривните свойства:

- чувствителност към детонация, скорост на взрива и количество и състав на отделящите се при взрива газове. Горивото трябва да има пламна температура над 60°C. Вискозитетът на горивото също оказва влияние на Анфо. При повишаване на вискозитета на горивото намалява поглъщаемата способност на АН.

При нисък вискозитет поглъщателната способност на АН се повишава. За проследяване равномерното разпределение на горивото в порите на АН към него добавят 5-10ppm оцветител (ppm – една част на хиляда части).

Смесването на АН и горивото се извършва механично и цели равномерното разпределяне на горивото. Лошото смесване води до непрогнозируемо инициране, намаляване мощността на експлозива, увеличено количество на отровни газове, отделящи се при взривяване.

Както се вижда от проведения експеримент, използването на селскостопанска или техническа АС за производство на АНФО експлозиви е нецелесъобразно при използването на дизелово гориво.

Ето защо бяха проведени допълнителни лабораторни изследвания, при които части от порьозната селитра бе заменяна със селскостопанска. С увеличаване на съдържанието на последната поглъщащата способност от дизеловото гориво на места се променяше, съгласно данните дадени в табл.4.7

Таблица.4.7

Зависимост на поглъщащата способност на смеси от амониеви селитри

ПАС	САС	Поглъщателна способност след 24 часа, %
100	0	10
75	25	5
50	50	3,5
25	75	2
0	100	1,2

На базата на описаната в глава втора методика бяха извършени серия лабораторни изследвания на задържащата способност на селскостопанската селитра на ДГ, РМ и смес на ДГ и РМ- МЕРМ, както и на избраната от нас микроемулсия. Резултатите от проведените изследвания са дадени в таблица 4.8.

Задържаща способност на САС, на различни течни компоненти

Компоненти	Хомогенност на сместа след, часа					
	6	12	24	48	72	360
ДГ	да	не	не	не	не	не
РМ	да	да	да	не	не	не
МЕРМ	да	да	не	не	не	не
микроемулсия 1	да	да	да	да	да	не
микроемулсия 2	да	да	да	да	не	не
микроемулсия 3	да	да	да	да	не	не
микроемулсия 4	да	да	да	да	да	да
микроемулсия 5	да	да	да	да	да	да

От проведения лабораторен експеримент за определяне задържащата способност на САС може да се направи извода, че подходящи за по-нататъшни изследвания са микроемулсии №4 и № 5 , с което да продължат изследванията на новоразработваните ЕМ.

Изхождайки от състава и технологиите за получаване на микроемулсиите се налага изводът, че за производствени изследвания е необходимо да се използва микроемулсията, която притежава по-ниска себестойност като цяло при други равни условия, т. е. микроемулсия № 5.

Основният недостатък на взривните смеси получени въз основа на ПАС, освен високата им стойност, е ниската насипна плътност, което обуславя понижаването на обемната енергия на взрива на сондажните заряди и на качеството на раздробяване на скалните масиви.

Вторият проблем на взривните смеси тип АНФО е ниската водоустойчивост, свързана с лоша адхезия на течните нефтопродукти към повърхността на частите на амониевата селитра, водеща към разтваряне на амониевата селитра в обводнените сондажи и към загуба на детонационната им способност.

Това и наложи разработката на взривен състав, включващ САС и микроемулсия, получавана при добавяне на вода към въгледородно гориво с повърхностно-активни вещества (ПАВ). В качеството на ПАВ се използват полиетери на пентаеритрит и глицерин с мастни и синтетични киселини с дълга въгледородна верига C₁₂-C₂₅.

При пневмозареждане този първоначално разработен експлозив лошо се разбъркваше в бункерите на зарядните машини, полепваше по стените на зарядния маркуч и го запушва, което затруднява процеса на пневмозареждане.

Благодарение на високата проникваща способност на дадения тип емулсия, няма необходимост да бъде използвана порьозна амониева селитра.

Експериментално се установи, че част от емулсията, състояща се от воден разтвор на органично гориво – карбамид и част от течното гориво, за сметка на капилярния ефект през микропори и микропукнатини, прониква в структурата на гранулите и кристалите на амониевата селитра по цялата ѝ маса, при това част от растителното и нефтеното масло остават на повърхността на частиците, създавайки хидрофобна лента, пречеща за разтваряне на гранулите на амониевата селитра.

Структурата на горивната фаза представлява микроемулсия от типа „масло във вода”. Микрочастиците на тази емулсия имат външна обвивка, състояща се от воден минерално-органичен разтвор и вътрешна дисперсна фаза, която включва течное гориво. Последното може да има нефтен или растителен произход.

Поради високата проникваща способност на този тип емулсия, няма необходимост от използването на порьозна амониева селитра. Дисперсната фаза на емулсията, състояща се от течное гориво, за сметка на капилярния ефект чрез микропорите и микро гранулите или кристалите на амониевата селитра прониква в целия и обем.

На фиг.4.15. е дадена визуализация на проведените изследвания. За проследяване равномерното разпределение на горивото в порите на АС към него добавят 5-10ppm оцветител (ppm – една част на хиляда части). И в двата мерителни цилиндъра е поставена селскостопанска АС, но в първия е добавена микроемулсия от типа М/В в количество от 5,5%, а във втория - същото количество ДГ.

а)



б)



Фиг.4.15. Сравнително изследване на попиващата способност на САС: а) - смесена с 5,5% емулсия; в) - смесена с 5,5% дизелово гориво

Експериментално бе доказано, че задържащата способност на амониевата селитра по отношение на горивната емулсия, представлява по маса около 7.5%. Такова количество горивна фаза е напълно достатъчно за получаване на взривни състави с леко отрицателен кислороден баланс.

В процеса на изследвания се установи, че горивната емулсия притежава свойства на електролит, а взривните състави на нейна основа не са склонни към събиране на повърхността си на заряди от статично електричество, както в процеса на производство, така и при транспортирането и непосредственото зареждане.

Изследванията на физико-химичните свойства и взривните характеристики на състави от подобни експлозиви показаха, че по основните показатели разработения и представен под търговска марка „Видексан” експлозив превъзхожда известните аналози.

Резултатите от изследванията на Видексан и известните до сега експлозиви за граждански цели от подобен род са дадени в таблица 4.10.

От данните в таблица 4.10. се вижда, че Видексана има по-голяма плътност, по-малък критичен диаметър на открит заряд в полиетиленова обвивка и по-висока скорост на детонация. Високата детонационна способност на взривната смес се обуславя от това, че водномаслената емулсия тип «масло във вода» прониква във вътрешната структура на гранулите на АС. Твърдите частици на АС, в резултат на въздействие върху тях на горивната водноминерална фаза, придобиват способността да се абсорбират и да удържат компонентите на водномаслената емулсия. Благодарение на равномерното разпределение на течното гориво в структурата на окислителната фаза, се осигуряват максимални условия за пълнотата на протичане на реакцията на взривното превръщане.

Високата безопасност и ниската токсичност на разработената взривна смес се обуславя от използването на водномаслена емулсия тип М/В, в която течната горивна фаза е диспергирана в голям обем на водоминерален разтвор, който е електролит и има висока електропроводност.

Таблица 4.10.

Сравнителни характеристики на Видексан и други грубодисперсни експлозиви

Название на продукта	Насипна плътност, g/cm ³	Критичен диаметър, mm	Скорост на детонация, km/s	Специфична електропроводност, Ω.m	Вредни газове, условен СО l/kg
Видексан	0.95 – 0.98	60 - 70	3.4 – 3.6	150 - 200	60
ГДА 79/21	0.85 – 0.90	50 – 70	3.2 – 3.6	10 ⁻⁵	70
Анфо Л	0.92 – 0.96	60 - 80	2.8 – 3.2	10 ⁻⁴	80

При съхранение на продукта в течение на шест месеца не са наблюдавани изменения на неговите физически свойства и взривни характеристики. При това отсъства каквото и да е изменение на външния му вид, няма признаци на спичане на материала и отделяне от него на течна фаза, като в същото време здравината на гранулите се запазва.

За описания взривен състав е подадено заявление за патент в Р.България. Предстои провеждането на съответните промишлени изпитвания на открити и подземни рудници не опасни по газ и въглищен прах.

Особено важно условие за постигане на технически резултат е използване като компонент на взривния състав на водомаслена емулсия тип „масло във вода”, състоящи от растителни масла, водни разтвори на карбамид, амониева селитра и емулгатор, които в заявено количествено съотношение осигуряват висока физико-химичната стабилност на композицията, при това наличието в емулсиите на карбамид позволява да се използва взривния състав при взривяване на сулфидните руди, например, медни и оловно-цинкови руди.

4.3. ИЗСЛЕДВАНЕ И РАЗРАБОТВАНЕ НА РЕЦЕПТУРИ И СМЕСИТЕЛНИ СЪОРЪЖЕНИЯ ЗА ЕМ.

4.3.1 Определяне свойствата на енергетичния материал

Същността на настоящата идея за нова взривна смес от типа АНФО е използването на водомаслена микроемулсия, съвместима с твърдите частици на АС. Благодарение на високата проникваща способност на този вид емулсия, няма необходимост да бъде използвана ПАС. От извършените научни изследвания бе установено, че такава емулсия е определима, състояща се от воден разтвор на органично гориво - карбамид и част от течно гориво, за сметка на капилярния ефект през микропори и микропукнатини прониква в структурата на АС по цялата ѝ маса, при това част от високолетливата фракция състояща се от растително или нефтено масло остават на повърхността на частиците, създавайки хидрофобна ципа, пречатстваща разтварянето на гранулите на АС. Също така бе установено, че емулсията притежава свойството на електролит, а експлозивите, създадени на нейна основа не са склонни да събират на повърхността си заряди на статично електричество както при производство, така и при зареждане на взривните дупки и сондажи. Измереното относително електрическо съпротивление на емулсията тип „М/В” е 5-20 $\Omega \cdot m$, а на гранулите от АС напоени с такава емулсия е по-малко от 160 $\Omega \cdot m$.

Въз основа на тези основни изисквания бе компаниран състав на взривни смеси съдържащ следните компоненти в тегловни проценти : 92÷94% амониева

селитра и $6\div 8\%$ водномаслена емулсия, при това емулсията съдържа $70\div 85\%$ растително масло или неговата смес с нефтено масло или МЕРМ, $4,4\div 9\%$ амониева селитра, $4,5\div 9\%$ вода, $6\div 12\%$ карбамид и $0,1\div 0,5\%$ повърхностно-активни вещества, при това повърхностно-активните вещества се въвеждат във воден разтвор при следното съотношение на компонентите, тегл. %:

Растителни масла или МЕРМ	70-85
Амониева селитра	4,4-9
Карбамид	8-12
Вода	5,9-8,5
Повърхностно-активни вещества	0,1-0,5

Емулсията, като гориво представлява водномаслена микроемулсия, съвместима с твърдите частици на амониевата селитра.

Микрочастиците на такава емулсия имат външна обвивка, състояща от воден минерално-органичен разтвор, и вътрешна фаза, която включва растителни масла или тяхната смес с течните нефтопродукти. Използването на растителни масла в емулсиите се обуславя с това, че те са по-леки, отколкото течни нефтопродукти, създават устойчиви водомаслени емулсии. Това се обяснява с това, че растителните масла за сметка на полярността и наличието на хидрофилни функционални групи (CO , COOH) на молекули намаляват междуфазово повърхностно напрежение на емулсиите, което улеснява образуването им, а нефтопродуктите (предимно неполярни парафини) увеличават междуфазово повърхностно напрежение в емулсиите, което изисква допълнителен разход на емулгатор за създаване на емулсия.

Благодарение на високата проникваща способност на подобен тип емулсия, няма необходимост да бъде използвана поръозна амониева селитра.

4.3.2. Изследване на влиянието на кислородния баланс върху количеството и вида на отделящите се токсични газове

1. Общеизвестно е разбирането от чуждестранни и наши учени, че при взривяване на взривни вещества с нулев кислороден баланс, при които кислородът е точно толкова, колкото е необходимо за изгарянето на въглерода до CO_2 и водорода до H_2O , взривната химична реакция протича най-пълно с максимално окисляване на въглерода и водорода, като се отделя възможно най-голямо количество топлина. При взривяване на експлозиви с недостиг на кислород (отрицателен КБ), въглеродът се окислява до въглероден монооксид (CO) вместо до CO_2 при което се отделя значително по-малко топлина. При взривяване на ВВ с

излишък на кислород (положителен КБ) се получават силно токсичните азотни оксиди, при което освен това реакцията е ендотермична, т.е. поглъща се топлина.

2. Според Правилника за безопасност на труда при взривни работи действащ в нашата страна, а така също и според нормативните документи на редица други страни се препоръчва промишлените взривни работи да се извършват с т.н. балансиран взривни вещества т.е. такива с нулев или около нулевия кислороден баланс.

3. В изпълнение на изискванията и методите приети от Европейския съюз в нашата страна са извършени мащабни изследвания за механизма на взривната химична реакция и формулата за протичането и като се установяват следните факти:

а) При взривната химична реакция на всички видове експлозиви вследствие на високата температура и налягане част от водорода и въглерода се свързват помежду си, като се образуват определено количество сумарни въглеводороди C_xH_y . Вследствие на това при така наречените балансиран експлозиви остава излишък на кислород, вследствие на което те дефакто стават с по-голям или по-малък положителен кислороден баланс, т.е. стават дебалансиран.

б) При всички експлозиви с нулев кислороден баланс, т.е. балансиран експлозиви се отделят значителни неустановени до сега силно токсични азотни оксиди от 20 до 30l/kg експлозив. Това е така, защото тези вещества са дефакто с излишък на кислород поради образуването на определено количество въглеводороди.

в) При нафтоселитрени експлозиви взривната химична реакция протича по-пълно и се отделят значително по-малко сумарни токсични газове при предварително зададен отрицателен кислороден баланс от порядъка на минус 7 до минус 12%, при което се компенсира образуването на сумарни въглеводороди.

4. От извършения анализ на развитие на нафтоселитрените взривни смеси в света, можем на направим извод, че основен недостатък при разгледаните нафтоселитрените взривни смеси е ниската водоустойчивост, свързана с лоша адхезия на течните нефтопродукти към повърхността на частиците на АС. Освен това ДГ и нефтените масла са санитарно и екологично опасни вещества, а във връзка с високата стойност на нефтопродуктите, тяхното използване в големи количества намалява общата икономическа ефективност на взривните работи.

Независимо от горните недостатъци, нафтоселитрените експлозиви като най-евтини трябва да намерят значително по-широко приложение за взривни работи в подземни и открити условия. За това, разбира се, трябва да се разработи подходяща взривна смес, както и да се определят най-добрите показатели и съдържание на компонентите ѝ, които не са изследвани и определени към настоящия момент в научните среди.

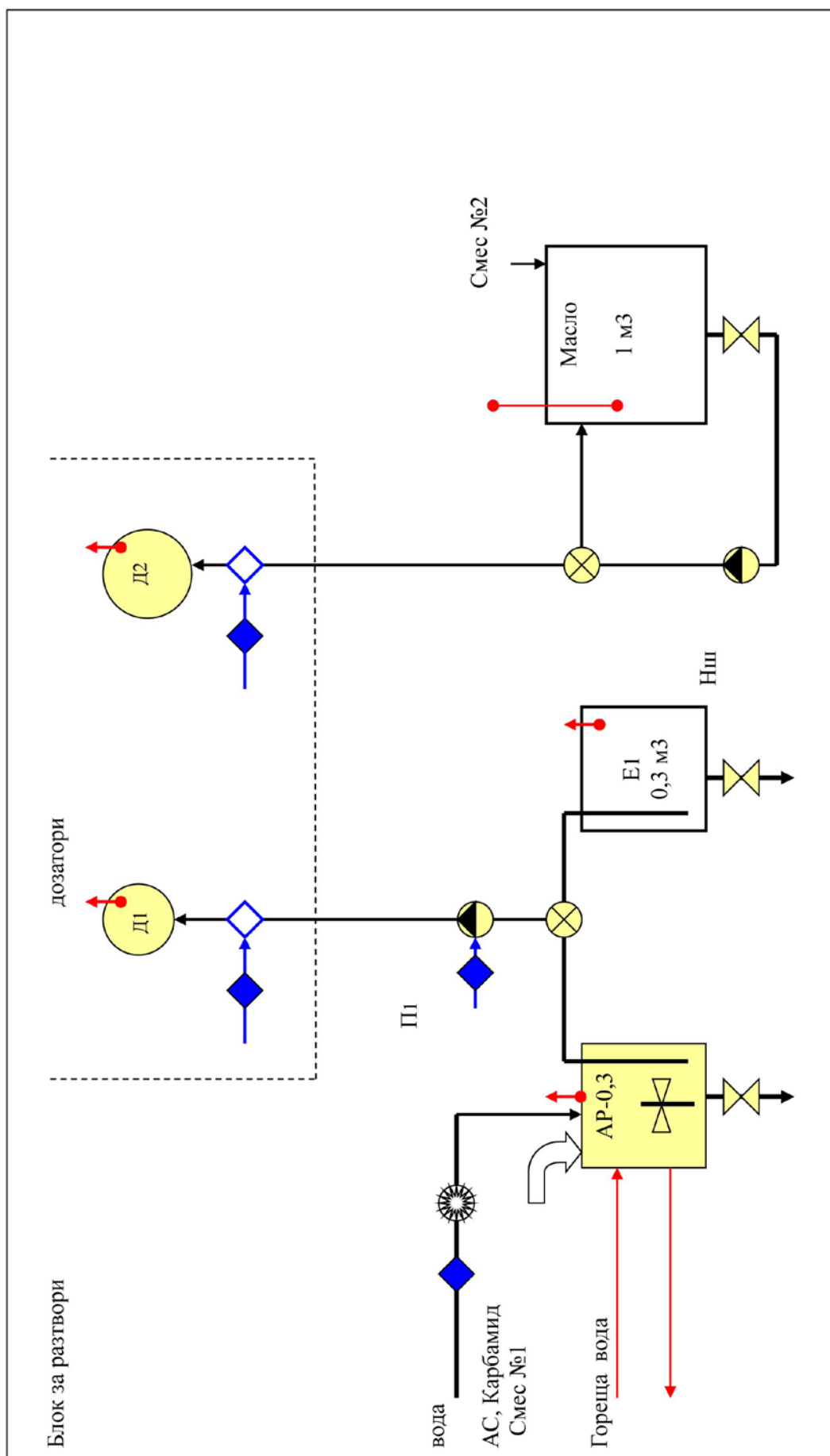
4.4. РАЗРАБОТВАНЕ И ЕКСПЕРИМЕНТИРАНЕ НА ЛАБОРАТОРНО - ПОЛИГОННИ СЪОРЪЖЕНИЯ ЗА БЕЗОПАСНО И ЕФЕКТИВНО СМЕСВАНЕ НА КОМПОНЕНТИТЕ.

Производството на експлозиви за граждански цели е взриво и пожароопасен процес и изисква особени условия за осигуряване на безопасността на персонала, опазване на съоръженията, зданията и околната среда.

Технологичната последователност за смесване на новите състави е следната:

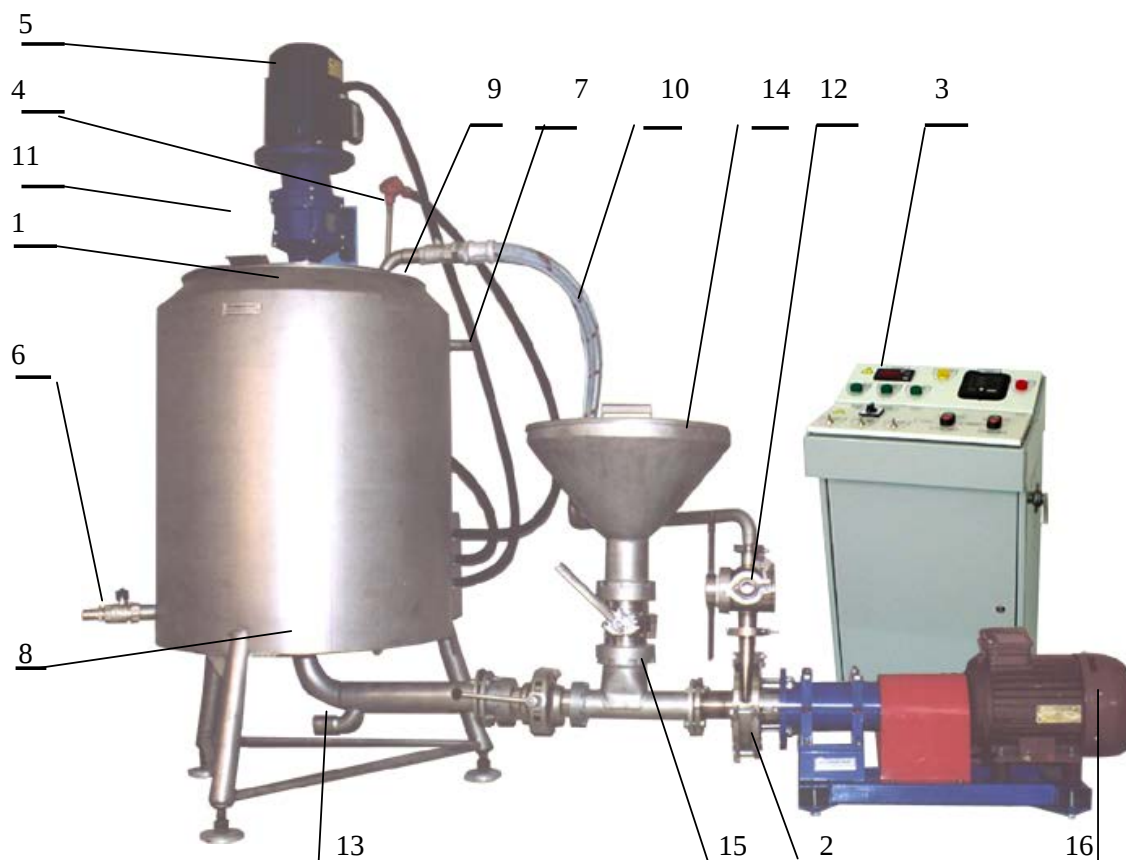
В конструирано и изработено подходящо смесително устройство се изсипват компонентите за приготвяне на микроемулсия, след което се разбъркват до получаване на течна фаза при температура 80 °С. Така приготвената емулсия се прибавя към селскостопанска гранулирана амониева селитра. Сместа се разбърква от 7-8 мин до получаване на еднородна смес.

На фиг. 4.18. е представена разработена блок- схема за приготвяне разтвора на окислителя, а на фиг. 4.22. и 4.23. са представени принципните схеми на блока за производство на микроемулсия и общ вид на разработеното оборудване за емулгация.



Фиг. 4.18. Схема на блока за приготвяне развора на окислителя.

На фиг. 4.23 е дадена обобщената блок схема за производство на ЕМ.



Фиг.4.23. Оборудване за производство на микроемулсия, където:

- 1 – реактор; 2 – помпа-хомогенизатор; 3 – блок за управление; 4 – температурен датчик; 5 – електро – задвижване на бъркалката; 6 – входен штуцер на "ризата"; 7 – изходен штуцер на "ризата"; 8 – долен изход на съда 9 – входен штуцер на съда; 10 – гъвкав метализиран маркуч от фторопласт; 11 – люк на горния капак; 12 – изпускателен възел; 13 – изходен штуцер за почистващ разтвор; 14 – бункер; 15 – зареждащо устройство; 16 – електрозадвижване на помпата-хомогенизатор.

Приготвената готова смес се дозира и пакетира в избрана за целта опаковка съгласно изискванията на АДР или се изсипва в бункер за натоварване в машина за механизирано зареждане.

Предимствата на предлаганата взривна смес се състоят в това, че се получава експлозив с висока детонационна способност и физическа стабилност, осигуряващи електростатическа и пожарна безопасност при транспортиране, съхранение и използване, санитарна и екологична безопасност при зареждане на взривните дупки и сондажи при извършване на взривните работи.

От извършения анализ могат да се направят следните основни изводи:

1. Оптималното съдържание на микроемулсията във взривните смеси, с което се гарантира висока проникваща способност с АС е от порядъка на 6 %.
2. От извършените изследвания се установи, че новата взривна смес може да се разработва без поставяне на допълнителни енергоносители.
3. Разработени са оптимални рецептури на новата взривна смес.
4. Разработена е технологичната последователност на смесване на компонентите на новата взривна смес.

Новата лабораторно-полигонна смесителна машина е изпробвана в производствени условия. От извършените експерименти могат да се направят следните основни изводи:

1. Конструираната, разработена и внедрена лабораторно- полигонна смесителна машина, наред с подготвящия и приеман модул и емулгатор са надеждни и безопасни за работа и са прости за употреба.

2. Разработената технология за производство гарантира получаването на енергетичен материал с висока детонационна способност, повишена водоустойчивост, физическа стабилност и насипна плътност.

3. Разработената технология и машини дават възможност взривната смес да се приготвя с използване на микроемулсия , състояща се от воден разтвор на органично гориво - карбамид и част от течено гориво. За сметка на капилярния ефект през микропори и микропукнатини тя прониква в структурата на АС по цялата ѝ маса, при това част от високолетливата фракция на растителното масло остава на повърхността на частиците, създавайки хидрофобна ципа, пречатстваща разтварянето на гранулите на АС.

4. Разработените съоръжения и технология дават възможност за произвеждане на опитни образци от новия ЕМ, като се гарантира безаварийното и безопасно хомогенизиране на всички компоненти.

ГЛАВА ПЕТА

ЛАБОРАТОРНО-ПОЛИГОННИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА РАЗЛИЧНИ ОПИТНИ ОБРАЗЦИ

Въз основа на всички досегашни резултати бяха произведени различни опитни образци на новоразработения експлозив с микроемулсия. Извършиха се пълни лабораторно - полигонни изследвания на опитните образци в съответствие с Европейските изисквания.

За извършване на лабораторно-полигонните изследвания на новия експлозив за граждански цели първоначално бяха произведени по 250 kg от двата вида опитни образци взривни смеси. Това количество се получава от зареждането на смесителната машина за двата вида взривни смеси. Устройството на оборудването и начина на получаване на микроемулсията и самата взривна смес бяха описани в предишните глави. След необходимата хомогенизация сместа се пакетира в полипропиленови торби с полиетиленова вложка или се зарежда в зарядни машини за механизано зареждане, предвидена е възможност и за патрониране на енергетичния материал.

5.1. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПЛЪТНОСТТА, ЕЛЕКТРОПРОВОДИМОСТТА И РАЗТВОРИМОСТТА ВЪВ ВОДА НА ИЗРАБОТЕНИТЕ ОПИТНИ ОБРАЗЦИ

Плътността и водоустойчивостта на опитните образци са изследвани съгласно разработените и приети методи и стандарти на изследване в нашата страна.

В табл. 5.1 са дадени получените обобщаващи резултати за двата вида опитни образци.

Таблица 5.1

Плътност и водоустойчивост на опитните образци № 1 и 2 със замяна на 50 % и 100 % поръозна амониева селитра със селскостопанска селитра

Опитен образец	№ на опитите	Плътност g/cm ³	Водоразтворимост , %				
			След 6 h	След 12 h	След 24 h	След 48 h	След 72 h
Образец №1	1	0,834	84,07	87,12	89,49	100	100
	2	0,846	85,34	88,04	90,36	100	100
	3	0,852	84,56	87,78	89,79	100	100
Образец №1	средно	0,844	84,66	87,65	89,88	100	100
Образец №2	1	0,906	85,26	86,78	90,24	100	100
	2	0,897	85,03	88,32	91,05	100	100
	3	0,892	84,65	87,54	90,68	100	100
Образец №2	средно	0,898	84,98	87,55	90,66	100	100

Резултатите от изследванията на новоразработените проби ЕМ на електропроводност са дадени в таблица 5.2.

Таблица 5.2

Относително електрическо съпротивление на опитните образци

Опитен образец	№ на опитите	Относително електрическо съпротивление, $\Omega.m$
Образец №1	1.	164
	2.	143
	3.	156
Образец №2	1.	167
	2.	154
	3.	141

От получените резултати се установи следното:

1. Плътността на взривните смеси и на двата опитни образци е в границите 0,850-0,900 g/cm³, с което се удовлетворяват предварително зададените параметри.

2. Плътността на Опитен образец № 2 е по-голяма поради факта, че съдържа само САС, която има по-голяма плътност.

3. Разтворимостта на двата опитни образци е голяма, като след 6 часа е около 85 %, а на 24-тия час около 88 %.

4. Относителното електрическо съпротивление е в границите на $154 \Omega \cdot m$, което се дължи на електропроводността на използваната микроемулсия.

От извършените научни изследвания бе установено, че емулсия състояща се от воден разтвор на органично гориво - карбамид и част от течено гориво, за сметка на капилярния ефект през микропори и микропукнатини прониква в структурата на АС по цялата ѝ маса, при това част от високолетливо растително и/или нефтено масло остават на повърхността на частиците, създавайки хидрофобна ципа, пречатстваща разтварянето на гранулите на АС. Също така бе установено, че емулсията притежаваща свойствата на електролит, предполага експлозивите, създадени на нейна основа да не са склонни да събират на повърхността си заряди на статично електричество както при производство, така и при зареждане на взривните дупки и сондажи. Измереното относително електрическо съпротивление и на двата образца е в рамките на $154 \Omega \cdot m$.

От анализа на получените резултати от изработването и пакетирането на опитните образци и от извършените изследвания могат да се направят следните препоръки:

а) по отношение на опитните образци

1. И двата вида опитни образци №1 и №2 са технологични, смесват се добре и безопасно в разработената и пусната в експлоатация лабораторно-смесителна машина.

2. Пакетирането на опитните образци позволява тяхното поставяне в пластмасови шлаухи с различни диаметри и тегла според нуждите на потребителите.

3. Инсталацията работи с проектната производителност и се обслужва с минимален персонал.

б) по отношение на физическата и химическа стабилност

1. И двата вида опитни образци не променят физико - химичните си качества след престояване до 12 месеца в стандартни складови условия.

2. Гаранционният срок, който следва да се определи е минимум 6 месеца, което е напълно достатъчно за този вид енергетични материали.

в) по отношение на водоустойчивостта и плътността на взривните смеси

1. Водоразтворимостта след 24 часов престой във вода на проби увити само в тензух е около 90 %.

2. Водоустойчивостта и на двата вида опитни образци не позволява те да бъдат използвани в обводнени условия, но за разлика от експлозивите тип АНФО могат да се използват във влажни взривни дупки и сондажи без риск от откази.

3. Плътността на двете проби експлозивни е $0,850-0,900 \text{ g/cm}^3$, като дава възможност с тях да се зареждат сухи без наличие на вода сондажи и температура на околната среда в границите от минус 35°C до 50°C

След проведените изпитвания на опитните образци се установи, че енергетичния материал представляващ зърнеста маса от 100% селскостопански гранулиран амониев нитрат и микроемулсия без странични примеси, се характеризира със следното:

Спецификация на използваните основни материали

1.	Амониев нитрат - гранули	1. Съдържание на общ азот на база сухо вещество, % min. 34,8 2. Влага, % max. 0,3
2.	Микроемулсия	1. Растителни масла /рапицово/ - 70% 2. Амониев нитрат – 9 % 3. Карбамид – 12 % 4. Лубризол – 1 % 5. Вода – 8 %

Химичен състав

Показатели	Стойности %	Допустими отклонения	
		мин.	макс.
Съдържание на амониев нитрат, %	91,5	90	93
Съдържание на микроемулсия, %	8,5	7	10

Физични характеристики на продукта

Показатели	Стойности	Допустими отклонения		Метод на изпитване
		мин.	макс.	
Плътност, kg/m ³	0,900	0,850	0,950	БДС EN 13631-13
Спичане	не се спича	не се спича	не се спича	БДС 14601:1998
Разслояване	не се разслоява	не се разслоява	не се разслоява	БДС 17408:1999

5.2. ИЗСЛЕДВАНЕ НА ОСНОВНИТЕ ФИЗИКО-ХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА ОПИТНИТЕ ОБРАЗЦИ

5.2.1. Методи за определяне съдържанието на кислород. Кислороден баланс и кислороден коефициент.

В зависимост от съдържанието на амониева селитра, без разлика от това, дали е порьозна или селскостопанска, защото кислородният баланс и на двата вида е +20 и съдържанието на микроемулсия (90 - 93%) в двата вида опитни образци, кислородният баланс е в границите както следва:

- Образец №1 КБ от минус 2,58 до минус 3,42%
- Образец №2 КБ от минус 2,58 до минус 3,42%

Полученият кислороден баланс отговаря на новите изследвания по този въпрос.

От получените резултати бе избран състав на новия ЕМ, съответстващ на кислороден баланс - 3,32.

5.2.2. Методи за определяне на чувствителността към различни физико-механични въздействия.

Експлозивите притежават свойството да преминават към бързо химично превръщане от различни видове външни въздействия.

Чувствителността на удар на двата вида опитни образци е определена по БДС EN 13631-4:2003. Този метод е приет поради възможността новосъздадената взривна смес да се сравни по този важен показател с останалите ЕМ допуснати в Р. България за употреба за граждански цели, на които все още не са извършвани изследвания по новия стандарт на ЕС приет и като БДС.

Определената чувствителност на удар на двата опитни образци по прибор №1 (10 kg тежест от 0,25m височина -2,5 kg/m) при изпитване на по 25 бр. проби показва чувствителност не по-малко от 30 J. Това значи, че при изпитване и на двата опитни образца (не се получава нито една реакция от 25 бр. опити при падане на тежест от 10 kg от разстояние 25cm.) По това изпитване новите опитни образци се нареждат по чувствителност на удар до най-ниско чувствителните експлозиви.

Ниската чувствителност на удар е гаранция за безопасното боравене с този тип енергетичен материал.

Чувствителността към триене на двата опитни образци е определена по БДС EN 13631-3:2003. Определената чувствителност към триене на двата опитни образци при изпитване на по 10 бр. проби показва липса на реакция при 360 N.

Получените резултати напълно отговарят на изискванията за безопасност на този вид енергетични материали.

5.2.3. Чувствителност към температурата на възпламеняване

Топлинната устойчивост на двата опитни образци на новата взривна смес със сенсibiliзатор микроемулсия е изследвана в съответствие със стандарт БДС EN 13631-2. В съответствие с изискванията на този стандарт на ЕС вече действащ и като БДС, проби с обем 100+4 ml поставени в затворени стъклени цилиндри се поставят в нагревателна камера за 48 h при температура 75+2⁰C. Следи се дали се получава реакция изразяваща се във взривяване на пробата или пламък, освобождаване на газ или самонагриване на образца.

От извършените изследвания се установи, че и двата вида опитни образци издържат на това изпитване, като не се отбелязва наличието на каквато и да е било реакция.

На таблица 5.3 са дадени получените резултати.

Таблица 5.3

Топлинна устойчивост на опитните образци новия експлозив със 50% и 100 %
замяна на порьозна селитра със селскостопанска АС

№	Вид на експлозива, опитен образец	Проби	Обем на пробите, ml	Насипна плътност, g/cm ³	Реакция	Загуба на маса, g
I	Образец №1 с 50% замяна на ПАС със САС	1	100	0,840	липса на реакция	Не
		2	100	0,840		Не
		3	100	0,840		Не
	Средно	-				
II	Образец №2 с 100% замяна на ПАС със САС	1	100	0,900	липса на реакция	Не
		2	100	0,900		Не
		3	100	0,890		Не
	Средно	-	100			

Предаването на детонация на двете проби е определена по БДС EN 15000-80. Опитите показват пълна детонация на изпитаните опитни образци.

➤ Определяне топлината на взрива

Топлината на взрива характеризира експлозива като източник на енергия и определя неговата работоспособност и параметри на детонация.

Топлината на взрива на двата опитни образци е определена по БДС EN 13631-15. От извършените изследвания се установи, че топлината на взрива на опитните образци е 5862 - 5863 kJ/kg.

➤ Определяне на температурата на взрива

Температурата на взрива на двата опитни образци е определена по БДС EN 13631-15. От извършените изследвания се установи, че температурата на взрива на опитните образци е 3024,00° K.

➤ Определяне работоспособността на експлозивите

Специфичната сила на двата опитни образци е определена по БДС EN 13631-15:2006. От извършените изследвания се установи, че специфичната сила на опитните образци е 1120,37 kJ/kg.

5.3. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ТОКСИЧНИТЕ ГАЗОВЕ ОТДЕЛЯЩИ СЕ ПРИ ВЗРИВНАТА ХИМИЧНА РЕАКЦИЯ В СЪОТВЕТСТВИЕ С ЕВРОПЕЙСКИТЕ ИЗИСКВАНИЯ

При изследване на отделните експлозиви се извършват по три опита като получените резултати се обработват, както за всеки отделен опит, така и средно за дадено ВВ. За сравнимост на резултатите в изпълнение на изискванията на ПБТВР, получените газове се преизчисляват в условен СО, като сумарните нитрозни оксиди NO_x определени за 1 kg ВВ се умножават по възприетия коефициент 6,5.

Изследването на отделящите се токсични газове при взривната химична реакция от опитните образци се извършиха по новоразработената методика в натиско-опорна камера с обем 142m³ в съответствие с изискванията на новия стандарт на ЕС EN13631-16 и новите световни тенденции. Изпитванията се извършиха на проби от по 500g експлозив, с междинен детонатор, поставени в здрави стоманени тръби за еднократна употреба, вместо в голяма мортира, както е по стандарта на ЕС [6].

На таблица 5.4.са дадени получените резултати.

Получените резултати показват, че по отношение на токсичните газови емисии опитните образци превъзхождат съществуващите към момента грубодисперсни експлозиви и по този начин ще замърсяват по-малко околната среда.

Токсични газове отделящи се при взривната химична реакция

№	Вид на експлозива, опитен образец	Проби	СО	NO _x	СО+NO _x	СО ₂	Усл.СО
I	Образец №1 50 % ПАС	1	20,1	8,7	28,8	45	63,7
		2	17,2	9,0	26,2	50	65,2
		3	23,2	10,0	33,2	48	64,2
		-	20,17	9,23	29,4	47,7	64, 37
II	Образец № 2 100% САС	1	18,1	10,1	28,2	47	63,2
		2	16,5	12,0	28,5	48	62,1
		3	19,3	9,4	28,7	45	64,4
		-	17,97	10,5	28,47	46,7	63,23

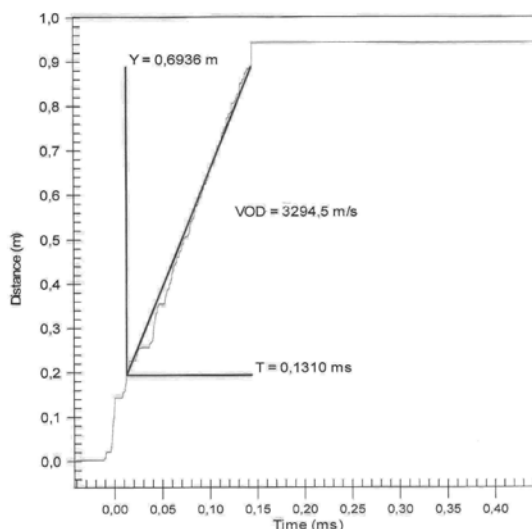
5.4.ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СКОРОСТТА НА ДЕТОНАЦИЯ

Скоростта на детонация на опитните образци е изследвана съгласно изискванията на стандарт на ЕС приет и като БДС 13631-14-2003. Пробите за изследване на скоростта на детонация са пакетирани в пластмасов шлаух с диаметри 80 mm.

За измерване на скоростта на детонационния процес се използва съвременния уред Микро-Трап.

Зарядите съгласно изискванията на Европейския стандарт се инициират с междинен детонатор 450 g пентолитов бустер.

На фиг. 5.5. са дадени получените средни и максимални скорости на детонация на опитен Образец №1 със 50% замяна на ПАС със селскостопанска селитра.

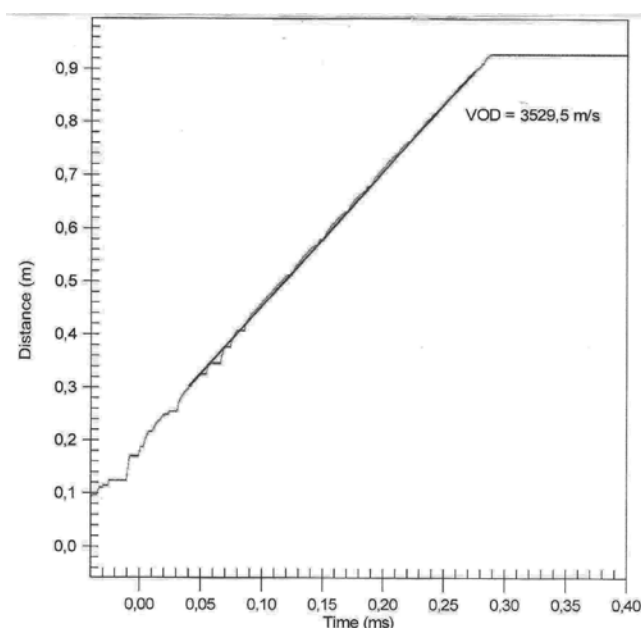


Фиг.5.5. Средна и максимална скорост на детонация на опитен образец №1 с 50% замяна на ПАС със селскостопанска селитра

Получената средна скорост на детонация от 3294 m/s и максимална от 3320 m/s са напълно задоволителни.

На фиг. 5.6 са дадени получените средни и максимални скорости на детонация на опитен образец №2 със 100 % замяна на ПАС със селскостопанска селитра.

Получената средна скорост на детонация от 3529 m/s е напълно задоволителна.



Фиг. 5.6. Средна и максимална скорост на детонация на опитен образец №2 със 100% замяна на ПАС със селскостопанска селитра

5.5.ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КРИТИЧНИЯ И СТАБИЛНИЯ ДИАМЕТЪР И ОПТИМАЛНИЯ МЕЖДИНЕН ДЕТОНАТОР.

Определянето на критичния диаметър се осъществява, чрез установяване на фактическото приемане на детонация или отказ на заряди със съотношение между дължината и диаметъра на патрона от 3 до 6. С цел да се избегнат усложненията при определяне на $d_{кр}$, иницирирането на зарядите се извършва с междинни детонатори, които два пъти превъзхождат минимално необходимите за осигуряване на устойчива детонация. Целта на изпитанията за определяне на $d_{кр}$ е да се установи минимално необходимия диаметър на заряда за устойчива детонация при най-неблагоприятни условия (в полиетиленов шлаух) и в същото време необходимите изисквания за устойчивост и надеждност на взривните характеристики на експлозиви в производствени условия.

Като критерий за чувствителност при определяне на $d_{кр}$ е приета величина обратна на $d_{кр}$. Това е направено за да може високата чувствителност да се характеризира с големи величини, а ниската чувствителност с малки. За критерий на устойчивост са приети пет последователни случая на предаване на детонация.

Известно е, че интервалите между изпитваните диаметри не бива да превишава $\frac{1}{4}d_{кр}$, т.е. при $d_{кр} < 25\text{mm}$ следва да се приемат интервали от 6 mm, при $25\text{mm} < d_{кр} < 50\text{mm}$ интервалите са 25 mm и при $d_{кр} > 150\text{mm}$ изпитанията трябва да се провеждат с интервали не по-малки от 75 mm. Следователно е необходимо да се изпитват следните диаметри: 12, 18, 25, 37, 50, 75, 100, 125, 150, 225 mm (това са десет размера, от които само половината или по-малко са необходими за изпитване на не капсул-чувствителни взривни смеси). Заряди имащи критичен диаметър по-голям от 228 mm се считат за негодни за промишлено използване.

Стойността на $d_{кр}$ на чувствителните и не чувствителните към КД експлозиви трябва да бъде около 0,6 ($\pm 0,2$) $d_{ВД}$, където $d_{ВД}$ - диаметър на взривната дупка или сондажа, в който се предполага да се зарежда експлозив. Осигуряването с такъв запас е необходимо, защото въпреки, че значението на $d_{кр}$ получено при взривяване в сондаж е по-малко от това получено при изпитания, в сондажите действат достатъчно много неконтролируеми фактори.

От друга страна, с цел да се намали до минимум риска е целесъобразно да се използват експлозиви с максимален критичен диаметър, осигуряващ устойчиви взривни характеристики в производствени условия.

Критичният и стабилен диаметри се определят по БДС 15541-82 и БДС 15137-82 чрез измерване на скоростта на детонация на заряди в пластмасова обвивка с различни диаметри, като зарядите се взривяват със стандартен 450 g. пентолитов бустер.

От извършените изпитвания се установи, че критичният диаметър на разработените енергетически материали е не повече от 50 mm, а стабилният е не повече от 80 mm, което е напълно задоволително и съответства на първоначално зададените параметри.

5.6. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА МИНИМАЛНИЯ МЕЖДИНЕН ДЕТОНАТОР

Целта на определянето на минималния междинен детонатор (ММД) по същество е същата, както определянето на $d_{кр}$, т.е. осигуряване на устойчиви взривни характеристики на ЕМ в производствени условия. За да не усложняваме определянето на ММД с влиянието на $d_{кр}$, диаметра на изпитваните заряди трябва

да бъде поне два пъти по-голям от серийно $d_{кр}$. Както и при определянето на $d_{кр}$, за мерна единица на чувствителността към ММД се използва неговата обратна величина (ММД)⁻¹. Тук, както и при определянето на $d_{кр}$, теглото на допълнителния междинен детонатор (МД) е целесъобразно да се увеличава в геометрична, а не в аритметична прогресия. Например, теглото на МД серия ЛБ (от лят пентолит – 55/45), серийно произвеждани от „Видекс” АД, започват от 75g, означаващи висока чувствителност към допълнителния детонатор и се удвояват с всеки следващ номер на серията. По този начин МД от серията ЛБ имат шест номера и тегло 72, 150, 230, 340, 450, 900g. От тях в производствени условия се използват последните пет номера и от икономически съображения тяхното тегло се отличава от реда на геометричната прогресия.

При определянето на минималния и оптималния междинен детонатор за опитните образци бяха използвани заряди с диаметър 80 mm. От получените резултати се установи, че:

- ММД е пентолитов лят бустер ЛБ-1 с тегло 72g;
- Оптималният междинен детонатор е пентолитов лят бустер ЛБ-1 с тегло 450g, при който се получава устойчива детонация без затихване на целия заряд при това пакетирани в пластмасов шлаух и взривявани на открито.

В зарядната камера(сондаж) тези параметри ще бъдат още по-добри. Последното твърдение се потвърди от експериментите, които бяха проведени чрез взривяване на образци от изследвания експлозив със 100% САС в стоманена тръба с вътрешен диаметър 52mm, при което бяха получени скорости на детонация в рамките на 3324, 3438, 3366 m/s.

5.7. АНАЛИЗ НА ПОЛУЧЕНИТЕ РЕЗУЛТАТИ ОТ ЛАБОРАТОРНО-ПОЛИГОННИТЕ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ОПИТНИТЕ ОБРАЗЦИ

Получените резултати от извършените физико-химични и взривни изследвания на опитните образци дават възможност да се обобщят показателите на разработения ЕМ със сенсibiliзатор микроемулсия представени по следния начин:

I. Взривни характеристики на продукта

Показатели	Стойности	Допустими отклонения		Метод на изпитване
		мин.	макс.	
Критичен диаметър, mm	50	-	50	БДС 15541-82
Стабилен диаметър, mm	80	-	80	БДС 15537-82
Пълнота на детонация	пълна детонация	пълна детонация	пълна детонация	БДС 15000-80
Скорост на детонация при Φ 80 mm и инициатор лят бустер 450g, m/s	3200	3200	-	БДС EN 13631-14
Минимален междинен детонатор, ТНТ пресовка 72 g	пълна детонация	пълна детонация	пълна детонация	БДС 15832-83
Оптимален междинен детонатор, лят бустер, 450g	пълна детонация	пълна детонация	пълна детонация	БДС EN 13631-10
Токсични газове в условен CO, l/kg	65	60	70	БДС 15410-81

II. Устойчивост на продукта към външни въздействия

Външни въздействия	Стойности и средства	Показатели	Метод на изпитване
Чувствителност към удар, J, не по-малко от	30	липса на реакция	БДС EN 13631-4
Чувствителност към триене, N	360	липса на реакция	БДС EN 13631-3
Чувствителност към огън	Да не се взривява	не се взривява	методика по АДР
Издръжливост към ниски температури /минус 35 °C, 6h / - средства за инициране	лат бустер 450g	пълна детонация	БДС EN 13631-7

Издръжливост към високи температури / 50 °C, 6h / -средства за инициране	лят бустер 450g	пълна детонация	БДС EN 13631-7
Термична устойчивост при температура 75°C, h	липса на реакция-	липса на реакция-	БДС EN 13631-2
Съвместимост на всички компоненти по отношение на тяхната физическа и химическа устойчивост	Компонентите да не влизат в химическа реакция, не се разлагат и да не променят свойствата си при съхранение в указаните условия	Компонентите не влизат в химическа реакция, не се разлагат и не променят свойствата си при съхранение в указаните условия	БДС 17360-94

III. Теоретични характеристики

Кислороден баланс, %	минус 3,32	БДС 17360-94
Обем на газа, l/kg	1011,51	БДС EN 13631-15
Топлина на взрива, kJ/kg	5862,39	БДС EN 13631-15
Температура на взрива, °K	3024,00	БДС EN 13631-15
Специфична сила, kJ/kg	1120,37	БДС EN 13631-15

От получените резултати при извършените изследвания могат да се направят следните заключения:

1. Устойчивостта към механични въздействия на новоразработения експлозив е отлична и той е безопасен за работа, както в открити кариери, така и в подземни рудници.

2. Топлината устойчивост на опитните образци изследвана по новия стандарт на ЕС е напълно удовлетворителна и осигурява безопасното им използване.

3. Получената плътност на образците 0,850-0,950 g/cm³ е напълно удовлетворителна и ще позволи с новите експлозиви да се работи в сухи забои.

4. Определените токсични газове от около 65 l /kg условен СО приравнява опитните образци до резултатите получени за грубодисперсни експлозиви, което е напълно удовлетворително.

5.Опитните образци имат сравнително малък критичен и стабилен диаметър от съответно не повече от 50mm и не повече от 80mm, което позволява да се използват успешно и в по-малки добивни кариери и строителни обекти.

6. Скоростта на детонация на опитните образци е отлична – над 3200 m/s, което ги нарежда до най добрите грубодисперсни експлозиви. Детонацията е устойчива и не се променя по дължината на заряда.

7. Новоразработеният енергетичен материал притежава добра електропроводност, благодарение на използваната за неговото изготвяне микроемулсия, което позволява неговото безопасно използване при механизирано зареждане.

ГЛАВА ШЕСТА

ТЕХНИКО-ИКОНОМИЧЕСКА ОЦЕНКА

При сравняване на ВВ по тяхната икономическа ефективност обикновено по опитен път намират разхода на ВВ и обема на сондиране на 1 m³ взривяван материал, а също стойността на неговото натоварване. По тези показатели се решава кое от сравняваните ВВ е по-ефективно да се използва в дадените условия и какъв икономически ефект може да се очаква от неговото използване.

Но при прогнозиране на икономическата ефективност на ВВ, отчитайки неговите взривни и някои физични свойства е по-удобно да се отнасят посочените разходи (без стойността на товарене) не на кубически метър взривена маса, а на размера на заряда от използваното ВВ, еквивалентно на техническа ефективност на 1 kg еталонно ВВ. Именно затова при предварителните изпитвания на ВВ е целесъобразно да се използва тази форма на оценяване.

В качеството на еталон се приема ВВ, обикновено използвани при дадени условия – класическо АНФО, произведено с ПАС и ДГ.

Съгласно метода на Л.В. Дубнов и И.Т. Колесниченко, основан на енергетическия критерий за ефективност, икономическата ефективност се изразява в стойностни показатели на полезно използваната енергия на ВВ. [2].

Икономическата ефективност може да бъде изразена с уравнението [18]:

$$E = \left[1 - \frac{\left(\frac{A_u}{\sum C} \right)_B}{\left(\frac{A_u}{\sum C} \right)_{em}} \right] \times 100, \% \quad (6.10)$$

Резултатите от направените изчисления по формула (6.10) са показани в таблица 6.1. За еталонно ВВ е прието ВВ АНФО.

Таблица 6.1.

Технико-икономически показатели на ВВ „Видексан”

№	Показател	АНФО	ВИДЕКСАН
1	Топлина на взрива, KJ/kg	6800	6862
2	Пълна идеална работа, KJ/kg	980	1120
3	Скорост на детонация ф80, m/s	2900	3200
4	Стойност на ВВ, лв/kg	1,15	1,10
5	Икономически ефект от използването на Видексан, %	-	16,31

От казаното по-горе могат да се направят следните изводи:

1. ВВ „Видексан” се произвежда по технология, която позволява значително намаляване на производствените разходи, а следователно и неговата себестойност.
2. Химическият състав на ВВ е така подбран, че осигурява висока скорост на детонация и работоспособност на ВВ, което позволява да бъдат намалени разходите за пробивни работи.
3. ВВ „Видексан” позволява да бъде зареждано механизирано, което води до намаляване стойността на зареждане.
4. Относителният показател на ефективност на ВВ „Видексан” при прието еталонно ВВ АНФО е 16,31 %, което означава, че с използването на новото ВВ ще се повиши икономическата ефективност с 16%.

ОСНОВНИ ИЗВОДИ

от извършената работа по дисертационния труд

От извършената работа по настоящата дисертация „Разработване и изследване на екологични високоенергетични материали” могат да се направят следните обобщени изводи:

1. От извършения анализ на развитие на нафтоселитрените взривни смеси в света, можем да направим извод, че основен недостатък при разглежданите нафтоселитрените взривни смеси е ниската водоустойчивост, свързана с лоша адхезия на течните нефтопродукти към повърхността на частиците на АС. Освен това ДГ и нефтените масла са санитарно и екологично опасни вещества, а във връзка с високата стойност на нефтопродуктите, тяхното използване в големи количества намалява общата икономическа ефективност на взривните работи.
2. Направен е подробен анализ на различните видове емулсии. Извършени са успешни предварителни експерименти за подобряване качествата на емулсиите при приготвянето им. За целта са използвани специално отредени отделни помещения в завод Миджур, с. Горни Лом.
3. Проведена бе фракционна очистка на смесено биогориво за определяне състава и физико-химичните свойства на продуктите на рафинация, влизащи във всяка температурна група на кондензата, като се установи, че най-добри резултати се получават при използването на метилови естери на рапицовото масло.
4. На база експериментите на физикомеханичните свойства на емулсията е разработена технология за получаване на микроемулсия „М/В”.
5. Оценена е надеждността и ефективността на метода за получаване на микроемулсия от типа „М/В” с използване на масла с растителен произход.
6. Изследвани са най-безопасните и ефективни технологии за производство на съвременни грубодисперсни експлозиви, както и най-производителните технологични схеми и смесителни машини.
7. Анализирана е необходимостта от конструиране на съоръжение за ефективно получаване на микроемулсия „М/В”. Разработена и утвърдена е документация за разработване на технология и съоръжения за производство на емулсия, както и за изследването на физикохимичните характеристики и използването на емулсията за създаване на екологично чист експлозив.
8. Изработени са съоръженията за получаване на микроемулсията, които са експериментирани в експлоатационни условия.
9. Проведените експерименти показаха, че благодарение на структурата на микроемулсията от типа масло във вода(М/В) обикновената селско–стопанска

амониева селитра може успешно да задържа около 7,5 % микроемулсия. Това количество горивна фаза е напълно достатъчно за получаване на взривни състави с подходящ кислороден баланс.

10. Установи се, че новата взривна смес се състои от амониева селитра в гранулирана или надробена форма, или смесите им във всяко съотношение, в качеството на окислител, а в качество на горивото – водомаслена емулсия тип „масло във вода”.

11. Установи се възможността за 100% замяна на ПАС със селскостопанска селитра-българско производство. Доказа се възможността селскостопанската селитра, като се смеси с други компоненти да се използва при създаването на експлозиви за граждански цели.

12. От извършените изследвания се установи, че новата взривна смес може да се произвежда без поставяне на допълнителни енергоносители.

13. Разработена е оптимална рецептура на новата взривна смес и технологичната последователност на смесване на компонентите на енергетичния материал.

14. За разработената взривна смес е подадено заявление за издаване на патент за изобретение (Приложение 1)

15. Разгледани са и са разработени подходящи методи за изследване на опитните образци, като са разгледани новоразработените стандарти на ЕС, както и българските действащи такива.

16. Определена е чувствителността към удар на изследваните опитни образци като се установи, че безопасният удар е с енергия 30J. Чувствителността на удар е определена по новите изисквания на ЕС.

17. Определена е топлинната устойчивост на изследваните опитните образци съгласно новите изисквания на ЕС след престояване на 48 часа в сушилня при температура $75 \pm 2^{\circ}\text{C}$. При тези изследвания не се установи взривяване на пробата или пламък, освобождаване на газ или самонагриване.

18. Изпитванията на начален импулс показват, че минималния донорен заряд, при който се получава устойчива детонация е 72g пентолитов бустер.

19. От извършените изследвания се установи, че опитните образци притежават необходимата физична и химична стабилност и могат да се използват както в открити, така и в подземни условия, не опасни по газ и въглищен прах. (Приложения 2, 3).

20. От извършените изследвания се установи, че опитните образци не са водоустойчиви и след 96 часа престой във вода практически губят и увеличават теглото си, т.е. практически се разтварят и поемат вода.

21. Разработеният ЕМ осигурява възможност за механизирано зареждане, с което се намаляват разходите за труд и се повишава на безопасността на труда при употреба.
22. Използването на местни суровини води до повишаване на конкурентоспособността на българската икономика чрез намаляване на себестойността и повишаване на качеството.
23. Насърчават се българските производители чрез използване на амониев нитрат само от българско производство, като се създават предпоставки за откриване на нови работни места.
24. Разработеният ЕМ осигурява намаляване на вредните емисии, което благоприятства опазване здравето на хората и опазване на околната среда.
25. Разработеният ЕМ е с отлични физико- химични показатели.
26. Отличните технически характеристики на разработения ЕМ позволяват да се намалят разходите за пробивни работи.
27. Разработената взривна смес с търговско наименование „Видексан“, притежава сертификат за безопасност (СЄ) от Централния минен институт в гр. Катовица, Полша (Приложение 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на извършената комплексна научно- изследователска работа беше създадено и внедрено ново поколение високоенергетичен материал.

Новоразработеният енергетичен материал е на база САС, произвеждана в нашата страна и микроемулсия разработена в хода на дисертационния труд. Използваните суровини и технологии за производство гарантират на първо място един безопасен за производство и употреба експлозив, който е електропроводим, а следователно изключително подходящ и за механизизирано зареждане.

На второ място, но не по значимост, новият експлозив е екологично чист и не замърсява над допустимите норми околната среда. Новоразработеният енергетичен материал е с отлични взриво-технически характеристики и е подходящ за работа, както в открити рудници и кариери, така и в подземни условия, в рудници не опасни по газ и прах, и в строителството, което се доказва с изпитателните протоколи на Минпроект ЕАД, чрез Направление научно-приложна дейност - Нотифициран орган от ДАМТН.

И не на последно място - новоразработеният енергетичен материал е евтин за производство и има отлични перспективи не само за българския, но и за европейските пазари.

В резултат на извършените теоретични, моделни и научно- приложни експерименти е постигната основната цел и са решени задачите на дисертационния труд. Получените резултати, създадените оборудване и технология са една добра база за продължаване на научноизследователската дейност в направление Разработване на нови екологично чисти високоенергетични материали. Комплексното изучаване и внедряване на нови изходни суровини, непрекъснато усъвършенстване на производствените технологии, създаването на иновативни, екологосъобразни и безопасни методи и процеси във взривопроизводството са най- важните стъпки по посока ефективно и цялостно управление на производството на високоенергетични материали.

НАУЧНИ И НАУЧНО- ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

Научните и научно-приложните приноси, реализирани в хода на настоящия дисертационен труд, могат да се синтезират както следва:

1. За първи път е изведен систематизиран подход към същността и механизмите на технологичното управление на производството на високоенергетични материали на базата на селскостопанска амониева селитра и микроемулсия, получена от растителни суровини. Въз основа на оригиналния технологичен подход, който обхваща теоретично и научно-приложно изучаване, анализ и изследване на всички аспекти при производството на високоенергетични материали е доказана необходимостта от разработването на конкретни инженерни решения, за ефективно управление на производството на високоенергетични материали.
2. Извършено е теоретично обобщение, оценка и комплексен анализ на постиженията свързани с разработването на различни видове емулсии използвани в промишлеността и взривопроизводството. Изучени са специфичните взаимовръзки и са обосновани възможностите за използването на микроемулсии на растителна основа, като алтернативни суровини в производството на експлозиви за граждански цели.
3. Научно обосновано е ново научно-приложимо и учебно направление-Технологично използване на възобновяеми растителни суровини за производство на високоенергетически материали.
4. Вследствие на системни и конкретни научни изследвания е идентифициран веществения състав на най-подходящата микроемулсия, на база на рапицово масло, позволяваща пълноценно заместване на нефтопродуктите в състава на микроемулсиите използвани във взривопроизводството.
5. Разработена е комплексна технология за получаване на нови високоенергетични материали на база селскостопанска амониева селитра, които са електропроводими, което изключва наелектризирането им, особено при механизирано зареждане.
6. Разработената и внедрена нова безопасна и екологично и хигиенно чиста технология за производство на разработените ново поколение високоенергетични материали е с висока производителност и използване на родни основни суровини за производство.
7. Разработени и внедрени са нови съвременни схеми за емулгация и смесване, гарантиращи екологично и безопасно производство на новите високоенергетични материали.

8. Конструиран и изработен е промишлен прототип на поточна линия, реализираща метода на емулгация и смесване, който е монтиран и доказал своята ефективност в завод „Миджур“, Видекс АД.
9. Изследвани са и са определени теоретичните характеристики и параметри на новото поколение високоенергетически материали.
10. Подадена е заявка за издаване на патент за изобретение № 109825/23.02.2007г.

Трудът представлява научна разработка, в която са предложени конкретни инженерни решения, базирани на формулирани технологични подходи, за ефективно технологично производство на високоенергетични материали на база растителни суровини.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

1. Mitkov V. Research and development of anew explosive mixture for mechanized loading, Conference proceedings from the International conference of Blasting techniques, Stara Lesna, Slovak Republic, 2008
2. Митков В. Совершенствование рецептуры и технологии получения простейших взрывчатых веществ, Московский Государственный Горный Университет, 2010
3. Mitkov V. Development of a new brand of coarse dispersed explosive based on technical ammonium nitrate. Drilling and Blasting Technology Balatonkenese, Hungary Republic, 07-10 September 2010
4. Mitkov V. Development and study of low sensitive and ecologically clean coarsely dispersed explosive. Lisbon conference proceedings, EFEE, Lisbon, 2011
5. Митков В. Изследване на физико-химическите показатели на биогорива на основата на рапицово масло. Годишник на Минно-геоложкия Университет „Св. Иван Рилски“ – София 2010
6. Митков В. Причини за наелектризиране при механизирано зареждане и начини за тяхното отстраняване. Сборник с доклади II-ра Национална научно-техническа конференция – Девин 2010
7. Митков В. Техничко-икономическа оценка на ефективността при използване на взривните вещества. Годишник на Минно-геоложкия университет „Св.Иван Рилски“, том 54, свитък II:Добив и преработка на минерални суровини, София 2011
8. Митков В. Доклад за изпълнение на ДОГОВОР № 2007BG161P0003/1.1.1-01/2007/СНII 02-25/Se-01, Създаване на програми и методики за измерване и изпитвания, София 2010.
9. Митков В. Доклад за изпълнение на Проект: Разработване и изследване на нов екологичен експлозив за граждански цели- „Разработване на метод, технология и съоръжения за получаване на микроемулсия, София 2010.
10. Митков В. Доклад за изпълнение на Проект: Разработване и изследване на нов екологичен експлозив за граждански цели - „Изследване и разработване на рецептури и смесителни съоръжения за нова взривна смес“, София 2010.
11. Митков В. Доклад за изпълнение на ДОГОВОР № 2007BG161P0003/1.1.1-01/2007/СНII 02-25/Se-01, Създаване на програми и методики за измерване и изпитвания- Изработване на опитни образци и извършване на лабораторно - полигонни изследвания на новия експлозив с микроемулсия, София 2010.

12. Митков В. Доклад за изпълнение на Проект: Разработване и изследване на нов екологичен експлозив за граждански цели- Икономическа, финансова и техническа оценка на продукта, София 2010.
13. Митков В. Обобщен доклад за изпълнение на Проект: Разработване и изследване на нов екологичен експлозив за граждански цели, София 2010.

ЛИТЕРАТУРА, ПОСОЧЕНА В АВТОРЕФЕРАТА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Барон В.Л., Кантор В.Х. Техника и технология взрывных работ в США. - М.: Недра, 1989.
2. Баум Ф.А., Станюкович К.И., Орленко Л.П. и др. Физика взрыва, Физматлит 2002.
3. Боцанов С.С. Структурная химия, - М.: Диалог, МГУ, 2000 -292 с.
4. Генералов М.Б. Механика твердых дисперсных сред в процессах химической технологии: Учеб.пособие для вузов. - Калуга.: Н.Бочкаревой, 2002 - 592 с.
1. Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. - М.: Машиностроение, 1972. - 207 с.
2. Дубнов Л.В., Бахаревиц Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества, - М.: Недра, 1988.
3. Камбурова Г. Взривни явления и експлозиви, Изд. къща „Св.Иван Рилски” МГУ.С.2007
4. Камбурова Г. Изследване на зависимостта между скоростта на детонация и съдържанието на кислород при грубодисперсните експлозиви, Годишник на МГУ, том 50, С. 2007.
5. Камбурова Г. Изследване на основните свойства на емулсионните взривни вещества с марка Елацити. Год.на МГУ, том 47, С.2004.
6. Камбурова Г., Митков В. Нови изследвания на газовите емисии отделящи се при взрива на емулсионни и нафтоселитрени експлозиви Словакия, 2006.
7. Ксюгуанг В. Эмульсионные взрывчатые вещества. М.:Красноармейск, 2002 - 380 с.
8. Кук М.А. Наука о промышленных взрывчатых веществах. - М.: Недра, 1980.
9. Кутепов А.М. Процессы и аппараты химической технологии.Т.2. М.: Центр „Интеграция”, 2001. - 600с.
10. Кутузов Б.Н., Нишпал Г.А. Технология и безопасность изготовления и применения взрывных веществ на горных предприятиях. М.: МГГУ, 2004, 246с.
11. Митков В. Технология на промишлените експлозиви, "Св.Иван Рилски" МГУ, С.2011.
12. Митков В. Производство на експлозиви за граждански цели. С.: МГУ, 2007
13. Митков В., Камбурова Г. Производство на експлозиви от утилизирани боеприпаси. С.: ИК „Св. Иван Рилски", 2007

14. Нишпал Г.А. Теория и практика взрывобезопасности энергоемких материалов. - М.: ЦЭИ „Химмаш”, 2002. - 140с.
15. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1981, стр. 311
16. Петков Б., Бъчваров К. Анализ на проблемите при утилизация на бойните припаси С, МО, 2002г., 100 с.
17. Пузырев Н.Г. Взрывчатые вещества, пиротехника, средства инициирования в послевоенный период., Гуманистик, 2001. - 928с.
18. Светлов Б.Я., Яременко Н.Е. Теория и свойства промышленных взрывчатых веществ. - М.: Недра, 1973.
19. Фингер М., Ли Е., Хелм Ф. Детонация и взрывчатые вещества. М.: Мир, 1981 с. 52-75.
20. Юхансон К., Персон П. Детонация взрывчатых веществ. - М.: Мир, 1985.
21. Chaiken. R. F., E.B. Cook, and T.C.Ruhe. Toxic Fumes from Explosives: Ammonium Nitrate-Fuel Oil Mixtures. BuMines RI 7867, 1974, 24pp.
22. Kamburova G, Oxygen Balance Influence on the Chemical Explosive Reaction, World Conference on Explosives and blasting Viena 2007.
23. Mitkov V., Development of a new brand of coarse dispersed explosive based on technical ammonium nitrate. Drilling and Blasting Technology Balatonkenese, Hungary Republic, 07-10 September 2010.
24. Mitkov V., Research and development of a new explosive mixture for mechanized loading, Blasting Techniques 2008, Stara Lesna, Slovakia, (2008) 34-41.
25. Urbanski T. Chemistry and technology of explosives. V.4. Oxford, N.Y., 1984, 678p.

проф. д-р инж. Валери Емилов Митков
РАЗРАБОТВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЕКОЛОГИЧНИ
ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИ МАТЕРИАЛИ
А В Т О Р Е Ф Е Р А Т