

К. К. АНДРЕЕВ и М. М. ПУРКАЛИН

**ОБ ОБРАЗОВАНИИ ВРЕДНЫХ ГАЗОВ ПРИ ВЗРЫВЕ ПРОМЫШ-
ЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ***(Представлено академиком А. А. Скочинским 11 VII 1939)*

При взрыве промышленных взрывчатых веществ образуются в числе других вредные газы. В случае взрывчатых веществ, в состав которых входят производные азотной кислоты (аммониты и динамиты), основными вредными газами являются окись углерода и окислы азота. Образование вредных газов имеет большое значение при взрывчатых веществах, предназначенных для подземных работ. Продукты взрыва попадают в этом случае в атмосферу выработки и при недостаточной вентиляции могут служить причиной хронических или даже острых отравлений рабочих.

Определение количества вредных газов, образуемых взрывчатым веществом, производилось до недавнего времени взрыванием свободно подвешенного заряда весом 100 г в эвакуированной стальной бомбе емкостью 15 или 50 л⁽¹⁾. При таком испытании применяющиеся у нас аммониты и динамиты давали очень небольшие количества окислов азота и не более 44 л/кг CO⁽²⁾, так что при принятом у нас методе подсчета (суммирование объема CO с удесятеренным вследствие их большой токсичности объемом окислов азота) общий условный объем вредных газов не превышал 50 л. Эти данные и были положены в основу при расчете вентиляции шахт.

В 1934 г. Романовым⁽³⁾ были опубликованы результаты проведенных в шахтах опытов, показавших, что при взрыве в породе образуется, в противоположность данным бомбы, во много раз больше окислов азота (в среднем 5 л для 62% желатин-динамита и 15 л для аммонита № 2).

К сожалению, выводы Романова не получили своевременно правильной оценки, и только в 1937 г. в результате роста числа отравлений продуктами взрыва были вновь произведены Союзвзрывпромом аналогичные исследования, которые полностью подтвердили установленное Романовым явление. Попытки выяснить влияние ряда факторов на образование вредных газов (расположение боевика, коэффициент использования шпура, качество забойки и др.) не дали при этих работах сколько-нибудь надежных результатов, повидимому, вследствие недоработанности методики исследования, обусловливавшей чрезвычайно большие колебания в результатах параллельных опытов⁽⁴⁾.

Одновременно Суворовым было установлено, что образование больших количеств окислов азота воспроизводимо и в лабораторной бомбе, для чего необходимо помещать заряд в оболочку из толстого слоя породы или песка. В согласии с шахтными опытами при этом были получены условные объемы вредных газов, доходившие для некоторых взрывчатых веществ до 500 л⁽⁵⁾.

Понятно, что радикальным и наиболее приемлемым путем ликвидации создавшегося разрыва между количеством фактически образующихся вредных газов и мощностью вентиляции была бы только разработка взрывчатых веществ, образующих при взрыве значительно меньшие количества вредных газов.

В этом направлении и было поставлено настоящее исследование. Были изучены две группы составов аммонитов, возможно близких к существующему аммониту № 2 (12% тротила и 88% NH_4NO_3) и отличающихся от него лишь более рациональным соотношением компонентов в одной группе и, кроме того, добавкой древесной муки в другой. Наряду с влиянием состава изучалось значение подготовки компонентов и качества смешения.

При опытах по изучению влияния состава аммонита все прочие переменные, которые предположительно могли влиять на состав продуктов взрыва, поддерживались постоянными. Так, было принято смешение в барабане восьмиугольного сечения (сторона 11 см) с 35 букowymi кубиками (сторона 2 см) в течение 6 часов; число оборотов барабана—около 60 в минуту. Измельчение компонентов было взято близкое к производственному (см. ОСТ № 4117 на аммониты); через сита № 16 (ячейка 0.4×0.4 мм) и № 49 (0.12×0.12 мм) проходят соответственно: для NH_4NO_3 —100 и 21—27%, для тротила (т. пл. 80.8°)—100 и 4%, и для древесной муки (из подсушенной березовой древесины)—100 и 10%.

При определении количества и состава продуктов взрыва заряд в 50 г в бумажной обертке весом 1.25 г взрывался в оболочке из кварцевого

Таблица 1
Влияние состава аммонита на образование вредных газов

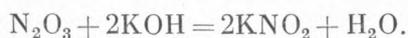
№ опыта	Состав аммонита в %			Количество вредных газов (л/кг аммонита)						Примечание
	тро-тил	амми-ачная селитра	дре-вес-ная мука	NO+ +NO ₂	сред-нее	CO	сред-нее	сумма CO+10 (NO+ +NO ₂)	сред-нее	
1				29.3		37.7		330.7		Влажность составов от 0.03 до 0.15%. Количество NO ₂ в опытах 1—14 колебалось от 0.02 до 1.1 л
2	12	88	—	29.3	29.3	32.6	35.2	325.6	328	
3				20.3		36.3		239.3		
4	15	85	—	17.5	18.9	33.2	34.8	208.2	224	
5				8.9		49.5		138.5		
6	21.3	78.7	—	7.6	8.3	46.3	47.9	122.3	130	
7				2.6		—		—		
8	25	75	—	2.2	2.4	67.7	67.7	89.7	92	
9				20.2		38.5		240.5		
10	12	84	4	17.9	19.1	32.9	35.7	211.9	226	
11				10.1		46.8		147.8		
12	15	81	4	10.4	10.3	50.0	48.4	151.0	151	
13				5.4		59.8		113.8		
14	18.4	77.6	4	5.3	5.4	55.5	57.7	108.5	111	

Таблица 2

Влияние степени измельчения компонентов на образование вредных газов

№ опыта	Измельчение компонентов (№ сита)	Состав аммонита в %			Количество вредных газов (л/кг аммонита)						Примечание
		тритил	аммиачная селитра	древесная мука	NO+NO ₂	среднее	CO	среднее	сумма CO+10(NO+NO ₂)	среднее	
1/2	№ 16	18.4	77.6	4	5.4 5.3	5.4	59.8 55.5	57.7	113.8 108.5	111	Влажность составов не более 0.3%
3/4	№ 49	18.4	77.6	4	— 0.25	0.12	63.0 56.4	60.0	63.0 58.9	61	
5/6	№ 16	15	81	4	10.1 10.4	10.3	46.8 50.0	48.4	147.8 154.0	151	
7/8	№ 49	15	81	4	0.3 —	0.15	40.6 39.5	40.1	43.6 39.5	42	
9/10	№ 73	15	81	4	— —	—	40.7 40.0	40.4	40.7 40.0	40	
11/12	№ 16	12	84	4	20.2 17.9	19.1	38.5 32.9	35.7	240.5 211.9	226	
13/14	№ 49	12	84	4	6.3 5.8	6.1	37.6 33.7	35.6	100.6 91.7	96	
15/16	№ 73	12	84	4	5.8 4.6	5.2	35.3 34.1	34.7	93.3 80.1	87	
17/18	№ 16	12	88	—	29.3 29.3	29.3	37.7 32.6	35.2	330.7 325.6	328	
19/20	№ 49	12	88	—	14.4 17.3	15.9	31.5 27.3	29.4	175.5 200.3	188	
21/22	№ 73	12	88	—	13.3 13.4	13.4	25.2 33.0	29.6	159.2 167.0	163	

песка толщиной 1 см (общий вес песка около 230 г) электродетонатором № 8 в бумажной оболочке. Взрыв производился в вакуированной ($p=40$ мм) бомбе емкостью 17.25 л. По давлению, измерившемуся через 1 час после взрыва, рассчитывался объем продуктов взрыва. Определение CO₂ производилось поглощением 30%-м раствором KOH, NO—насыщенным раствором FeSO₄, подкисленным серной кислотой, CO—аммиачным раствором полухлористой меди, CH₄ и H₂—сжиганием, NO₂—колориметрически реактивом Грисса в растворе, служившем для поглощения CO₂, причем принималось, что одновременно поглощается NO по уравнению⁽⁶⁾:



Результаты опытов (табл. 1) показывают, что количество образующихся вредных газов сильно зависит от состава взрывчатого вещества. Увеличе-

ние вдвое содержания наиболее активного во взрывчатом отношении компонента—тротила—более, чем в 10 раз, уменьшает количество окислов азота, увеличивая приблизительно вдвое объем СО (опыты 1—2 и 7—8). Суммарный условный объем вредных газов при коэффициенте 10 для окислов азота¹ уменьшается при этом в 3.5 раза. При замене 4% NH₄NO₃ на древесную муку точно так же уменьшается (хотя и в меньшей степени, чем при замене тротилом) количество окислов азота и увеличивается объем СО; в итоге при двух изученных тройных составах суммарный условный объем уменьшается, но не так значительно, как при бинарных смесях.

Опыты следующей серии имели целью установить влияние степени измельчения основных компонентов—NH₄NO₃ и тротила—на образование вредных газов. Для этого три тройные смеси и одна двойная были изготовлены в трех вариантах соответственно следующим трем степеням одинакового измельчения основных компонентов: I—полное прохождение через сито № 16; II—через сито № 49 и III—через сито № 73 (0.08×0.08 мм).

Результаты опытов (табл. 2) показывают чрезвычайно сильное влияние степени измельчения на образование окислов азота.

Так, переход от сита № 16 к сити № 49 для составов опытов 1—4 и 5—10 табл. 2 дает уменьшение объема окислов азота практически до нуля. Дальнейшее повышение измельчения уменьшает образование окислов азота весьма незначительно.

При аммоните № 2 также наблюдается уменьшение количества окислов азота при переходе от сита № 16 к сити № 49, но гораздо менее резкое— всего в 2 раза. На количестве окиси углерода степень измельчения почти не сказывается.

Дальнейшие опыты должны были выяснить, в какой степени влияет на образование вредных газов степень измельчения каждого из двух основных компонентов (табл. 3).

Таблица 3

Влияние степени измельчения тротила и аммиачной селитры для аммонита, содержащего тротила 15%, аммиачной селитры 81%, древесной муки 4%, на образование вредных газов

№ опыта	Измельчение (№ сита)	NO+NO ₂	Среднее	СО	Среднее	Сумма СО+10 (NO+NO ₂)	Среднее	Примечание
1	Тротил № 16	40.1	10.3	46.8	48.4	147.8	151	Влажность не более 0.3%
	NH ₄ NO ₃ № 16	10.4		50.0		154.0		
	Древесная мука № 16	—		—		—		
2	Тротил № 16	6.2	6.5	41.0	42.0	103.0	107	
	NH ₄ NO ₃ № 49	6.7		43.0		110.0		
	Древесная мука № 16	—		—		—		
3	Тротил № 49	3.1	3.9	41.1	40.3	72.1	79	
	NH ₄ NO ₃ № 16	4.6		39.4		85.4		
	Древесная мука № 16	—		—		—		
4	Тротил № 49	0.3	0.15	40.6	40.1	43.6	42	
	NH ₄ NO ₃ № 49	—		39.5		39.5		
	Древесная мука № 16	—		—		—		

¹ Вопрос о численном соотношении токсичности окислов азота и окиси углерода и о правильности применения условного суммарного объема, как критерия вредности газообразных продуктов взрыва, не является еще на сегодня окончательно решенным.

Из табл. 3 видно, что при применении одного из компонентов в крупно-зернистом виде окислов азота образуется больше, чем при тонком измельчении обоих компонентов. При этом большую роль, как показывает сравнение опытов 2 и 3, играет измельчение тротила.

Изучение влияния влажности аммонита показало, что для аммонитов 25/75 и 18.4/77.6/4 при крупном измельчении заметное увеличение количества вредных газов наблюдается лишь при содержании $H_2O \approx 5\%$. Для аммонита 15/81/4 (сито № 49) влияние влажности более заметно; при содержании H_2O 0.0, 0.5, 3 и 5% суммарный объем вредных газов составляет соответственно 42, 46, 57 и 88 л.

Подробное изучение влияния смешения нам казалось нецелесообразным, поскольку в лаборатории воспроизвести условия производственной технологии затруднительно. Мы ограничились поэтому двумя опытами с аммонитом с 18.4% тротила и 4% древесной муки (сито № 16), уменьшив время смешения в 12 раз: с 6 часов до 0.5 часа. Это имело следствием возрастание количества окислов азота с 5.4 до 19.8 л и CO с 57.7 до 69.8 л, т. е. увеличение суммарного условного объема вредных газов примерно в 2.5 раза. Следует, впрочем, полагать, что при тонком измельчении влияние смешения будет проявляться не так резко.

Определение бризантности на свинцовых цилиндриках показало, что составы, образующие меньше вредных газов, обладают заметно большей бризантностью. Так, при обжатии для аммонита 12/88 (сито № 16) — 14.5 мм, для аммонита с 15% тротила и 4% древесной муки оно составило 17.5 мм. Следует добавить, что для последнего аммонита увеличение измельчения компонентов (сильно отражающееся, как мы видели, на образовании окислов азота) не изменяет заметно бризантности.

Точно так же энергия взрыва «малогазовых» аммонитов значительно превосходит энергию взрыва аммонита № 2. Если принять для последнего теоретическое уравнение взрыва без образования окислов азота, то теплота взрыва составит 720 кал/кг. Для аммонита с 15% тротила и 4% древесной муки (опыты 7—8 табл. 2) теплота взрыва по расчету равна 1010 кал/кг, т. е. в 1.4 раза больше, чем для аммонита № 2.

Таким образом разработанные составы не только более рациональны в отношении газовой, но и обладают более высокими показателями взрывного действия.

Наши опыты не ставили своей задачей теоретического изучения явления. Однако полученные результаты указывают, что из выдвигавшихся одним из нас гипотез для объяснения явления наиболее вероятным является допущение, что окислы азота образуются сверх равновесной концентрации при недостаточной детонационной способности взрывчатого вещества, когда прохождение детонационной волны не обеспечивает развития реакций до равновесного состояния. Вопрос о том, получают ли при этом газообразные продукты первичных реакций или частицы твердых компонентов, остается пока открытым. Быстрое охлаждение на большой поверхности раздробленного взрывом песка (или обрыв на ней цепей вторичных реакций) задерживает дальнейшие реакции, идущие в условиях взрыва свободно подвешенного заряда без оболочки из среды.

Понятно поэтому, что увеличение реакционной способности гетерогенной смеси путем большего измельчения компонентов сильно облегчает приближение состава продуктов взрыва к равновесному.

Резюмируя, необходимо констатировать, что основной из применяющихся ныне аммонитов — аммонит № 2 (88% NH_4NO_3 и 12% тротила) нерационален по составу как в отношении образования больших количеств вредных газов, так и в отношении взрывного эффекта. Его введение было связано с распространенным и, как ныне установлено, ошибочным, взгля-

дом на безусловно положительное и решающее влияние избытка кислорода во взрывчатом веществе на образование вредных газов. Помимо этого газовость аммонита № 2 сильно увеличивается неудовлетворительным его изготовлением.

Применение правильного метода подготовки компонентов и более рациональных составов, одновременно обладающих большим взрывным действием, дает уменьшение условного объема вредных газов в 5—8 раз сравнительно с аммонитом № 2.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
15 VII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Безопасность труда в горной промышленности, № 2 (1938). ² А. Г. Суворов, Уголь, № 105 (1934). ³ Безопасность труда в горной промышленности, № 9 (1934). ⁴ К. К. Андреев, Горный журн., № 2 (1939). ⁵ А. Г. Суворов, Горный журн., № 12 (1938). ⁶ Г. У. Вебб, Окислы азота, их поглощение и переработка, стр. 361 (1931).