

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

УДК 666:622.2

На правах рукописи

Абдракова Федосья Юрьевна

**Разработка составов для поглощения ударной волны при
аварийных взрывах**

Специальность 6D073400 – Химическая технология взрывчатых
веществ и пиротехнических средств

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
к.х.н., доцент Тулепов М.И;

Горный институт им. Г. Цулукидзе АН
Грузия, PhD М.Н. Чекрадзе

Республика Казахстан
Алматы, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	4
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	5
	ВВЕДЕНИЕ	6
1	ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1	Шахтная атмосфера подземных горных выработок, подземные газовые и пылевые взрывы.....	11
1.2	Механизм взрыва газовых и пылевых взрывов рудничных газов.....	12
1.3	Взрывчатость и воспламеняемость угольной пыли.....	15
1.4	Предохранительные взрывчатые вещества в горючих шахтных средах.....	17
1.5	Системы взрывоподавления пассивными засолонками.....	19
1.6	Автоматические системы взрывоподавления и локализации взрывов в станах России, Украины и Китая.....	20
1.7	Локализация и взрывозащита по метановоздушной смеси в угольных шахтах.....	24
1.8	Постановка задач и методы исследования.....	26
2	ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	28
2.1	Материалы и исходные реагенты.....	28
2.2	Метод термодинамических расчетов с применением программы «Тerra».....	28
2.3	Физико-химические методы исследования пиросоставов.....	28
2.3.1	Методика определения температуры горения углеводородных газов в зависимости от количества окислителя.....	28
2.3.2	Метод определения температуры горения составов пирометром	30
2.3.3	Методика исследования в камере сжигания энергоемких материалов.....	30
2.4	Дифференциально-термический анализ.....	31
2.5	Рентгенофазовый анализ.....	32
2.6	Определение состава газообразных продуктов горения.....	33
2.7	Определение чувствительности к удару.....	33
2.8	Исследования линейной скорости горения в камере дозвукового горения в метановоздушной среде.....	34
3	ЭНЕРГОЕМКИЕ СОСТАВЫ С ГАЗООБРАЗУЮЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ.....	36
3.1	Расчетные показатели удельных тепловых характеристик системы НА-КА с газифицирующими добавки.....	36
3.2	Экспериментальные исследования процессов горения системы НА-КА с газифицирующими добавками.....	40
3.3	Исследование процессов горения газогенерирующих картриджей пламегасителей с добавками нанокремниевых горючих добавок.....	50

3.4	Определение параметров энергии, приходящейся на единицу объема продуктов взрыва для получения условия предотвращения воспламенения метановоздушной смеси.....	54
4	ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИЕ ПЛАМЕГАСИТЕЛИ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОСТАВЛЯЮЩИМИ.....	58
4.1	Оптимизация состава эффективных пламегасителей с низкоскоростной детонацией на разложении.....	58
4.2	Исследование процесса горения композиций на основе хлората натрия и углеводов.....	62
4.3	Исследование процесса горения композиций на основе хлористого и углекислого аммония, кристаллогидрата сульфата натрия, нитратов натрия и калия.....	67
5	ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИМПУЛЬСОВ ВЗРЫВА В ЗАМКНУТОМ ПРОСТРАНСТВЕ В ШАХТАХ ПО ДОБЫЧЕ УГЛЯ.....	71
5.1	Изучение воспламеняющего действия взрыва относительно горючих шахтных сред через определение коэффициента избыточного давления ударной волны.....	71
5.2	Исследования линейной скорости горения предохранительных взрывчатых веществ в пламегасящей среде в камере дозвукового горения в метановоздушной среде.....	78
6	ПАРАМЕТРЫ СНИЖЕНИЯ УДАРНЫХ ВОЛН В ШАХТАХ ОПАСНЫХ ПО ГАЗУ И УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ.....	84
6.1	Определение критических значений тепловых характеристик взрыва от взаимодействия продуктов взрыва (ударно-воздушных волн) со средой (ВВ, заряда) и от условий взрывания зарядов, вызывающих воспламенение шахтной среды.....	84
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	94
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	95

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 3885-73. Реактивы и особо чистые вещества. Отбор проб, фасовка, упаковка и маркировка.

ГОСТ 804-93 Магний первичный. Технические условия

ГОСТ 24104-88. Весы лабораторные.

ГОСТ 50431-92. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования.

ГОСТ 6058-73 Порошки алюминиевые ПА-4.

ТУ 25.06.590-76, ГОСТ 9500-75. Динамометры образцовые переносные.

ГОСТ 8.417-81. Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ГОСТ 7.32-2001. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.1.-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ВВ – взрывчатые вещества

МВС - метановоздушные смеси

УВВ – ударные взрывные волны

АСВП-ЛВ - Автоматические системы взрывоподавления-локализации

взрывов типа

АС – аммиачная селитра

ГХК – газохимический картридж

КА - каменноугольные арены

НА – нитрат аммония

ХН - хлората натрия

ГП – газогенераторный патрон

НРС – невзрывчатая разрушающая смесь

ГС – газогенераторный состав

РФА – рентгенофазовый анализ

ТУ – технический углерод

БП– бездымный порох

ГГП - газогенерирующий пламегаситель

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертация посвящена разработке и исследованию новых пламегасящих составов на основе систем хлористого и углекислого аммония, кристаллогидрата сульфата натрия, нитратов натрия и калия с добавками горючих компонентов магния и алюминия, также используемых в качестве добавок газообразующих агентов в виде активированного углерода различной морфологии и природы происхождения.

Определены расчетные показатели процессов горения энергоёмких систем с газифицирующими добавками. Проведены экспериментальные исследования процессов горения газогенерирующих картриджей пламегасителей с добавками наноуглеродных горючих добавок.

Определены параметры энергии, приходящейся на единицу объема продуктов взрыва для получения условия предотвращения воспламенения метановоздушной смеси. Оптимизированы составы эффективных пламегасителей с низкоскоростной детонацией на разложении.

Определены критические значения тепловых характеристик взрыва от взаимодействия продуктов взрыва (ударно-воздушных волн) со средой (ВВ, заряда) и от условий взрывания зарядов, вызывающих воспламенение шахтной среды. Исследованы линейная скорость горения предохранительных взрывчатых веществ в пламегасящей среде в камере дозвукового горения в метановоздушной среде.

Актуальность темы исследования. Развитие угольной промышленности сопряжено с разработкой более глубоких пластов, применением более производительных технологий и механизмов с увеличивающейся их энерговооруженностью, что приводит к повышению интенсивности газо- и пылевыделения в шахтах, а также к росту вероятности появления различных источников воспламенения, т.е. к усилению факторов, способствующих возникновению взрывов.

Защита подземных горных выработок от взрывов метана и угольной пыли продолжает оставаться наиболее важной задачей в комплексе мероприятий по обеспечению безопасности работ горнорабочих при подземной добыче полезных ископаемых. Крупные техногенные катастрофы, произошедшие в последние годы на угольных шахтах угледобывающих стран тому подтверждение.

Эти обстоятельства вызывают необходимость совершенствовать весь комплекс взрывозащиты угольных шахт, в том числе и средств локализации взрывов (вспышек) метана и угольной пыли, в направлении резкого снижения количества развитых взрывов газа и угольной пыли в выработках, что позволило бы исключить сопряженные с ними травматизм горнорабочих и материальный ущерб.

Цель диссертации. Разработка энергоёмких составов для взрывозащиты угольных шахт с локализацией вероятных взрывов газа и угольной пыли.

Задачи диссертации:

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

Теоретическое и экспериментальное определение пределов возгорания, концентрации горючих, окислителя, объема выделяющихся газов и теплот взрывчатых превращении энергоемких составов с газообразующими компонентами. Определение оптимальных составов пламегасителей с добавками наноалюминия и углерода с высокой удельной газопроизводительностью

Оптимизация модельного состава эффективных пламегасителей способных охлаждать продукты взрыва за счет поглощения тепла на испарении, разложение, дегидратацию: хлористый и углекислый аммоний, нитраты натрия и калия и кристаллогидрат сульфата натрия.

Перспектива использования искусственного водного барьера высокого давления, как способа локализации импульса взрыва в замкнутом пространстве тоннелей и шахт. Определение импульса взрыва и процесс его затухания при взаимодействии с водным туманом.

Определение оптимального энергоемкого состава, позволяющий локализовать распространение фронта пламени в шахтах при взаимодействии продуктов взрыва (ударно-воздушных волн) и водного заслона с метаном и угольной пылью.

Основные положения, выносимые на защиту:

Энергоемкие составы $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Mg}/\text{C}$: 65/20/1, где С - ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) х, (NH_2) $2\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}$), с теплотой взрывчатого превращения $Q_{\text{взр}} = 314.43$ Дж/кгК, температурой горения $T - 2924$ К, составы характеризуются повышенной газопроизводительностью; Газогенерирующий состав $\text{HA} - 80$; Нано $\text{Al} - 5$; Нано $\text{C} - 15$ с размерностью ($\text{C} - 80-100$ нм, $\text{Al} - 30-80$ нм), характеризующийся температурой вспышки пламегасителя – 430 °С, минимальной чувствительностью вспышки при ударе до $0,02$ МПа

Газогенераторный состав: бездымный порох – $\text{Mg} - \text{коллоксилин-KNO}_3$ мощность детонации, которой достаточно для взрывопоглощения до 30 МПа. Газогенерирующие пламегасители с неорганическими составляющими (1 – хлористый аммоний, 2 – углекислый аммоний, 3 – нитрат натрия, 4 – нитрат калия, 5 – кристаллогидрат сульфата натрия) с низкоскоростной детонацией на разложении и ингибированием горения до $1,25$ мм/сек

Пилотные испытания локализация импульсов взрыва водным заслоном в замкнутом пространстве в шахтах по добыче угля со снижением среднего значения избыточного давления в трех секциях на $38,8\%$, $26,67\%$ и на $19,2\%$ соответственно Закономерности воспла-ме-няющего действия пламегасителей с теплотой взрыва $1200-1500$ кДж/кг относительно горючих шахтных сред

Закономерности технологии снижения ударных волн в модельной камере сгорания через определение критических значения тепловых характеристик взрыва от взаимодействия продуктов взрыва (ударно-

воздушных волн) со средой (парафин) с пробиванием мишени на глубину от 3 до 6,5 мм, при толщине водного заслона до 50 мм и от условий взрыва зарядов, вызывающих воспламенение шахтной среды.

Объекты исследований. Высокоэнергетические композиций пламегасители на основе систем хлористого и углекислого аммония, кристаллогидрата сульфата натрия, нитратов натрия и калия с добавками горючих компонентов магния и алюминия, также используемых в качестве добавок газообразующих агентов в виде активированного угля различной морфологии и природы происхождения

Предмет исследования. Определение параметров удельной энергии взрыва для получения условия предотвращения воспламенения метановоздушной смеси

Изучение воспламеняющего действия взрыва относительно горючих шахтных сред через определение коэффициента избыточного давления ударной волны.

Определение критических значений тепловых характеристик взрыва от взаимодействия ударно-воздушных волн со средой и определение условий взрыва зарядов, вызывающих воспламенение шахтной среды.

Методы исследования.

При решении задач, необходимых для достижения поставленных целей, использовались следующие методы исследования: термодинамический расчет с использованием программы Terra, термогравиметрический анализ, метод определения скорости горения, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, метод определения температуры горения, полигонные исследования, хроматографический анализ для определения состава газообразных продуктов.

Научная новизна исследования.

Новизна данной работы состоит в разработке нового энергоемкого состава обладающего пламегасящим действием, который характеризуется следующими аспектами:

- Разработкой рецептуры энергоемких составов пламегасителей на основе газогенерирующих составов хлористого и углекислого аммония с высокой скоростью горения;

- Модифицирования классических энергоемких пламегасителей наноалюминием Alex, с исследованием влияния рецептурных факторов в присутствии газообразующих агентов в виде активированного углерода различной морфологии и природы происхождения;

- Определение закономерности воспламеняющего действия взрыва относительно горючих шахтных сред через определение коэффициента избыточного давления ударной волны

Эти энергоемкие составы, могут быть использованы не только для локализации ударной волны но и в качестве средств для пожаротушения энергоемкими составами.

Теоретическая значимость.

Определение параметров удельной энергии взрыва энергоемких составов с получением условия предотвращения воспламенения метановоздушной смеси, оптимизация состава эффективных пламегасителей способных охлаждать продукты взрыва за счет поглощения тепла на испарении, разложение и дегидратацию. Изучение воспламеняющего действия взрыва относительно горючих шахтных сред через определение коэффициента избыточного давления ударной волны.

Практическая значимость.

В создании предохранительной пламегасящей среды не в очаге воспламенения, а на пути распространения фронта пламени, чтобы не допустить развития взрыва метана во взрыв угольной пыли. Поскольку вовлечение в процесс большого количества горючей пыли, если его не остановить, может лавинообразно переходить во все более мощные взрывы пыле-метановоздушной смеси переходящие в конечном итоге в детонационный взрыв с огромной разрушающей силой, ведущие за собой не только огромные экономические потери но и человеческие ресурсы.

Настоящая работа относится к развитию науки и технологии в области производства газогенераторов применяемых для взрывозащиты в шахтах опасных по газу и пыли, исследования направлены на поиск химических составов для подавления очагов возгорания в закрытых помещениях (подземных угольных шахтах, приборных отсеках, электрошкафах, складских и производственных помещениях, в железнодорожных вагонах и т.п.)

Для социально-экономического развития Республики Казахстан, в настоящее время очевидной становится необходимость разработки научных основ и создания новых технологий в горнодобывающей промышленности и разработке карьеров.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на различных международных симпозиумах и зарубежных конференциях:

- Матер. VIII междунар. симп. «Горения и плазмохимия» и Международная научно-техническая конференция «Энергоэффективность-2015» (Алматы, Казахстан, 2015);

- IX Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов/Наноинженерия» и Международной конференции «Наноэнергетические материалы и наноэнергетика» (Алматы, 12-14 сентября, 2016);

- Тезисы докл. X Международного симпозиума «Физика и химия углеродных и наноэнергетических материалов» Алматы, -2018.

- Carbon July 15-19, 2019. Lexington, USA.

- 3rd World Conference on Technology, Innovation and Entrepreneurship (WOCTINE) June 21-23, 2019. Istanbul, Turkey.

- Proceeding of the 10 th International Beremzhanov congress on chemistry and chemical technology. – Almaty, 2019

- III Международная научно-практическая конференция «Science and business -2021" - Алматы, - 2021.

- XII International Symposium Combustion and plasmachemistry. Physics and chemistry of material science " - Almaty, - 2021.

Личный вклад автора. Заключается в постановке и проведении экспериментов, определении методов анализа и путей решения поставленных практических и теоретических задач, обобщении и интерпретации полученных результатов, написании статей и отчетов.

Публикации. Результаты диссертационной работы были опубликованы в 24 печатных работах, из них 4 статьи, входящей в базу данных Scopus, 4 публикации были опубликованы в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки РК, 16 – в сборниках международных симпозиумов и зарубежных конференции.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами.

Тема представленной к защите диссертации «Разработка составов для поглощения ударной волны при аварийных взрывах», выполнена в рамках международного проекта МНТЦ INTERNATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY CENTER Project No. #G-2209 Automated System for Protection from Accidental Explosions in Underground Structures, 2016-2019 гг и программы фундаментальных исследований: «Грантовое финансирование» по теме: «Получение жидкого топлива из угля и твердых органических отходов в присутствии пастообразователей».

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 101 страницах и включает 60 рисунков и 17 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, заключения и списка использованных источников из 96 наименований.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Шахтная атмосфера подземных горных выработок, подземные газовые и пылевые взрывы

В процессе добычи полезных ископаемых закрытым шахтным способом, велика вероятность скапливания метано-пылевой взвеси. Часто это приводит к несчастным случаям, связанным с катастрофическими взрывами газа и пыли. Такие взрывы газа и угольной пыли относятся к авариям с наиболее тяжкими последствиями в социальном и экономическом плане [1]. Нередко они сопровождаются групповыми несчастными случаями, в отдельных случаях уносят сотни человеческих жизней. За последние 30 лет на шахтах Российской Федерации произошло более 20 катастрофических взрывов газа и пыли, на относительно малоаварийных польских шахтах – 15 взрывов метановоздушной смеси, при этом пострадало 426 человек, в том числе 219 – смертельно. Наибольшее число несчастных случаев фиксируется на шахтах Китайской Народной Республики (КНР): только за последние 15 лет более 30 мощных взрывов, в результате которых погибли свыше 2 тыс. человек [2]. За последние 25 лет в Казахстане на угольных шахтах произошли 15 взрывов, что привело к более чем 100 летальным сходам.

Специфической особенностью угольных шахт, опасных по газу и по взрывам пыли, является наличие в рудничной атмосфере метана и угольной пыли, которые в смеси с воздухом могут образовывать взрывчатые системы. Метан выделяется в атмосферу угольных шахт из массива, а также из разрыхленного взрывом или механическим способом угля. Наряду с метаном в атмосфере шахт в небольших количествах содержатся другие непредельные и предельные углеводороды (этан, пропан, этилен), углекислый газ, азот, оксид углерода, сероводород, сернистый газ, водород. В среднем природный газ, выделяющийся в угольных шахтах, содержит 1-4% тяжелых углеводородов, 80-83% метана, около 10% азота, 5% углекислого газа и менее 1% других газов [1,2].

Различают связанное и свободное состояние газов в горной породе. Связанный газ – это газ, адсорбированный породой. Свободный газ скапливается в трещинах, пустотах и порах породы. Соотношение свободного газа к связанному составляет приблизительно 1:3 [3].

Выделение газа из массива в атмосферу шахт бывает трех видов: обыкновенное – из трещин и пор, не видимых глазом; суфлярное – видимых глазом из трещин; внезапное, когда происходит выброс газа из толщи массива, с одновременным выбросом угля, обычно в течение короткого времени. Давление газа в угольных пластах достигает 60 кг/см², в зависимости от глубины залегания [4].

Ископаемые угли характеризуются по газоносности, которая определяется содержанием газа (м³) на 1 т (или м³) угля. Наиболее газоносны коксующиеся угли и антрациты, наименее газоносны бурые угли, содержащие большое количество летучих веществ.

Угольные шахты по количеству выделяющегося газа в атмосферу в единицу времени (газообильность) делятся на четыре категории: 1 категория –газообильность не более 5 м³/т, 2 категория – от 5 до 10 м³/т, 3 категория – от 10 до 15 м³/т, сверхкатегорные – более 15 м³/т [5].

Пыль в шахтах образуется особенно интенсивно при работе механизмов и машин, при транспортировании отбитого угля, при взрывных работах. Взвешенная пыль скапливается на поверхности и оседает в значительных количествах. При взрывных работах осевшая пыль поднимается в атмосферу ударной волной, в результате чего образуется взрывоопасное пылевое облако. Взрывоопасность угольной пыли обычно оценивают по содержанию в угле продуктов газификации – летучих веществ, образуемых нагревом угля без доступа кислорода при температуре 850 °С. Содержание летучих веществ в угле за вычетом содержания золы выражают в % по массе, отнесенных к безводному углю. Угольные шахты относятся к опасным по пыли, если содержание летучих веществ в угле по массе превышает 10% [6].

К опасным по газу относят: калийные рудники, в их шахтной атмосфере содержатся метан и водород; озокеритовые и нефтяные шахты, в их шахтной атмосфере содержатся метан и другие непредельные и предельные углеводороды (особую опасность представляют пары бензинов).

Серные шахты относят к опасным по пыли, в атмосфере которых находится высоковзрывоопасные аэрозоли серы. Взрывоопасность аэрозоли серы повышается присутствием в атмосфере метана и легковоспламеняющегося сероводорода. Рудники, разрабатывающие другие сульфидные руды и колчедан, менее опасны по подземным пылевым взрывам, чем серные шахты [7].

Наличие в атмосфере подземных горных выработок пыли и горючих газов создает опасность пылевых и газовых взрывов. Взрыв может произойти под воздействием искры, луча огня и других источников тепла. При взрывных работах на взрывоопасную шахтную среду могут воздействовать нагретые до высокой температуры твердые и газообразные продукты взрыва, раскаленные металлические шлаки электродетонаторов и осколки, ударные воздушные волны.

1.2 Механизм взрыва газовых и пылевых взрывов рудничных газов

В горных выработках угольных шахт воспламенение может произойти только от внешнего источника. В настоящее время существует две основные теории, объясняющие процессы возникновения и развития взрыва: 1. тепловая теория и 2 теория радикально-цепных реакций. Обе теории базируются на выводах кинетической теории, не исключают, а лишь дополняют друг друга. Согласно этим теориям, основой пылевых и газовых взрывов являются самоускоряющиеся экзотермические реакции окисления распыленных твердых (жидких) веществ или горючих газов. Окисление кислородом воздуха метана описывается брутто-реакцией:



с выделением большого количества тепла [$2 \cdot 57,49 + 94,51 - 17,7 = 191,79$ (ккал/моль)]. Реакция может проходить в виде взрыва при определенных условиях (достаточном начальном импульсе и диаметре сосуда). В то же время молекулы углеводородов с большим трудом взаимодействуют с кислородом – это объясняется тем, что в исходных реагирующих веществах энергии для перестановки атомов необходим разрыв первичных связей с затратой 50-100 ккал/моль [8,9].

В природе существуют и менее устойчивые системы, в которых содержатся атомы (свободные радикалы) или валентно-ненасыщенные соединения. Свободная валентность облегчает взаимодействие реагентов, в этом случае энергия активации снижается до 0-20 ккал/моль. Важной особенностью радикальных реакций является то, что в некоторых случаях образуется более одного радикала и, по меньшей мере, один из ее продуктов также валентно ненасыщен.

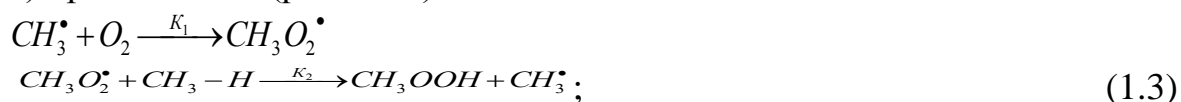
В общем, окисление углеводородов представляет собой радикальную цепную реакцию с вырожденным разветвлением цепи и включает следующие основные стадии [10]:

а) зарождение цепи, которое протекает в виде моно-, би- и тримолекулярной реакции:



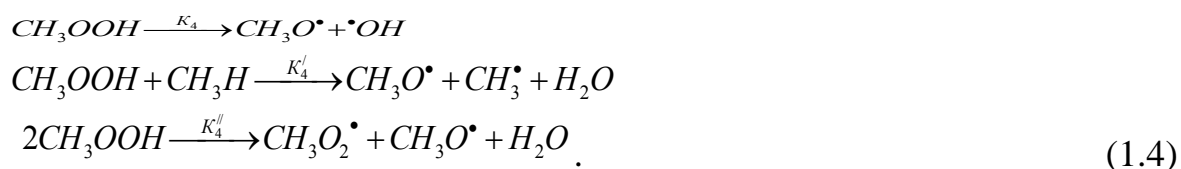
Зарождение цепи всегда является эндотермической реакцией, и для ее возникновения необходим внешний импульс (тепло, электрический разряд, и т.д.) с энергией, достаточной для разрыва внутримолекулярных связей исходного вещества

б) продолжение (развитие) цепи:



Цепная реакция может продолжаться до тех пор, пока существуют реагирующие вещества или пока не произойдет обрыв цепи (столкновение атомов между собой и образование из них молекул, столкновение активных центров со стенкой сосуда).

в) разветвление цепи в результате мономолекулярного распада гидроперекиси, реакции двух гидроперекисных групп между собой или гидроперекиси с углеводородом:



Предполагается, что радикалы OH^\bullet и $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ быстро реагируют с окружающим веществом (CH_4), переходя в метильные радикалы CH_3^\bullet :



г) обрыв цепи происходит в результате диспропорционирования или рекомбинации двух любых свободных радикалов, участвующих в реакции окисления:



Таким образом, в основе цепного механизма воспламенения лежит целая цепь химических превращений одних веществ в другие, результатом которых является образование на отдельных промежуточных стадиях химически очень активных, неустойчивых продуктов, получивших название активных центров, которые легко реагируют между собой и с молекулами исходных веществ с образованием новых активных центров и конечных продуктов, например, для МВС — H_2O и CO_2 . Высокая реакционная способность радикалов и атомов объясняется малой энергией активации их реакций, близкой к энергии активации атомных реакций ($\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ — около 6 ккал/моль, $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$ — около 3 ккал/моль, $\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$ — 5,6 ккал/моль и т.д.).

Из законов химической кинетики следует положение, что окисление углеводородов проходит через цепочку вышеописанных элементарных актов с участием радикалов, идущих с меньшими энергетическими затратами по сравнению с прямой реакцией взаимодействия молекул окислителя и горючего [11,12].

Самоускорение цепных реакций, приводящих к тепловому взрыву, происходит при условии перехода к нестационарному самоускоряющемуся режиму при преобладании или равенстве разветвления над обрывом цепи, при достаточно большом выделении тепла (цепно-тепловой взрыв) и достаточно большом количестве начальных центров радикалообразования. [13].

Многие вещества влияют на кинетику цепных реакций, замедляя или ускоряя их. Положительные катализаторы способствуют разветвлению и зарождению цепей. Ингибиторы-катализаторы связывают или разрушают активные центры, чем способствуют обрыву цепей. В практике помимо гомогенного катализа, проходящего целиком в газовой фазе, часто широко

используют гетерогенный катализ, осуществляемый на границе раздела фаз [14].

Гидроксильные радикалы метана разрушаются на солях щелочных металлов. Так как радикал OH^* при окислении метана является одним из ведущих активных центров, то рекомбинация его на поверхности щелочных металлов приводит к изменению кинетики реакции; при прочих равных условиях это выражается увеличением $T_{\text{всп}}$.

Вдуванием порошков ингибиторов в нагретый с газом сосуд показало, что пламегасящая способность ряда солей по отношению к метано-воздушной смеси укладывается в ряд по убыванию эффективности:



Эффективность солей повышается увеличением дисперсности и с понижением температуры их плавления [15].

Таким образом в подавляющем большинстве случаев воспламенения, которые могут иметь место в угольной шахте, возможен, для смесей углеводородов с воздухом, только цепочнотепловой механизм самоускорения реакции. Его особенность заключается в том, что развитие реакции с самого начала происходит по цепному механизму, а затем реакция по общим кинетическим законам ускоряется не столько в результате разветвления цепей, сколько вследствие саморазогрева реакционной среды, т.е. по тепловому механизму [16].

1.3 Взрывчатость и воспламеняемость угольной пыли

Процесс взрыва угольной пыли по своей природе приближается к процессу взрыва газовых смесей. Взрыв пылевоздушных смесей происходят в газовой фазе, т.е. за счет газификации пылевых частиц с выделением горючих газов и образованием взрывчатой смеси их с воздухом. Это означает, что необходимым условием протекания взрыва пыли является выделение во взрывной объем достаточного количества продуктов пиролиза органического вещества (угля). Далее механизм возникновения и развития взрыва аналогичен механизму взрыва газовых смесей [17].

Воспламеняемость взвешенных частиц угольной пыли предполагает, что воспламенению предшествует газификация – под действием источника тепла выделение горючих газообразных продуктов. Угли всех сортов выделяют горючие газы при нагревании на несколько сотен градусов, которые смешиваются с воздухом и образуют двухфазную (пыль+газы) взрывчатую пылегазовоздушную смесь. Индукционный период вспышки пылевоздушной смеси складывается из индукционного периода вспышки образованной пылегазовоздушной смеси и времени газификации [18].

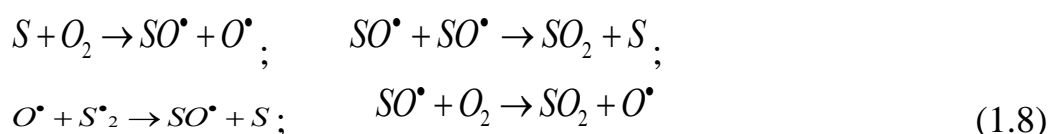
Исходя из данного механизма, воспламеняемость взвешенной угольной пыли в сильной степени зависит от химического состава и размеров частиц

пыли и от содержания летучих веществ в угле. Обычно продуктами газификации являются: оксид углерода, водород, метан и др.

Взрывчатая смесь может образовываться из лежащего на стенках и почве выработки слоя пыли под действием первичной ударной волны, вызванной в массиве взрывом заряда ВВ. Температура воспламенения угольной пыли колеблется в пределах 750-1105 °С, содержащийся в шахтной атмосфере метан повышает опасность взрыва угольной пыли: 0,3-0,5% метана делает взрывчатыми смеси, не способные взрываться в чистом виде, и облегчает воспламенение пыли [19].

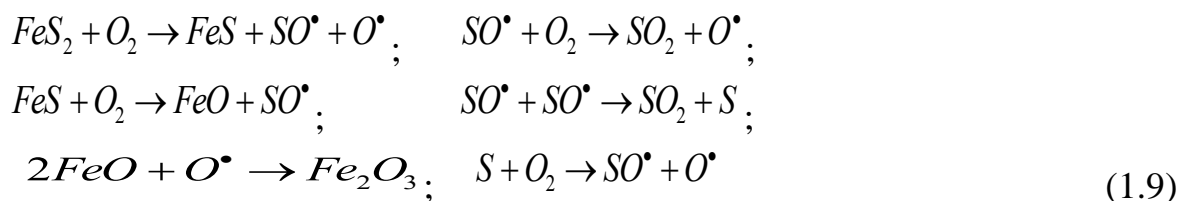
С увеличением зольности угольной пыли ее взрывчатость падает. Влага, покрывающая частицы, делает неспособной ее к взрыву. Наилучший пламегасящий эффект оказывает пыль мела, карбонатов, известняка, доломита.

Наиболее взрывоопасной является серная пыль, температура вспышки взвеси серной пыли составляет 260-290 °С. Воспламенению серной пыли предшествует выраженный период индукции, на первой стадии которого происходит испарение серы, на второй – ее окисление в парах. Окисление серы носит цепной характер по механизму: [20]



Эффективными пламегасителями взвеси серной пыли являются материалы, способные охлаждать продукты взрыва за счет поглощения тепла на испарении, разложение, дегидратацию: вода, сульфат натрия (кристаллогидрат), углекислый аммоний, хлористый аммоний.

Сульфидная пыль по воспламеняемости занимает среднее положение между угольной и серной пылью. Механизм окисления сульфидной пыли предполагает, что реакция имеет цепной механизм и протекает по следующей схеме:



Активными центрами в этих реакциях являются атомарный кислород (O•) и радикал SO•. Наиболее характерная температура вспышки взвесей сульфидов 400-500 °С. Для сульфидной пыли не обнаружены пламегасители, обладающие ингибиторными свойствами [12, 20].

1.4 Предохранительные взрывчатые вещества в горючих шахтных средах

Накопленный экспериментальный материал, разработанная академиком Н.Н. Семеновым теория теплового самовоспламенения, представления о

цепных реакциях и опыт ведения взрывных работ в целом, стали основанием для разработки нового механизма воспламенения МВС. В частности, предполагалось, что основными источниками воспламенения МВС могут быть ударная волна, горящие или нагретые до высокой температуры частицы, высокотемпературные газообразные продукты взрыва [21].

Французский исследователь Е. Одибер, проводя эксперименты по воспламенению МВС, установил, что при свободном падении частиц песка, нагретых до 900–1100°C, в МВС наблюдалось воспламенение. В связи с полученными результатами, Е. Одибер предположил, что воспламенение вызывается твердыми нагретыми частицами. Эта гипотеза была развита К. Бейлингом, который проводил исследования и в опытной шахте. Он предложил рассматривать четыре фактора: ударную волну, волну сжатия, газообразные продукты взрыва и твердые частицы [22,23].

Механизм возбуждения пылевых и газовых взрывов при детонации зарядов взрывчатых веществ имеет сложный характер. При взрыве воспламенение шахтной среды определяется формой и количеством энергии, сообщаемой среде при взрыве, условиями и природой взаимодействия переносчиков энергии с самой средой [24]. Эта энергия должна быть достаточна для начала самоускоряющейся реакции окисления и для преодоления термодинамического барьера в некотором объеме среды, заканчивающейся взрывом. Первоначальный очаг, в котором возникает вспышка, должен быть достаточным для распространения пламени по среде. Так как взрывное окисление развивается во времени и имеет цепно-тепловую природу, на его ход влияют каталитические свойства газообразных и твердых продуктов детонации, кинетические характеристики самой смеси, смешивающихся со средой, характер и условия смешения газов, условия отражения ударных волн, режим горения частиц. [25,26].

Минимальное количество энергии, выделяемое при взрыве взрывчатого материала, т.е. критическая величина взрывного импульса, достаточное для воспламенения горючей среды, может быть рассчитана только в связи с конкретными условиями взаимодействия взрыва со средой в конкретном пространстве. Любой из перечисленных поджигающих агентов (раскаленные твердые частицы, газообразные продукты взрыва, ударные волны и др.) может воспламенить горячую среду [27,28].

О механизме воспламенения горючих шахтных сред под воздействием взрыва взрывчатых материалов были высказаны гипотезы в работах [29,30].

В 60-70 годы XX века исследования процесса воспламенения показали, что воспламенение метано-воздушной смеси вызывается комплексом факторов, т.е. совместным воздействием нескольких воспламеняющих агентов, при этом расчет такого совместного воздействия в конкретных условиях представляет большие трудности. Тем не менее, по механизму воспламенения экспериментальный материал дает возможность определять безопасные условия выполнения взрывных работ в шахтах и создавать специальные предохранительные ВВ [31-33].

Как правило, взрывчатые вещества обладают большей воспламеняющей способностью с большей удельной тепловой энергией. И, напротив, при любых удельных характеристиках, может быть найдена такая масса заряда, при которой может воспламениться горючая среда. Это объясняется существованием различных механизмов воспламенения, в которых определяющими факторами являются либо суммарная, либо удельная теплота взрыва [34, 35].

Так, при воспламенении газообразными продуктами взрыва в потоке с раскаленными твердыми частицами определяющими является их температура или их теплосодержание в единице объема газов, а при воспламенении отраженными ударными волнами – общая энергия взрыва, с которой связаны параметры волны, падающей на преграду. Суммарная энергия может быть определяющей характеристикой и в случае воспламенения с ограниченным объемом шахтной среды при гомогенном смешивании продуктов взрыва [36, 37].

Удельные тепловые характеристики служат основой для отбора и классификации ВВ по степени антигризутности и отображают индивидуальные свойства предохранительных ВВ. Общая энергия лежит в основе ограничений зарядов по массе, различных для предохранительных ВВ различной степени антигризутности [38, 39].

Чем выше вероятность воспламенения газа или пыли в шахтной выработке и опасны условия взрывания, тем выше должен быть класс ВВ по предохранительности. Критические значения энергетических характеристик предохранительных взрывчатых веществ всех классов, т.е. независимо от механизма воспламенения и от условий взаимодействия продуктов взрыва с горючей средой повышаются, если в среде распределены равномерно ингибиторы. Чем выше концентрация ингибитора в среде и он более каталитически активен, тем выше параметры воспламенения горючей среды (индукционный период и температура вспышки) и, соответственно, выше допустимый уровень энергии ВВ (удельная энергия) или заряда (общая энергия) [40-42].

Вклад в развитие представлений о механизме воспламенения МВС сделал Е. Одибер, предположив, что воспламенение зависит от общей энергии ПВ, либо от удельной энергии, приходящейся на один моль газообразных продуктов взрыва. Механизм процесса воспламенения МВС следующий. При взрыве заряда ВВ продукты взрыва, имеющие высокую температуру, смешиваются с МВС (поэтому механизм иногда называют "механизмом воспламенения путем смешения"). Если в процессе разбавления ПВ метано-воздушной смесью будет достигнута температура вспышки, то произойдет воспламенение МВС. [43].

Ф.М. Галаджий и Б.И. Вайнштейн утверждали, что воспламенение взрывчатой газовой смеси при сжатии ее в ударной волне более вероятно, чем смешение МВС с быстро остывающими ПВ. Это утверждение основано на экспериментальных результатах. Известно, что смесь метана CH_4 с воздухом

дает наиболее сильный взрыв при содержании в ней метана 9,46% и воздуха 90,54% по объему. Взрывная реакция идет без изменения объема газов. Теплота взрыва (Q_P), приходящаяся на 1 кмоль МВС составляет 75,8 МДж, а на 1 м³ – 3377,14 кДж (как и при взрыве 1 кг аммонита ПЖВ-20). При большем содержании метана или кислорода взрыв будет слабее, поскольку избыточный компонент, не участвуя в химической реакции взрыва, поглощает часть теплоты взрыва на собственное нагревание. Пределы содержания метана, за которыми смесь его с воздухом перестает гореть и взрываться, зависят от давления – чем оно больше, тем шире эти пределы. [43].

1.5 Системы взрывоподавления пассивными заслонами

К сожалению, специфика горных работ не в состоянии полностью исключить образование пожаров и взрывоопасной среды и появление импульсов, способных поджечь её. В этих случаях безопасность технологических процессов обеспечивается применением специального оборудования и установок автоматического пожаротушения, способных локализовать или подавить возникший очаг горения или взрыва в пределах данной горной выработки или её части. Сюда относятся взрыволокализирующие заслоны (сланцевые и водяные заслоны, а также автоматические системы взрывоподавления –локализации взрывов).

До недавнего времени в шахтах России и в странах СНГ в качестве основных средств изоляции наиболее вероятных очагов взрывов пылеметановоздушных смесей в горных выработках использовались ставшие уже традиционными мероприятия по предупреждению взрывов, включающие заслоны из инертной пыли, сланцевание выработок, орошение водой и другие [44,45].

В основу физических принципов взрывоподавления, реализованных в системе пассивных заслонов, положен возможный механизм гашения пламени и ударных волн через потерю энергии воздушной ударной волны при ее прохождении через распыленный водный или сланцевый заслон за счет создания встречной ударной волны. [46]

В последнее время существенно изменилась технология подземной угледобычи, что отрицательно сказалось на факторах риска взрывов газа и угольной пыли. О необходимости коренной реконструкции угольных предприятий, направленной на их противоаварийную устойчивость, свидетельствует ряд публикаций [47-50].

Для взрывозащиты сети горных выработок в мировой практике широко применяются так называемые пассивные водяные и сланцевые заслоны, срабатывающие под воздействием ударной волны взрыва [51]. Исследования, выполненные Главным институтом горного дела (г. Катовице, Польша) и МакНИИ (г. Макеевка, Украина) в экспериментальных штольнях, показали, что сланцевый заслон способен сохранять свою эффективность при скорости распространения пламени до 200 м/с, а водяной заслон – до 280 м/с при количестве инертной пыли или воды в заслоне не менее 400 кг (л) на

1м² площади сечения выработки в свету в месте установки заслона, т.е. пассивные заслоны эффективны только при подавлении балансирующих и слабых взрывов [51,52].

В настоящее время используют способы пылевзрывозащиты горных выработок с помощью установки сланцевых заслонов, а в обводнённых выработках, в которых имеется капёж и в которых применяется гидропылевзрывозащита – водяных заслонов. Эти заслоны (сланцевые или водяные) срабатывают от ударной волны образованной в результате взрыва метановоздушной смеси или угольной пыли и должны предотвращать распространение дальнейших взрывов по сети горных выработок.

Основными недостатками применяемого в настоящее время способа локализации взрывов с использованием водяных и сланцевых заслонов является сложность достижения наибольшей эффективности этих заслонов требующих для работы обеспечения следующих условий:

- полный перевод всей массы инертной пыли (воды) во взвешенное состояние;
- сохранение инертной пыли (воды) во взвешенном состоянии до момента прихода фронта пламени.

В взрыволокализирующих заслонах сланцевая пыль флегматизирует только угольную пыль, но не создает на пути распространения пламени пламегасящей среды, поэтому метан, который может находиться в куполах и пустотах за крепью, не ингибируется и продолжает участвовать в горении и взрыве.

Основными недостатками применяемого в настоящее время способа локализации взрывов с использованием водяных и сланцевых заслонов является сложность достижения наибольшей эффективности этих заслонов, требующих для работы обеспечения следующих условий:

- полный перевод всей массы инертной пыли (воды) во взвешенное состояние;
- сохранение инертной пыли (воды) во взвешенном состоянии до момента прихода фронта пламени.

1.6 Автоматические системы взрывоподавления и локализации взрывов в станах России, Украины и Китая

В угольной промышленности осуществляется целый комплекс мероприятий, базирующийся на предотвращение возникновения тепловых импульсов, способных инициировать горение твердых материалов.

Обеспечить надежную взрывобезопасность персонала шахт можно путем гашения вспышек и взрывов метана и угольной пыли непосредственно в зоне очагов в начальной стадии их возникновения [53,54].

Повышение эффективности локализации взрывов метановоздушной смеси (МВС) и угольной пыли в подземных выработках угольных шахт ограничено принципиальными возможностями применяемых в настоящее время технических средств.

Не вдаваясь в подробности достоинств и недостатков перечисленных выше средств локализации очагов взрывов, отметим тенденцию все

увеличивающейся интенсивности научных исследований и их практической реализации по созданию автономных и автоматических средств слежения и подавления взрывного горения в горных выработках, предназначенных для защиты горнорабочих и оборудования.

В этих случаях безопасность технологических процессов обеспечивается применением специального оборудования и установок автоматического пожаротушения, способных локализовать или подавить возникший очаг горения или взрыва в пределах данной горной выработки или её части.

Сюда относятся взрыволокализирующие заслоны (сланцевые и водяные заслоны, а также автоматические системы взрывоподавления –локализации взрывов). Примером может служить теперь уже известная автоматическая система взрывоподавления-локализации взрывов АСВП-ЛВ, разработанная «Межведомственной комиссией по взрывному делу» при Академии горных наук [55] (рисунок 1).

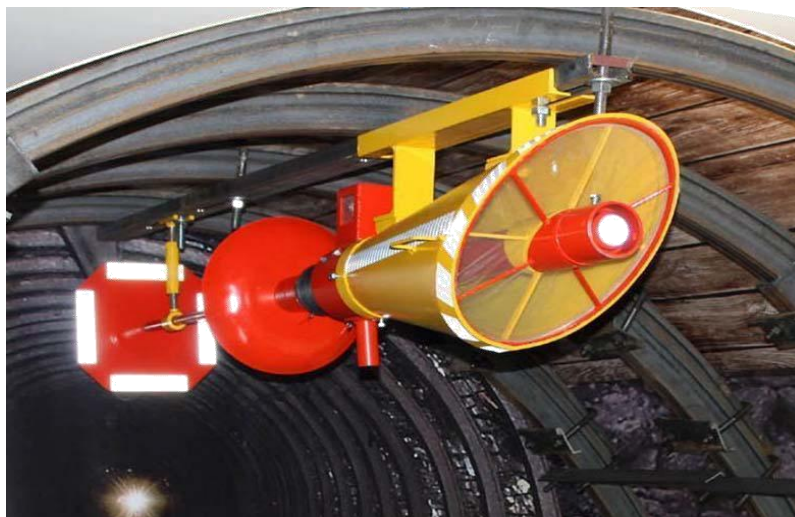


Рисунок 1 - Внешний вид автоматической системы взрывоподавления-локализации взрывов типа АСВП-ЛВ

Автоматические системы, в отличие от пассивных заслонов, снабжаются независимым от внешних условий источником энергии, служащим для принудительного диспергирования и подачи в зону воспламенения ингибиторного взрывоподавляющего вещества по сигналу датчика, реагирующего на какое-либо физическое явление, сопровождающее вспышку или взрыв. Такие устройства, как правило, представляют собой постоянно функционирующие системы, срабатывающие при возникновении вспышки или ударно-воздушной волны от взрыва метана и угольной пыли. Гашение пламени взрыва осуществляется значительно меньшим по сравнению с пассивными заслонами количеством гасящего вещества. В качестве вытесняющего и гасящего газа используется углекислый газ, который, в свою очередь, является дополнительным флегматизатором пылеметановоздушных смесей в защищаемом пространстве.

Наиболее удачной разработкой в этой области является автоматическая система взрывоподавления – локализации взрывов АСВП-ЛВ (Россия), имеющая лучшие в мире технические характеристики по быстродействию и параметрам создаваемого локализирующего облака взрывоподавляющего порошка [56]. Она сертифицирована и допущена к применению в угольных шахтах России и Украины. Четырехлетний опыт эксплуатации автоматических систем на шахтах России показал эффективность и перспективность развития данного направления.

Автоматические системы взрывоподавления-локализации взрывов типа АСВП-ЛВ представляют собой автономное устройство (рисунок 11). Система в горной выработке крепится к анкерам или к элементам крепи, снаряжается огнетушащим порошком массой 25 кг и имеет емкость со сжатым воздухом высокого давления [56].

Установленные АСВП-ЛВ обеспечивают необходимую концентрацию огнетушащего вещества на участке их установки. Технические характеристики системы приведены в таблице 1

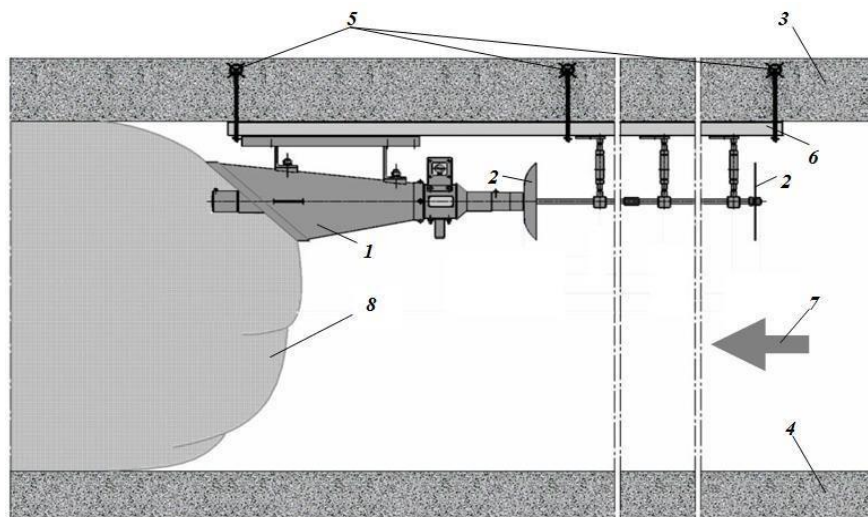
Таблица 1 – Технические характеристики системы АСВП-ЛВ.1М

Параметр	Значение
Длина создаваемого взрыволокализирующего заслона (облака огнетушащего порошка)	не менее 30 м
Минимальная чувствительность срабатывания системы (давление на фронте ударно-воздушной волны)	0,02 МПа
Инерционность срабатывания системы	15-20 мс
Масса огнетушащего порошка	Не менее 25 кг
Объем рабочей полости	3 3290 см
Рабочее давление сжатого воздуха в рабочей полости	9.8-13.8 МПа (100-140 кгс/см ²)
Масса системы	не более 89 кг

Система АСВП-ЛВ работает в ждущем режиме и приводится в действие ударной воздушной волной (УВВ), образованной в результате взрыва метанопылевоздушной смеси. От воздействия УВВ на приёмный щит АСВП-ЛВ происходит динамическое выбрасывание в пространство горной выработки огнетушащего порошка энергией сжатого воздуха, находящегося под высоким давлением в рабочей полости системы (рисунок 2).

Система спроектирована таким образом, что данный процесс происходит за очень короткое время - порядка 20 мс, в результате чего в объеме горной выработки по всему ее сечению на пути распространения фронта пламени формируется надежный заслон в виде долгоживущего облака огнетушащего порошка во взвешенном состоянии.

Свойства применяемого огнетушащего порошка таковы, что для прекращения распространения взрыва достаточная концентрация – от 10 г/м^3 . По исследованиям [55-57] при развитии взрыва в динамики достаточная концентрация может увеличиться до 3 раз. Это учтено в системе АСВП-ЛВ, она спроектирована таким образом, что имеющийся в ее бункере порошок формирует облако с концентрацией не менее чем в 5 раз больше достаточной на протяжении 30 метров. Отметим, что длина облака в 30 м – это тоже с двойным запасом.



1 – АСВП-ЛВ(1М); 2 – приемные щиты; 3 – кровля выработки; 4 – почва выработки; 5 – анкерная крепь; 6 – крепежная конструкция; 7 – направление распространения фронтов ударно-воздушной волны и пламени, образованных в результате взрыва метановоздушной смеси и (или) угольной пыли; 8 – облако из огнетушащего порошка во взвешенном состоянии

Рисунок 2 - Автоматическая система взрывоподавлениялокализации взрывов типа АСВП-ЛВ, смонтированная в горной выработке

Огнетушащие порошки являются сложными гетерогенными системами, поэтому они обладают специфическими свойствами и особенностями, от которых зависит их огнетушащая способность. Порошки представляют собой мелкоизмельченные минеральные соли с различными добавками, препятствующими слеживанию и комкованию. В качестве основы для огнетушащих порошковиспользуют фосфорноаммонийные соли (моно-, диаммонийфосфаты, аммофос), карбонат и бикарбонат натрия и калия, хлориды натрия и калия и др. В качестве добавок – кремнийорганические соединения, аэросил, белую сажу, стеараты металлов, нефелин, тальк и др.

Этот заслон в виде облака огнетушащего порошка, выброшенного в горную выработку сработавшей автоматической системой, ликвидирует подошедший фронт пламени (гасит его) и прекращает (локализует) процесс распространения взрывов по сети горных выработок (рисунок 3).

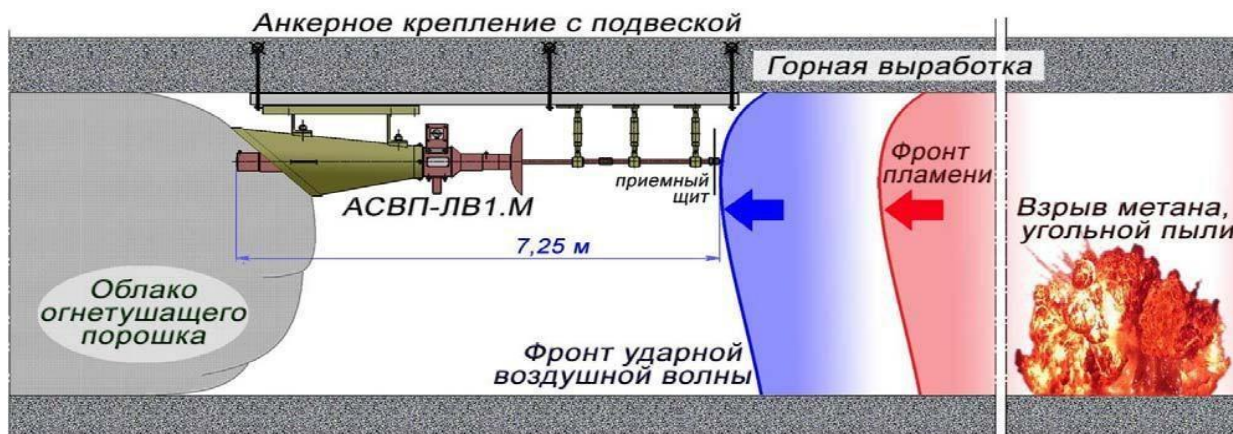


Рисунок 3 - Принцип действия автоматической системы взрывоподавления-локализации взрывов типа АСВПЛВ(1М)

Эффективность систем АСВП-ЛВ подтверждена многочисленными испытаниями в России, Украине и Китае на стендах, и опытных штольнях в условиях, максимально приближенным к реальным.

Если рассматривать техническое задание (ТЗ) на разработку новых аналогичных систем взрывоподавления, необходимо рассмотреть расширения их технических возможностей. Например, система взрывоподавления-локализации взрывов должна срабатывать и при дефлаграционном горении, когда скорости УВВ невелики, а давление во фронте менее чем $0,2 \text{ кг/см}^2$. С другой стороны, система должна срабатывать и при сильных детонационных взрывах, когда скорости УВВ и огня становятся равными и даже превышают уровень 2000 м/с .

1.7 Локализация и взрывозащита по метановоздушной смеси в угольных шахтах

Общая модель формирования и локализации аварийной ситуации, связанной с взрывом метана и угольной пыли включает в себя три блока [58]:

- формирование взрывчатой среды в шахтной атмосфере
- формирование источника воспламенения
- локализация взрыва.

Соответственно можно выделить три принципа защиты подземных горных выработок от взрывов пылеметановоздушных смесей. Первый, важнейший принцип, лежащий в основе наиболее радикального решения проблемы пожара - и взрывобезопасности, состоит в исключении возможного образования горючих сред. Он охватывает такие мероприятия, как внедрение более прогрессивных технологий добычи полезного ископаемого, сводящих к минимуму его потери; замена горючих материалов негорючими материалами; пылеподавление; организация такого режима проветривания горных выработок, который исключал бы образование взрывоопасных скоплений метана и т.д. [59].

Однако в условиях существующей технологии разработки угольных месторождений нельзя гарантировать полную безопасность работ в рамках реализации первого принципа. Например, не всегда возможно предотвратить внезапные выбросы угля и газа или аварийные отключения электроэнергии, влекущие за собой остановку вентиляторов местного проветривания. Наконец, сам добываемый уголь является горючим материалом. Поэтому в угольной промышленности обязательно осуществляется целый комплекс мероприятий, базирующийся на втором принципе: предотвращение возникновения тепловых импульсов, способных инициировать горение твердых материалов или поджечь случайно образовавшуюся взрывчатую среду [60].

Помимо открытого пламени, такие импульсы поджигания создают электрические разряды, нагретые твердые тела, ударные волны и т.д. Вследствие этого в шахтах, опасных по газу и пыли, применяются только взрывобезопасное электрооборудование, проводится строгое регламентирование буровзрывных и сварочных работ, осуществляется систематический контроль за состоянием работы всех шахтных механизмов и машин [61].

Как известно, целью локализации взрывов метана и угольной пыли в подземных горных выработках является максимально возможное ограничение области распространения по сети горных выработок фронта пламени, чтобы не допустить развитие процесса во взрыв пылеметановоздушной смеси переходящий в лавинообразный мощный взрыв с вовлечением в него все новых масс горючей пыли, поднимаемой проходящей ударной воздушной волной (УВВ).

В настоящее время эта цель достигается использованием способа пылевзрывозащиты горных выработок, подлежащих осланцеванию или побелке – установкой сланцевых заслонов, а в обводнённых выработках, в которых имеется капёж и в которых применяется гидропылевзрывозащита – водяных заслонов.

Эти заслоны сланцевые или водяные срабатывают от ударной волны образованной в результате взрыва метановоздушной смеси или угольной пыли и должны предотвращать распространение дальнейших взрывов по сети горных выработок [62].

Дальнейшее повышение эффективности локализации взрывов метановоздушной смеси (МВС) и угольной пыли в подземных выработках угольных шахт ограничено принципиальными возможностями применяемых в настоящее время технических средств. В взрыволокализирующих заслонах сланцевая пыль флегматизирует только угольную пыль, но не создает на пути распространения пламени пламегасящей среды, поэтому метан, который может находиться в куполах и пустотах за крепью, не ингибируется и продолжает участвовать в горении и взрыве.

1.8 Постановка задач и методы исследования

Существующие способы и средства предупреждения взрывов МВС и угольной пыли полностью не гарантируют предотвращение таких катастроф. Кроме того, принцип действия применяемых заслонов имеет пассивный характер и их скорость срабатывания несравнима с динамикой распространения фронта пламени по горным выработкам [63,64].

Как известно, скорость распространения фронта пламени по горным выработкам при взрывах метана и угольной пыли изменяется в широких пределах от 40÷340 м/с для слабых взрывов и до 1000÷2500 м/с для весьма сильных и детонационных взрывов, при этом скорость распространения воздушно-ударной волны не может быть менее скорости звука, составляющей

340 м/с, а для наиболее сильных взрывов детонационного типа лишь незначительно превышает скорость распространения фронта пламени или равна ей, например для стехиометрических МВС она составляет 1740 м/с.

Перспективным путем повышения безопасности работ в угольных шахтах является создание автоматических систем взрывозащиты. В общем случае исследования, проводимые в этом направлении, решали две задачи – обнаружение очага воспламенения и создания вокруг него пламегасящей среды [65-68].

Результаты исследований по поиску эффективных пламегасителей МВС, а также продолжающиеся случаи взрывов пыли все больше убеждают специалистов в том, что вопрос пылевзрывозащиты на угольных шахтах окончательно не решен.

В общем случае предыдущие исследования, проводимые в этом направлении, решали две задачи – обнаружение очага воспламенения и создания вокруг него пламегасящей среды.

По литературным данным определены условия работы системы автоматической взрывозащиты горных выработок при взрывных работах характеризуют следующие особенности:

- незамкнутость объекта защиты (горной выработки), наличие технологической и аэродинамической связи с другими объектами (забоями), в которых в момент взрыва могут находиться люди;
- большая протяженность горной выработки, наличие в ней куполов и пустот за крепью, в которых возможно образование взрывоопасной смеси;
- наличие в атмосфере горных выработок, кроме газообразной взрывчатой смеси, значительного количества взрывоопасной угольной пыли;
- источник воспламенения взрывоопасной среды - инициирует воспламенение с начальными скоростями от нескольких сантиметров до сотен метров в секунду в зависимости от условия возникновения воспламенения[67,68].

Перечисленные особенности определили выбор способа обнаружения воспламенения и режим его подавления.

Выполненные до настоящего времени разработки, учитывая высокую динамику процесса взрыва МВС, для обнаружения воспламенения метана применяют, как правило, оптические методы регистрации ИК-излучения

Недостатком этих методов является то, что используемые в них оптические датчики имеют узкий сектор обзора, низкую избирательность, требуют дополнительных источников питания и мало приспособлены к работе в запыленной атмосфере.

Таким образом, при разработке средств взрывозащиты необходимо учитывать следующие принципы:

- пламегасящая система должна реагировать на механический импульс от ударной волны, формируемой при вспышках метана;

- распыление пламегасителя (пламегасящего порошка) должно исходить от энергии сжатого воздуха, затвор которого должен иметь высокое быстродействие

- необходим высокоэффективный компонент в пламегасящем составе промотирующий скорость реакции разложения с образованием значительного количества летучих

В связи с этим в настоящей работе поставлены следующие задачи:

- Определение исходных термодинамических параметров горения газогенерирующих пламегасителей для обоснования выбора исходных компонентов состава огнетушащих порошков.

- Определение параметров энергии, приходящейся на единицу объема продуктов взрыва для получения условия предотвращения воспламенения метановоздушной смеси

- Проведение экспериментальных исследований процессов горения и разработка рецептур газогенерирующих составов с оптимизацией состава эффективных пламегасителей.

- Определение значений тепловых характеристик взрыва от взаимодействия продуктов взрыва со средой и от условий взрывания зарядов, вызывающих воспламенение шахтной среды.

- Изучение воспламеняющего действия взрыва относительно горючих шахтных сред через определение коэффициента избыточного давления ударной волны

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и исходные реагенты

В работе для выполнения экспериментов были использованы следующие реагенты:

- порошок нитрата натрия технического (ГОСТ 19906-74)
- хлорид натрия;
- порошки магнезия (Mg) марки МПФ-3;
- древесный уголь
- гранулы нитрата аммония марки «х.ч.»;
- порошок технического углерода (дисперсность 63 мкм);
- хлорид аммония, углекислый аммоний
- для создания замкнутого объема использовалась быстротвердеющая смесь (CaCl_2 +цемент+вода);
- порошок НРС (оксид кальция);
- нанопорошок алюминия марки Alex (90-100 нм);
- хлорат калия марки «Ч» (чистота 99,8 %)
- полиэтиленовые гранулы.

Компоненты взвешивали на электронных весах «Сартогосм» МВ 210-А и перемешивали вручную в фарфоровой ступке

2.2 Метод термодинамических расчетов с применением программы «Терра»

Методика определения параметров горения газогенераторных составов и расчет теплоты взрыва, работоспособности продуктов сгорания, удельной газопроизводительности и равновесный состав продуктов сгорания проводился по универсальной программе TERRA [69-70].

Программа TERRA основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию термодинамического анализа. Программа отличается высоким быстродействием и простотой в использовании. Для вхождения в программу TERRA задается исходный состав сырья в мольных долях, давление $P = 0.1$ МПа и энтальпия образования $I_{исх}$.

Адиабатическая температура при вычисленных компонентах равновесной системы находится на основе закона сохранения энергии.

2.3 Физико-химические методы исследования пиросоставов

2.3.1 Методика определения температуры горения углеводородных газов в зависимости от количества окислителя

Температуру горения углеводородных газов определяли методом термопар. Этот метод получил широкое применение в лабораторных условиях [71] (рисунок 4).



Рисунок 4 - Определение температуры горения углеводородных газов в зависимости от количества окислителя

Суть этого метода заключается в том, что для измерения температуры используют термопару хромель-копель, основным преимуществом которой является высокая чувствительность в области комнатных температур. Для высоких температур использовали термопары на основе платины, термопары хромель-алюмель и др.

Температура объекта определяется по показаниям вольтметра (гальванометра) V . В частности, показания вольтметра $U = 6,43$ мВ. Смотрим таблицу [71] и определяем, что такой величине термо ЭДС соответствует температура $+93$ °С.

Если проанализировать физические процессы в такой измерительной схеме, то можно увидеть, что в этом случае роль температуры (второго спая), относительно которой формируется термоЭДС, играет комнатная температура (температура, при которой находятся клеммы измерительного прибора - вольтметра). Соответственно это учитывается при использовании градуировочных таблиц и определении температуры объекта. Величина термоЭДС U , по которой, используя таблицы, определяется температура объекта, будет равна:

$$U = U_k + U_v, \quad (2.1)$$

где U_k - табличное значение ЭДС дифференциальной (с двумя спаями) термопары при комнатной температуре t_k (температуре прибора - например,

$t_k = 24\text{ }^\circ\text{C}$, в этом случае $U_k = 1,57\text{ мВ}$), U_v - измеренная термоЭДС (показания вольтметра V).

2.3.2 Метод определения температуры горения составов пирометром

Температуру горения измеряли оптическим пирометром (рисунок 5). Оптический пирометр марки Raytek 3i 1M (2006 г.) предназначен для измерения температуры от 600 до 3000 $^\circ\text{C}$.



Рисунок 5 – Оптический пирометр марки Raytek 3i 1M

Два встроенных лазера обеспечивают точное визирование прибора по объекту с оптическим соотношением от 50:1, что обеспечивает точность наведения прибора на объект и проведение бесконтактных измерений самых компактных объектов.

Ошибка измерения температуры зависит от измеренного интервала температуры. При измерении температуры до 1500 $^\circ\text{C}$, погрешность измерения составляет $\pm 0,5\%$, от 1500 до 2000 $^\circ\text{C}$ составляет $\pm 1\%$, а при температурах выше 2000 $^\circ\text{C}$ составляет $\pm 2\%$. Прибор можно устанавливать на штативе для проведения продолжительных измерений.

2.3.3 Методика исследования в камере сжигания энергоемких материалов

В такой камере определяется не только большинство баллистических характеристик порохов ВВ, но и состав газов. Широко применяется при исследовании устойчивости горения.

Камера сжигания (рисунок 6) представляет собой толстостенный корпус квадратной формы, имеющий смотровое окно, крышку с электровводами и предметный столик. На предметном столике устанавливается испытуемый образец. К образцу подводится электроспираль и штырьковое приспособление. Образец с предметным столиком вставляется внутри корпуса

камеры сжигания. Герметизация камеры сжигания осуществляется с помощью прижимных гаек.



Рисунок 6 - Схема установки камеры сжигания и система, обеспечивающая получение дымовой составляющей газов

Процессы горения газогенераторных составов регистрировались кадрами скоростной киносъемки фотоаппарата марки Casio EXILIM EX-F1. Фотоаппарат Casio EXILIM EX-F1 псевдозеркальная камера фирмы Casio. Уникальной особенностью камеры является возможность скоростной фото- (до 60 кадров в секунду при 60 кадрах в серии) и видео- (до 1200 кадров в секунду) съемки. Камера позволяет сохранять снимки не только в формате JPEG, но и в формате DNG, что встречается сравнительно нечасто в камерах этого класса.

2.4 Дифференциально-термический анализ

Дериватографический анализ и термогравиметрия
Термогравиметрические исследования выполнены при следующих условиях эксперимента: навеска образца – $(0,3 \pm 0,03)$ г); измельчение аналитическое; керамический тигель с крышкой высотой 15 мм диаметром 5 мм (рисунок 7).

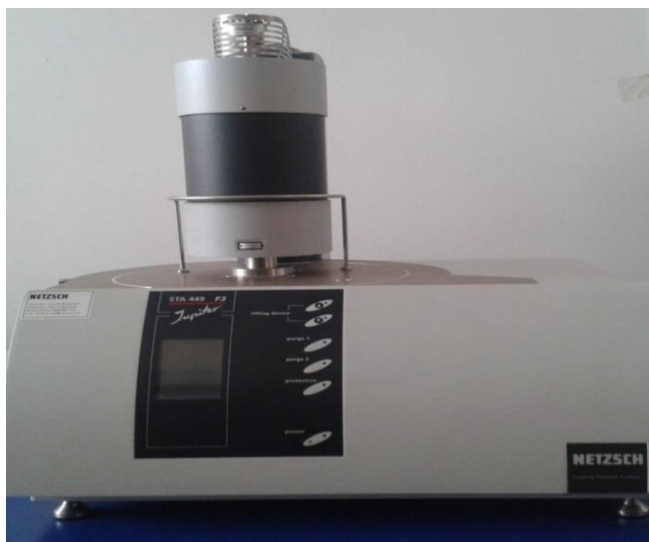


Рисунок 7 – Дериватограф NetzschLeading для выполнения термогравиметрических исследований

Обработка дериватограмм включала анализ термограмм. Потерю массы образца при заданной температуре определяли согласно кривой термогравиметрии.

2.5 Рентгенофазовый анализ

Метод рентгенофазового анализа (рисунок 8) основан на получении дифракционных данных, которые позволяют определить фазовый состав: идентификация кристаллических фаз в материалах на основе присущих им значений межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных пиков, и количественный анализ, т.е. установление количества тех или иных фаз в смеси кристаллов, а также исследование фазовых переходов.



Рисунок 8 – Дифрактометр «ДРОН-4М»

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового CoK_α -излучения в интервале $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$.

2.6 Определение состава газообразных продуктов горения

Газовый хроматограф Хроматэк – Кристалл 5000 предназначен для качественного и количественного анализа смесей органических и неорганических веществ с температурами кипения до 400°C при аналитическом контроле производственных процессов, а также при выполнении разнообразных исследовательских работ в химической, нефтехимической, фармацевтической, пищевой промышленности, при контроле окружающей среды (рисунок 9).



Рисунок 9 – Газовый хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000

Газовый хроматограф «Кристалл 5000» имеет возможность одновременного управления пятью многопортовыми газовыми кранами, которые регулируют направление потоков газов при отборе и вводе газовых и жидких проб. Управление кранами с помощью встроенного контроллера как индивидуально, так и последовательно дает возможность получить гибкую автоматизированную систему для отбора и ввода образцов из различных газовых потоков, которая позволяет проводить исследования многокомпонентных смесей за один ввод пробы с переключением колонок, а при необходимости и с автоматической обратной продувкой.

2.7 Определение чувствительности к удару

Энергия удара, необходимая для возбуждения взрыва является характеристикой чувствительности взрывчатого вещества к удару [57]. Эту величину определяют экспериментально, подвергая небольшую навеску взрывчатого вещества удару падающим грузом в определенных условиях.

Чувствительность к удару проверяется с использованием копра Каста-Козлова (падающий груз 2 кг и 10 кг с высоты до 500 мм), приведенного на рисунке 10.



Рисунок 10 – Прибор Каста-Козлова для определения чувствительности к удару

Испытание взрывчатого вещества на чувствительность к удару проводят следующим образом: предварительно необходимо определить начальную высоту падения груза, применяя справочные данные на испытываемые взрывчатые вещества.

Далее в муфту прибора вставляют ролик, на который помещают навеску испытуемого взрывчатого вещества массой $0,100 \pm 0,005$ г. На навеску взрывчатого вещества устанавливают второй ролик и, таким образом, разравнивают взрывчатое вещество между роликами.

На ранее установленной высоте падения груза фиксируется спусковой механизм, при достижении которого происходит падение груза массой 10 кг с заданной высоты [ГОСТ 4545-88].

2.8 Исследования линейной скорости горения в камере дозвукового горения в метановоздушной среде

Исследования линейной скорости горения и решения задачи в создании предохранительной пламегасящей среды проводилась в камере дозвукового горения. Исследования проводились на пути распространения фронта пламени, в очаге воспламенения, конечной целью было не допустить развития взрыва метана во взрыв угольной пыли. (рисунок 11).

В качестве предохранительных взрывчатых веществ были подобраны - смесевые составы, включающие нитрат NH_4NO_3 , в качестве горючего была использован древесный уголь и пламегаситель NaCl и гидроксикарбонат

натрия. Все компоненты находятся в соотношении, соответствующем нулевому кислородному балансу.



Рисунок 11 – Схема эксперимента

Внутри камеры помещались пламегасящие составы в каучуковых шарах. Иницирование горения осуществлялось с помощью открытого источника накаливания, установка позволяла определить температуру горения через прозрачные стены, определить силу ударной волны, через промежуточные препятствия, отобрать продукты горения в виде отработанных газов.

3 ЭНЕРГОЕМКИЕ СОСТАВЫ С ГАЗООБРАЗУЮЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

3.1 Расчетные показатели удельных тепловых характеристик системы НА-КС с газифицирующими добавками

В результате детального анализа случаев вспышек и взрывов метана и угольной пыли, происшедших на шахтах за последние 30 лет, установлено, что при принятой технологии угледобычи очаги, как правило, приурочены к местам интенсивного пылеотложения, где наиболее вероятно скопление метана и появление источника воспламенения. Наиболее вероятны вспышки или взрывы в забоях тупиковых подготовительных выработок, а также в участковых выработках у распределительных пунктов, перегружателей, маневровых лебедок.

Задача наших исследований – изучение основных закономерностей и особенностей горения энергоемких пламегасителей с газогенерирующими составами, включающими каменноугольные арены, с определением удельной энергии и теплоты взрывчатого превращения.

Газообразующие составы на основе нитрата аммония при горении выделяют в большом количестве газообразные продукты. Для энергоемких составов традиционного типа горения характерен высокий уровень температуры генерируемого газа.

Каменноугольные арены (КС) в нашем случае – это ароматические или карбоциклические соединения, в молекулах которых имеется особая циклическая группировка из шести углеродных атомов – бензольное ядро. Простейшим веществом, содержащим такую группировку, является углеводород бензол; все остальные ароматические соединения этого типа рассматривают как производные бензола.

Выбор этих компонентов основан на принципе взрывозащиты, базирующийся на технологии комбинированного газопорошкового пожаротушения. Поскольку в качестве вытесняющего порошок газа используется углекислый и азотсодержащие газы, то смесь выделяющихся газов и порошка приводит к совместной одновременной комбинации газового и порошкового объемного тушения огня. При этом достигается эффект синергизма (взаимного усиления) действия газопорошковой смеси в защищаемом объеме.

Вместо углекислого газа, который физиологически слаб, но ядовит, могут быть использованы и другие, практически инертные газы азота, аргона, входящие в состав нитрата аммония.

Теплота взрывчатого превращения это количество тепла, выделяемое при взрывчатом превращении 1 моля или 1 кг взрывчатого вещества, является одной из существенных характеристик взрывчатого вещества [72]; это один из тепловых эффектов в теории взрывчатых веществ наряду с теплотой образования и теплотой сгорания взрывчатых веществ [73].

Проведены теоретические и экспериментальные исследования горения газообразующих составов системы НА-КС. Проведены термодинамические расчеты характеристик: адиабатическая температура горения и удельная газопроизводительность, который составлен на основе общего теплового эффекта химических реакций во фронте детонационной волны и реакций, длящихся при адиабатическом расширении продуктов взрыва по завершению реакций.

Для определения удельных тепловых характеристик энергоемких составов использовался комплекс программ «Тerra» основанный на методе минимизации термодинамического потенциала энергии Гиббса.

Теоретический расчёт теплоты взрыва проводится по общим правилам уравнений распада взрывчатых веществ Малляра — Ле Шателье для взрывчатых веществ с небольшим отрицательным, нулевым или положительным кислородным балансом.

Для расчёта теплоты взрыва использовался закон Гесса, основанный на первом начале термодинамики, согласно которому общий тепловой эффект определяется начальным и конечным состоянием системы [74], то есть в отношении теории взрыва теплота взрыва должна составлять разницу между теплотой образования продуктов взрыва и теплотой образования взрывчатого вещества [74]:

$$Q_{\text{взр}} = \Sigma_{\text{qpв}} - q_{\text{вв}}, \quad (3.1)$$

где $Q_{\text{взр}}$ — теплота взрыва, $\Sigma_{\text{qpв}}$ — теплота образования продуктов взрыва, $q_{\text{вв}}$ — теплота образования взрывчатых веществ.

$$Q_{\text{взр}} = Q_2 - Q_1, \quad (3.2)$$

где $Q_{\text{взр}}$ — теплота взрыва, Q_2 — теплота образования продуктов взрыва, ккал/Дж; Q_1 — теплота образования взрывчатого вещества или его составных частей, ккал/Дж.

Выбраны исходные компоненты для разработки рецептов газообразующих составов: нитрат аммония – окислитель, каменноугольные смолы – балласт, горючее Mg и одновременно газообразующие компоненты связующие: меламин, дициандиамид, поливиниловый спирт итд.

Первая серия термодинамических расчетов проведена для базовой смеси «окислитель – горючее» для различных значений соотношения компонентов.

Результаты расчета адиабатической температуры горения двойной смеси нитрат аммония – каменноугольные смолы приведены на рисунке 12.

В результате термодинамического расчета адиабатической температуры горения двойной смеси нитрат аммония – каменноугольные смолы, показано что она уменьшается с 1521 К до 1162 К с увеличением содержания каменноугольной смолы. Полученные данные были использованы при разработке рецептуры энергоемкого пламегасящего состава с низкой температурой генерируемого газа.

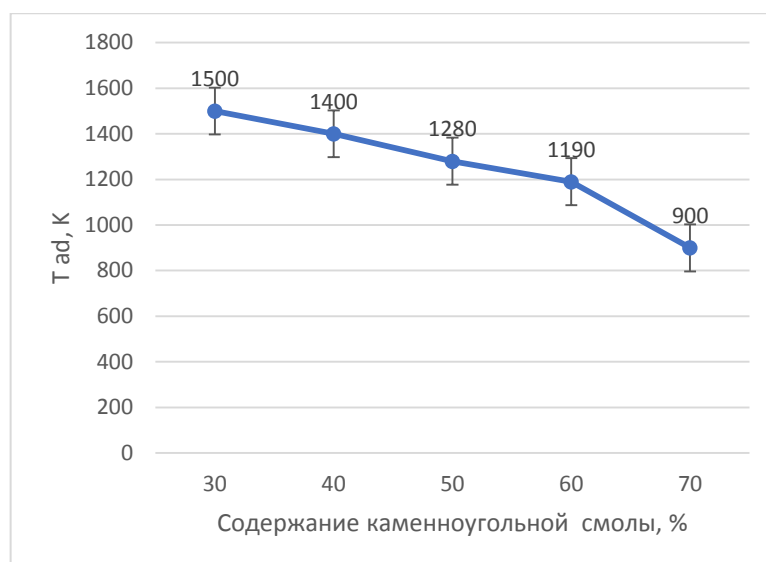


Рисунок 12 - Зависимость адиабатической температуры горения от содержания каменноугольной смолы в двойной смеси с нитратом аммония.

Результаты расчета состава образуемых газообразных продуктов горения двойной смеси нитрат аммония – каменноугольные смолы сведены в таблицу 2. Расчетный состав газообразных продуктов горения двойной смеси нитрат аммония – каменноугольные смолы.

Таблица 2 - Расчетный состав газообразных продуктов горения двойной смеси нитрат аммония – каменноугольные смолы

Содержание каменноугольной смолы, %	Продукты горения, %					
	Метан	Оксид углерода	Диоксид углерода	Водород	Азот	Пары воды
30	0,58	53	0,5	31,7	13,4	0,82
40	2,15	45,13	1,26	38	11,2	2,26
50	4,33	37,87	2,57	41,15	9,27	4,81
60	7,44	30,14	3,99	42,92	7,39	8,12
70	11	23,6	4,87	43,83	5,5	11,2

На основе результатов термодинамического расчета равновесного состава продуктов горения (таблица 2) показано, что основу продуктов горения двойной смеси нитрат аммония – каменноугольные смолы составляют оксид углерода и водород. Также в заметных количествах образуются азот, метан, диоксид углерода и пары воды, причем доля последних повышается с увеличением содержания каменноугольной смолы.

Вторая серия расчетов проведена для тройных смесей «окислитель – горючее – газифицирующая добавка» для различных значений соотношения компонентов. Результаты термодинамического расчета параметров тройного состава приведены в таблицу 3.

Таблица 3 - Основные параметры термодинамического расчета состава при разных соотношениях компонентов ($\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Mg/C}$)

Параметры	90/10 без С	85/10/5	80/10/1 0	75/10/15	70/15/15	65/20/15	60/20/20
P, МПа	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
T, К	1634	2033	2254	2682	2857	2924	1954
V, м ³ /кг	2.27	3.62	4.9	5.96	6.22	6.3	4.8
Q _{взр} , Дж/ (кгК)	268.5	276.55	260.8	265.6	281.07	294.04	314.43
Z	0.48	0.36	0.16	0.16	0.26	0.27	0.22
RgT, Дж/кг	438 874	562 232	587 843	712 339	803 020	859 987	614 705

Данные таблицы 3 показывают, что с увеличением в составе количества газифицирующего компонента увеличивается температура горения T до 2924 К при соотношении компонентов $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Mg/C}$: 65/20/1.

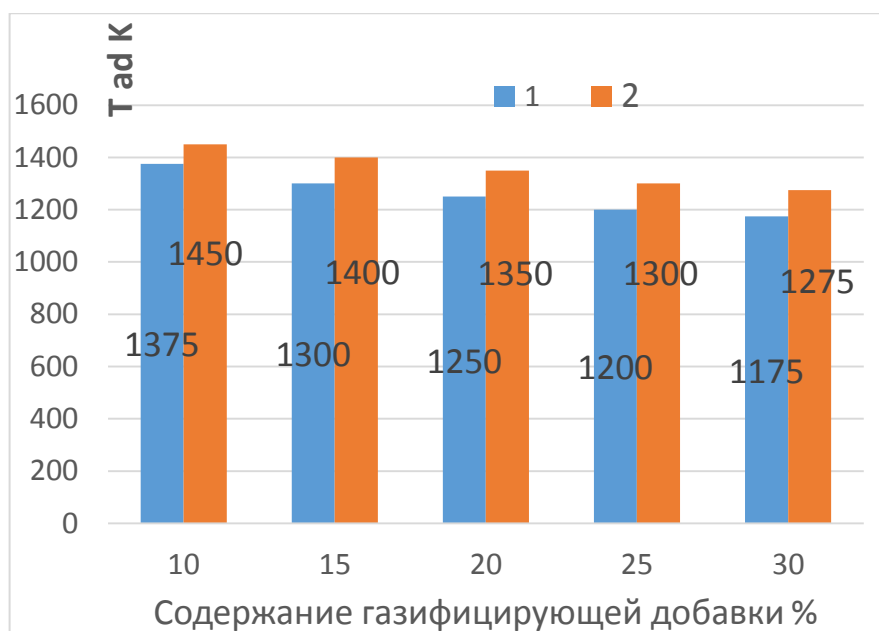
Теплота взрывчатого превращения Q_{взр}, Дж/ (кгК) увеличивается до показателей 314.43 Дж/кгК при снижении количества нитрата аммония и при увеличений газообразующих компонентов. Этот фактор подтверждается предварительными расчетами энергий Гиббса, тепловой эффект согласно которому в значительной степени зависит от количества образуемых продуктов реакции.

Результаты расчета адиабатической температуры горения тройных смесей нитрат натрия – каменноугольные арены – газифицирующие добавки (меламин и дицианамид) представлены на рисунке 13.

Меламин относится к классу циклических цианамидов и обладает комплексом свойств, являющихся следствием энергетической стабильности триазиновых ядер. Именно поэтому меламин – это ценное сырье для получения очень многих полимерных соединений. Меламин является важнейшим сырьевым компонентом в лакокрасочной промышленности и производстве пластмасс [75].

Сфера применения дициандиамида довольно широка. В химической промышленности его используют в качестве сырья для производства эпоксидных смол, клеев. В производстве органических удобрений реактив используется в качестве активатора [76].

На основании термодинамических расчетов показано, что адиабатическая температура горения зависит от содержания газифицирующей добавки в тройных смесях, самая низкая температура наблюдается в тройной смеси с содержанием меламина (1170-1370 К), причем снижение температуры наблюдается с увеличением содержания меламина в тройной смеси.



(1 – меламин, 2 – дициандиамида)

Рисунок 13 - Зависимость адиабатической температуры горения от содержания газифицирующей добавки в тройной смеси НА – КА – газифицирующая добавка

На основе результатов термодинамического расчета равновесного состава продуктов горения (таблица 4) показано, что основу продуктов горения тройных смесей составляют оксид углерода, водород и азот, причем увеличение содержания последнего произошло из-за использования в качестве газифицирующих добавок азотсодержащих соединений.

Таблица 4 - Расчетный состав газообразных продуктов горения тройной смеси нитрат аммония – каменноугольные смолы – меламин

Содержание меламина, %	Продукты горения, %					
	Метан	Оксид углерода	Диоксид углерода	Водород	Азот	Пары воды
10	1,38	49,34	1,74	29,39	16,02	2,13
15	1,73	46,79	3,11	27,54	17,52	3,31
20	2,14	43,18	4,91	26,28	18,77	4,72
25	2,59	38,29	7,51	24,41	20,61	6,59
30	2,69	35,55	9,29	22,75	22,11	7,61

3.2 Экспериментальные исследования процессов горения системы НА-КА с газифицирующими добавками

При анализе взаимодействия огнетушащего порошка с очагом горения необходимо учитывать тот факт, что обычно применяемый огнегасящий

порошок, как и большинство других порошков химически не активен, то есть при высоких температурах порошки, даже переходя в другие агрегатные состояния, практически не оказывают влияния на процесс горения.

Во-вторых, при снижении концентрации кислорода до 15-18% большинство веществ теряет способность к горению из-за недостатка окислителя. В связи с этим необходимо было подобрать окислитель содержащий достаточно количество кислорода для поддержания горения, но в тоже время выделяющие инертные газы

Полученные результаты экспериментальных исследований горения двойных смесей на основе нитрата аммония и каменноугольных смол представлены на рисунках 14-16.

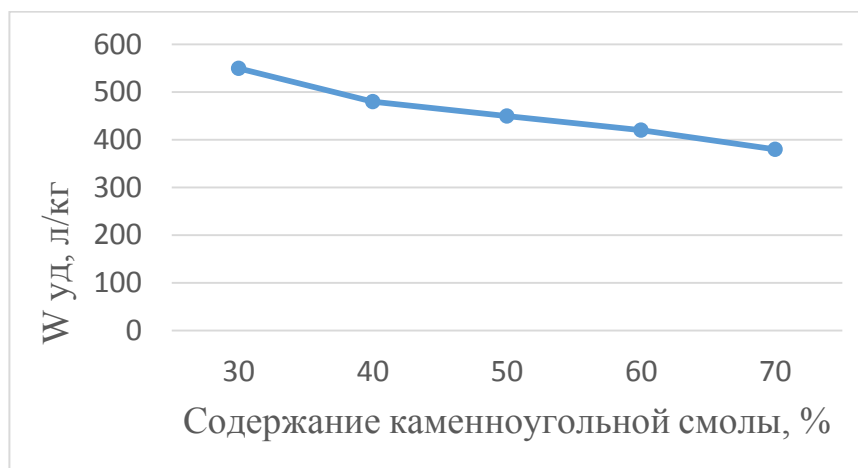
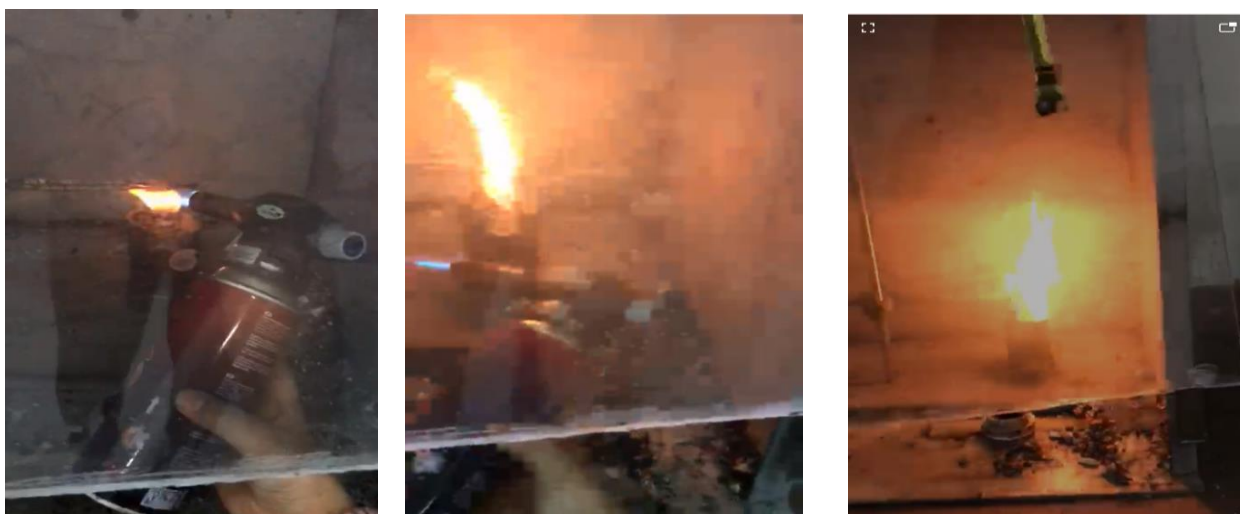


Рисунок 14 - Зависимость удельной газопродуктивности от содержания каменноугольной смолы в двойной смеси НА – КС

Как видно из рисунка 14 удельная газопродуктивность снижалась незначительно, снижение газопродуктивности коррелирует со скоростью горения, которая снижалась с 4,5 до 0,5 мм/сек при увеличении количества

каменноугольных смол (рисунок 15). Время же воспламенения при этом практически не изменилось.

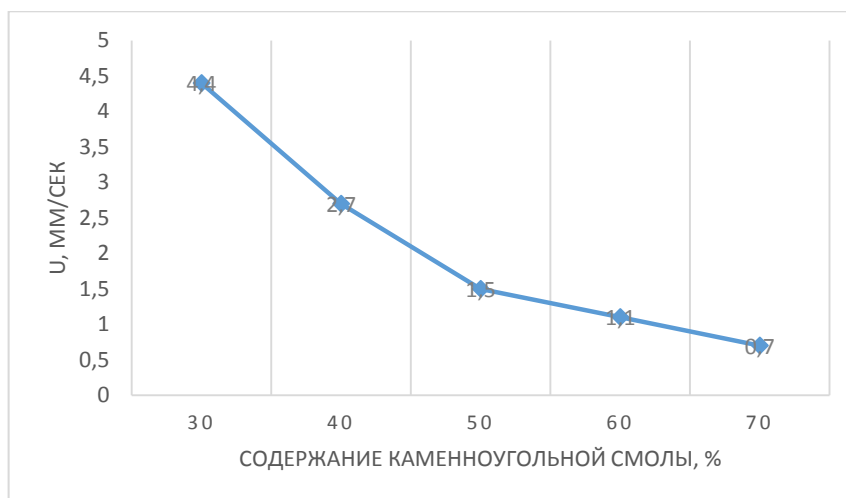


Рисунок 15 - Зависимость скорости горения от содержания каменноугольной смолы в двойной смеси НА – КС

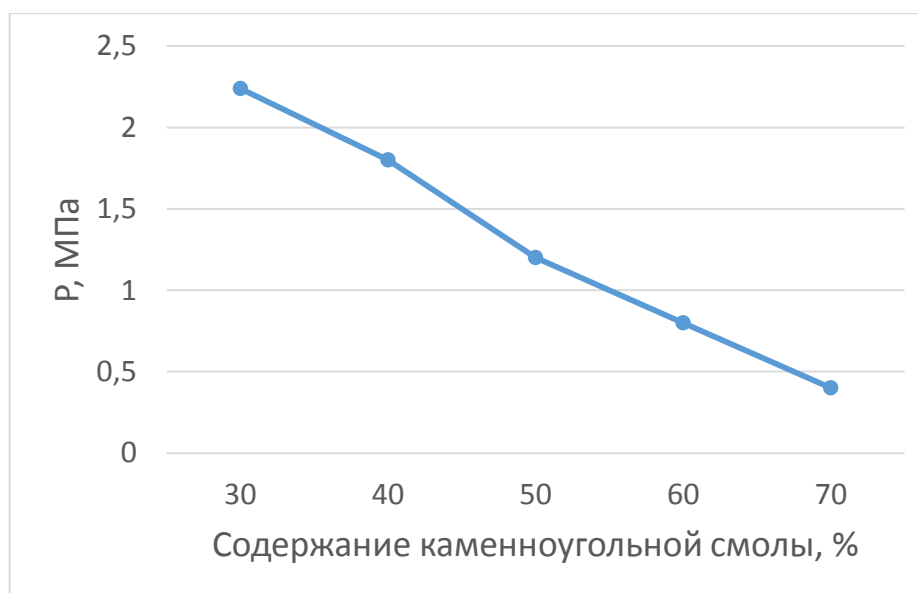


Рисунок 16 - Зависимость максимального давления в камере от содержания каменноугольной смолы в двойной смеси НА – КС

Этот аэрозолеобразующий при горении состав имеет начальную скорость горения 4,3 мм/с с температурой 1130°C и обеспечивает гасящую концентрацию генерируемого аэрозоля, что определяет его целевую пригодность для снаряжения пиротехническим зарядом генераторов автоматического тушения пожаров по сигналу от датчиков превышения заданной температуры или задымленности в охраняемом объеме.

Приведенные данные на рисунках 14-16 показали, что оптимальный состав для большого объема газовыделения и максимальной скорости горения составляет состав, содержащий 30 % каменноугольного смолы и 70 % нитрат аммония.

Был проведен хроматографический анализ выделенных газов (рисунок 17), который показал корреляцию с расчетными показателями. В продуктах образуемых газов основными компонентами оказались смесь водорода азота и его диоксид, кроме того были обнаружены оксид и диоксид углерода.

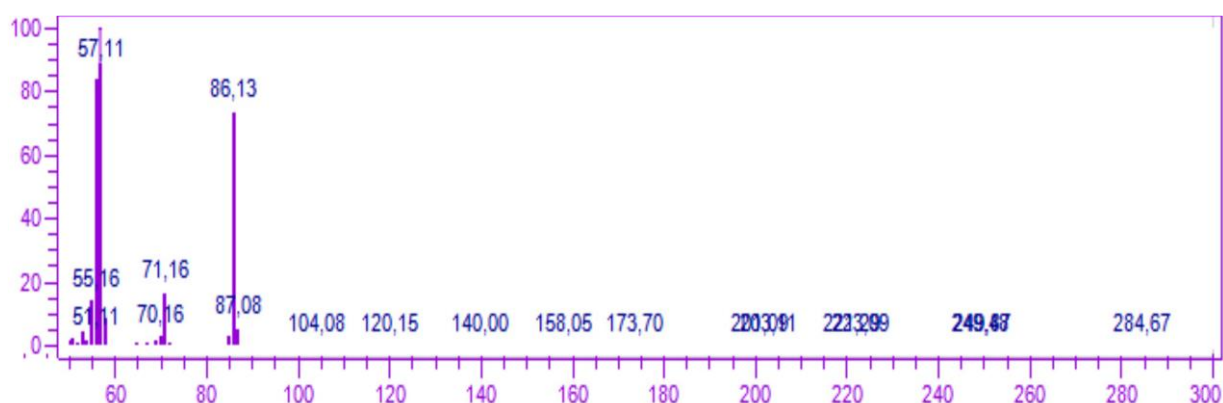


Рисунок 17 - Хроматограмма газов после разложения двойной смеси НА – КС

Таблица 5 - Компоненты продуктов разложения системы НА-КС

№ пиков	Время, мин	Высота мВ	Площадь мВ*мин	Концентрация	Ед.изм	Компонент
1	13.212	219.343	122.795	23.141	%об	$N_2 + NO_2 + H_2$
2	4.318	29.100	9.595	4.171	%об	$CO + H_2$
3	5.293	1.191	0.371	0.000	%об	этилен
4	6.386	1.984	2.606	0.000	%об	этан
5	7.333	0.257	0.062	0.012	%об	метан
6	10.129	48.922	12.838	2.173	%об	CO_2
7	12.717	4.752	1.455	0.000	%об	H_2O

В таблице 5 следует отметить следовые образования метана, этана и этилена, последние являются продуктами разложения каменноугольных аренов, образуемых в сверхкритических условиях горения энергоемкого состава. Данные таблицы 4 показывают, что взрывоопасность газоздушных смесей будет снижаться за счет наличия инертного азота, и его оксида в воздухе.

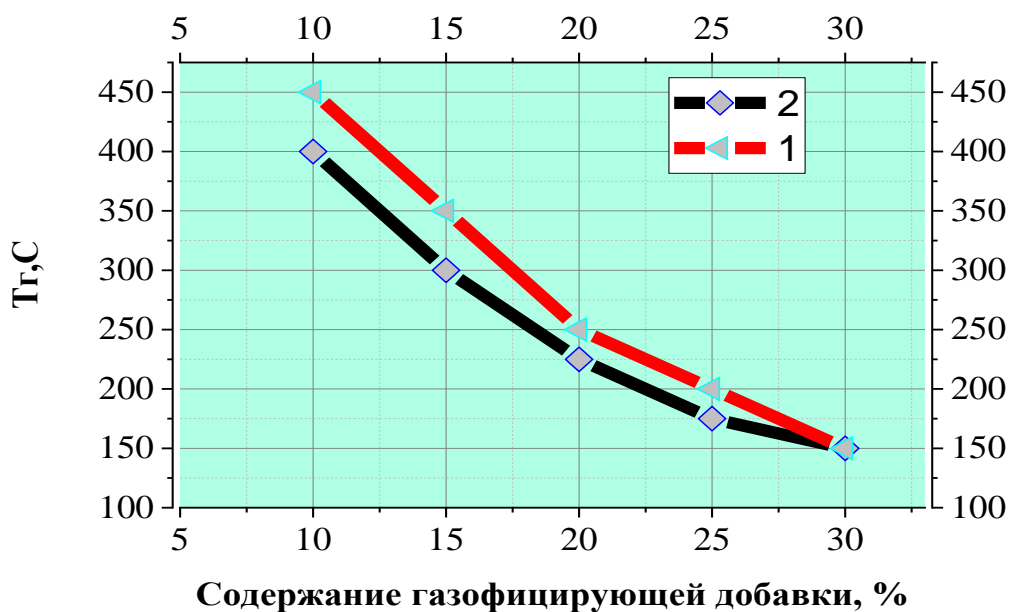
Далее было решено использовать возможность гибкого и оперативного изменения характеристик состава путем изменения количества вводимого каменноугольного арена. Оптимальное содержание каменноугольного арена составило 12,5-13,5% масс.

Были проведены эксперименты по введению горючего в виде дизельного топлива и определению влияния этого на давление и температуру горения энергоемкого состава нитраты-смолы.

По результатам исследований в качестве основы тройной смеси была выбрана двойная смесь нитрат аммония /каменноугольный арен = 70/30, так как именно эта смесь обладает самой высокой скоростью горения и самую высокую удельную газопроизводительность из исследованных бинарных смесей.

Экспериментальные исследования подтвердили выбор в качестве горючего и одновременно связующего каменноугольного арена, являющегося реактопластом. В результате реакции каменноугольного арена с нитрат аммония происходит образование прочных шлаков и формирование прочного пористого каркаса, препятствующих уносу конденсированных продуктов реакции из зоны горения.

Полученные результаты горения тройных смесей представлены на рисунках 18-21. Произведено экспериментальное определение температуры горения тройных смесей с содержанием в качестве газифицирующей добавки (поливинилового спирта и меламина – рисунок 18), согласно которого температура горения смеси зависит от содержания газифицирующей добавки и ее снижение наблюдается с увеличением содержания добавки.



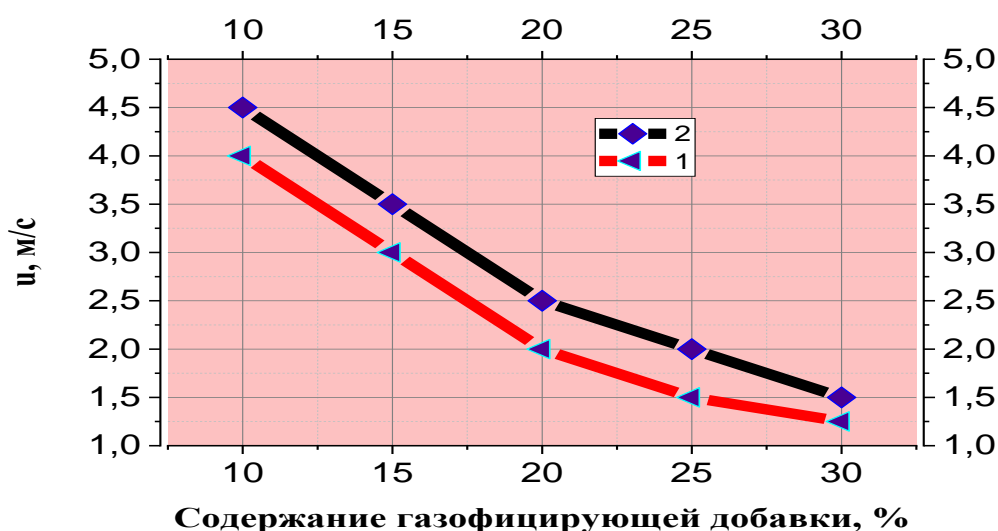
(1 – поливиниловый спирт, 2 – меламин)

Рисунок 18 - Зависимость температуры генерируемого газа от содержания газифицирующей добавки в тройной смеси НА-КС– газифицирующая добавка

Температура горения исследуемых тройных смесей с поливиниловым спиртом составляет 150-450 °С, а с меламинам – 150-400 °С. Однако,

температура горения не опускается некоторого критического значения, при котором горение может остановиться. Это объясняется наличием определенного интервала концентрации горючего и окислителя, при котором возникает дымообразование, но в конечном итоге возможно распространение пламени. Если же состав смеси, либо соотношение горючего и окислителя нарушается выходя из этих концентрационных пределов, то при поджигании с газифицирующими добавками стационарное пламя не образуется, даже при использовании поджигающего импульса, реакция гаснет без распространения пламени.

На рисунке 19 представлена зависимость скорости горения U от содержания газифицирующей добавки. Как видно из рисунка скорость горения снижалась от содержания газифицирующей добавки.



(1 – поливиниловый спирт, 2 – меламин)

Рисунок 19 - Зависимость скорости горения от содержания газифицирующей добавки в тройной смеси НА-КС – газифицирующая добавка

По мере отклонения от состава, т.е. состава, отвечающего максимальной скорости горения, кривая U падает сначала стремительно, затем полого. Причины таких изменений заключается в том, что избыток газов слабее снижает скорость горения крупнодисперсных смесей и сильнее мелкодисперсных. То есть чем более крупнодисперсной является смесь, тем меньше количество избыточного горючего успевает в ней газифицироваться и тем ближе к стехиометрии соотношение компонентов в газовой фазе.

Пределы возгорания пламегасящих составов зависят не только от концентрации горючих, окислителя и газифицирующих добавок, но и от объема выделяющихся газов, объем образования которых напрямую изменяет давление в системе. Испытания проводились на приборе (рисунок 20), тройной состав подвергался поджигу через электрическую дугу.

На рисунке 21 представлена зависимость изменения давления P , МПа от содержания газифицирующей добавки. Как видно из рисунка параметры давления также снижались от содержания газифицирующей добавки.



(1 – поливиниловый спирт, 2 – меламина)

Рисунок 20 – Измерения максимального давления в камере от содержания газифицирующей добавки в тройной смеси НА-КС – газифицирующая добавка (Основная погрешность измерений: $\pm 0,2$ Па)

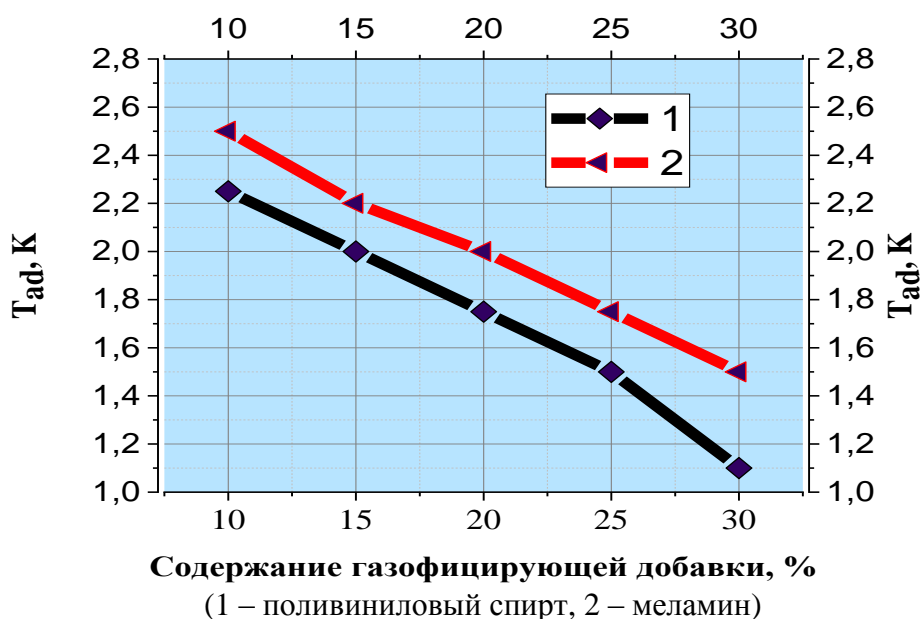


Рисунок 21 - Зависимость максимального давления в камере от содержания газифицирующей добавки в тройной смеси НА-КС – газифицирующая добавка

Изменение начального давления объясняется различным влиянием газообразующих добавок, важным фактором параметра снижения давления является определение границ пределов концентрации окислителя и горючих, поскольку, прежде всего, необходимо подобрать границы воспламенения и

горения составов, при которых исключается опасности перехода к детонации и взрыву.

Значениями параметров изменения давления в системе руководствуются при определении возможности выбора безопасных составов в технологических процессах пламегашения.

Также был проведен хроматографический анализ тройной смеси НА-КС – газифицирующая добавка – поливиниловый спирт (рисунок 22). Условия проведения анализа остаются такими же как и предыдущий анализ двухкомпонентного состава. Метод расчёта: абсолютная градуировка (метод наименьших квадратов), для расчёта использована площадь пиков

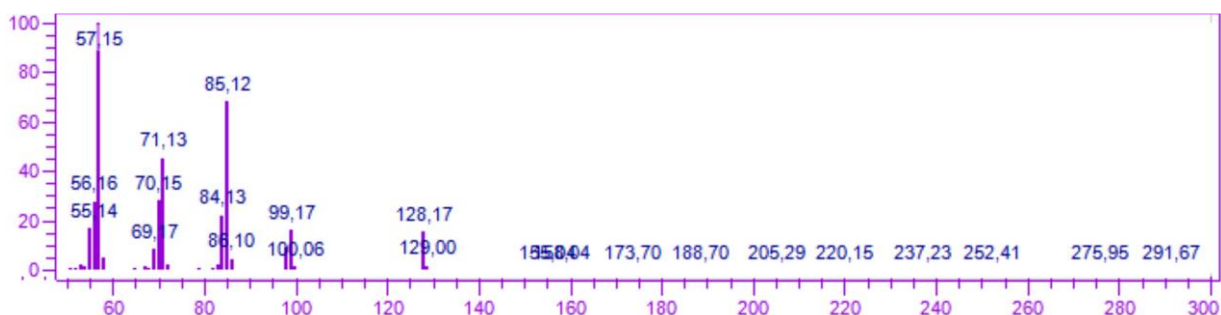


Рисунок 22 - Хроматограмма газов после разложения тройной смеси смеси НА – КА –поливиниловый спирт

Сопоставительный анализ хроматограмм двойной и тройной смеси показывает значительные изменения в продуктах реакции. Как видно из рисунков по сравнению с двойной в тройной смеси полностью исчезли пики образования водорода и продуктов разложения, появились интенсивные пики метана, этана изомеров бутана, пентана и образовавшиеся спирты. Следует также образования значительного количества воды который появляется в результате разложения поливинилового спирта.

В таблице 6 также приведены количественные характеристики газов продуктов разложения состава НА – КС–поливиниловый спирт после горения.

Таблица 6 - Компоненты продуктов разложения системы НА-КС-поливиниловый спирт

№ пиков	Время, мин	Высота мВ	Площадь мВ*мин	Концентрация	Ед.изм	Компонент
1	4.012	170.497	51.817	0.020	%об	метан
2	5.005	29.176	12.482	0.091	%об	этан
3	9.097	228.465	62.774	0.002	%об	н-бутан
4	10.124	59.605	12.779	0.000	%об	н-пентан
5	13.022	615.161	248.140	0.000	%об	H ₂ O
6	13.914	1177.798	329.133	0.000	%об	метанол
7	14.454	688.026	220.93	40.000	%об	этанол

Образование таких продуктов реакции говорит о нестехиометрических реакциях горения каменноугольного арена в присутствии поливинилового спирта. Если сопоставить классическую термодинамику образования этих продуктов, то мы бы не обнаружили этих продуктов реакции, в то же время из производных бензола, который составляет основной фрагмент каменноугольного арена происходит образование вышеперчисленных продуктов разложения. Все это говорит о нестандартных условиях недогорания ароматики и образования спиртов.

Экспериментально нами измерялась скорость нарастания давления до начала вспышки (около 100 МПа). Полученные данные представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Параметры испытания по иммитации срабатывания энергоемкого состава

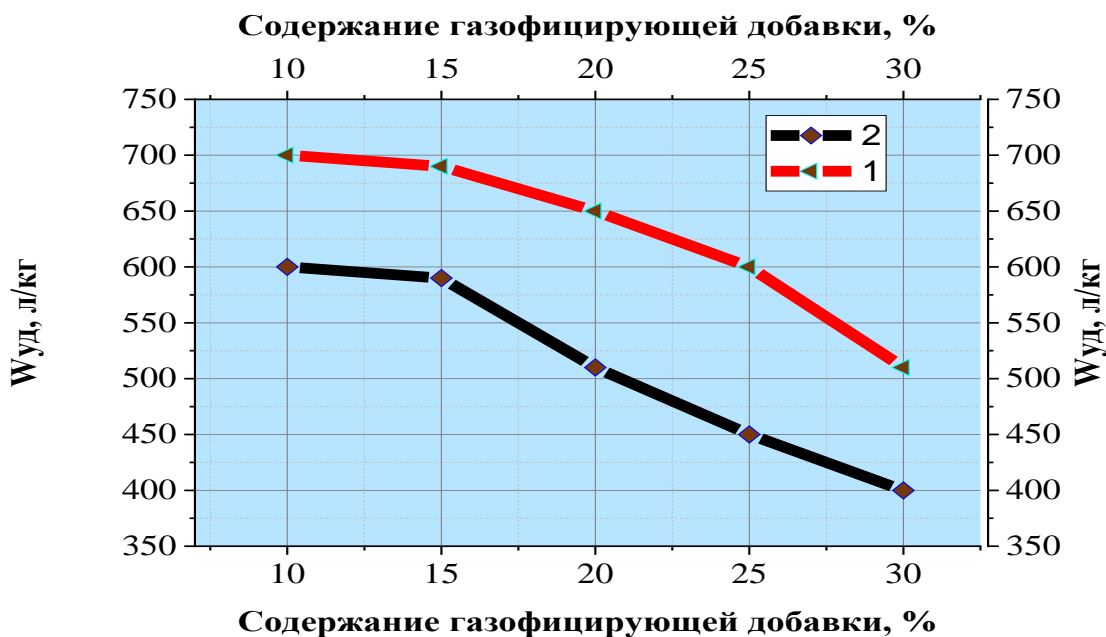
Содержание горючего КС, % масс.	Относительное время до начала вспышки, сек	Макс. расчетное давление, МПа	Макс. расчетная температура °С
6	100	750	3000
8	90	640	2750
10	58	500	2430
12	29	420	2200
14	21	350	2000

Из таблицы 7 видно, что скорость нарастания давления с уменьшением содержания горючего в смеси значительно увеличивается, притом, что максимально достижимое давление уменьшается вместе с температурой.

Это вполне можно объяснить повышением пористости заряда и усилением фильтрационного горения, а также более быстрым прогревом и термораспадом более тонких пленок горючего.

Уменьшение скорости нарастания давления при увеличении содержания горючего до 14 % объясняется, повидимому, значительным спадом температуры горения и приближением ее к равновесной.

Таким образом, приведенные данные на рисунках 20-23 показали, что оптимальный состав для большого объема газовыделения и максимальной скорости горения составляет состав, содержащий 10 % газифицирующей добавки (поливинилового спирта), 70 % аммиачной селитры и 20 % каменноугольной смолы. По результатам исследований в качестве основы тройной смеси была выбрана тройная смесь аммиачная селитра/каменноугольная смола/поливиниловый спирт = 70/20/10, эта смесь имеет самую высокую скорость горения и самую высокую удельную газопроизводительность из исследованных тройных смесей.



(1 – поливиниловый спирт, 2 – меламин)

Рисунок 23 - Зависимость удельной газопроизводительности от содержания газифицирующей добавки в тройной смеси НА–КС газифицирующая добавка

Проведенные исследования позволили разработать две рецептуры газообразующего состава, которые обеспечивают необходимые значения по скорости горения, внутрикамерному давлению и температуре генерируемого газа:

Рецептура №1	Рецептура №2
- нитрат аммония – 58(±4) %	- нитрат аммония – 58(±4) %
- каменноугольные смолы –25(±3) %	- каменноугольные смолы –25(±3) %
- поливиниловый спирт – 17(±3) %	- меламин –15 (+3) %
- графит – 1% сверх 100	- графит – 1% сверх 100.

Для определения безопасности обращения и изготовления разработанных газообразующих составов были проведены испытания на чувствительность к удару и трению. Испытания показали, что разработанные газообразующие составы нечувствительны к удару (частота взрывов в приборе 1 составляет 0%) и трению при ударном сдвиге (частота взрывов при давлении прижатия $P_{уд}=353$ МПа (3600 кгс/см²) составляет 0%).

Таким образом, в результате исследований на основании термодинамических расчетов характеристик горения энергоемких газогенерирующих составов определены компоненты и их соотношения для создания рецептур газогенерирующих составов: аммиачная селитра – окислитель, каменноугольные смолы – горючее-связующее, меламин и

поливиниловый спирт – газифицирующие добавки. Установлены закономерности горения энергоёмких газогенерирующих составов, разработаны и всесторонне изучены две рецептуры газообразующих составов:

- 1) нитрат аммония – 58(±4)%,
каменноугольные смолы – 25(±3)%,
поливиниловый спирт – 17(±3)%,
графит – 1% сверх массы,
- 2) нитрат аммония – 65(±4)%,
каменноугольные смолы – 20(±3)%,
меламин – 15(+3)%, графит – 1% сверх 100.

3.3 Исследование процессов горения газогенерирующих картриджей пламегасителей с добавками нанокремнезёмных горючих добавок

Необходимым условием взрывозащиты является быстрое действие взрывопламегасителей. Определяющим фактором является время, в течение которого происходят полное вытеснение огнетушащего порошка из контейнера и формирование волны распыла смеси.

По техническим характеристикам в период взрыва метановоздушной смеси время срабатывания пламегасителя должно составлять порядка 35-50 мс. В этом случае, оказывается возможным перехват движущейся ударной волны со скоростью до $V \leq 150/0,05 = 3000$ м/с [77,78].

Вследствие этого, срабатывание пламегасителя должно иметь активный компонент, имеющий высокую энергоёмкость и в то же время срабатывающий в области более низких температур вспышки.

Предварительные исследования показали [79], что наноалюминий характеризуется высокой интенсивностью горения, и имеет низкую температуру воспламенения. В связи с этим готовился состав с различным соотношением компонентов: нитрат аммония, порошок наноалюминия, нанокремнезём и инициирующий состав, в виде бездымного пороха и магнезия, последний закладывался в верхней части картриджа. Компоненты взвешивали на электронных весах и перемешивали в фарфоровой ступке.

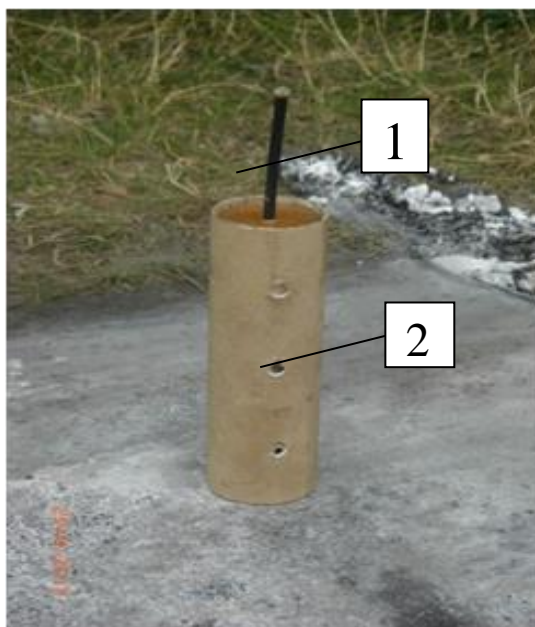
Состав закладывался в толстостенную картонную трубу, с диаметром 1,5 см, с высотой 22,7 см (Рисунок 24).

Горение инициировалось с верхней части трубы с инициирующим составом (50 % Mg+50% бездымный порох) с выходом на огнепроводный шнур. Такой способ поджигания объясняется тем, что распространение пламени возможно в более узком интервале концентрации. Время сгорания состава фиксировалось секундомером. Скорость горения состава определялась делением высоты трубы на время сгорания состава.

Бездымный порох, состоит обычно из трёх компонентов: селитры, угля и серы. При сгорании пороха селитра даёт кислород для сжигания угля; сера — цементирует угольно-селитряную смесь. Кроме того, обладая более

низкой температурой воспламенения, чем уголь, сера ускоряет процесс воспламенения пороха.

Основными базовыми компонентами газогенерирующего состава являлись окислители и наноуглеродные горючие добавки [80,81]. Определялась скорость горения наноалюминия, в зависимости от его количества в составе. Базовый состав, в масс, %: нитрат аммония (НА) – 80; наноалюминия (Нано Al) -5; наноуглерод (Нано С) -15.



1- огнепроводной шнур, 2 – картонный корпус

Рисунок 24 – Конструкция химического газохимического картриджа - пламегасителя

Проводились эксперименты на воспроизводимость, на каждый полученный результат исследование проводилось шесть раз. Далее выводилось среднее значение. Полученные данные сведены в рисунок 25.

Как видно из рисунка 25, скорость горения исследуемого газогенерирующего состава возрастала от 0,33 до 1,25 мм /с., при увеличении содержания наноалюминия.

Приведенная прямолинейная кривая на рисунке 25 показала, что этот состав является оптимальным составом для газогенерирующего состава, поскольку скорость горения имеет прямолинейную зависимость и исключаются случаи послойного горения, что нежелательно для составов газохимических картриджей.

Присутствие в окислительной среде некоторой доли частиц наноалюминия позволяет перевести реакцию горения углерода на более интенсивный уровень. Снижение потенциального барьера химических

реакций окисления, за счет повышения энергетического состояния исходных веществ, способно изменить ход химического акта в целом.

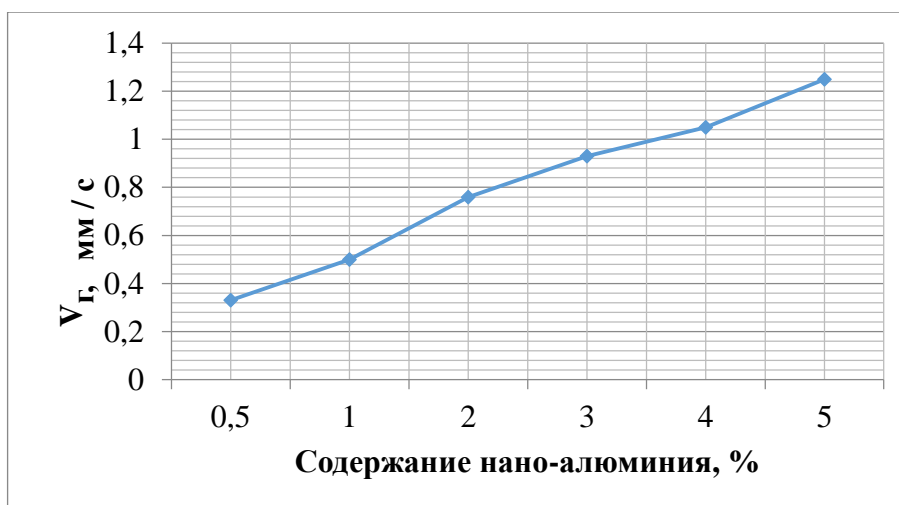


Рисунок 25 – Зависимость скорости горения от содержания nano- алюминия в составе НА – 80; Nano Al -5; Nano C -15

При работе газогенерирующих картриджей пламегасителей состав должен загореться за очень короткие промежутки времени измеряемых в пределах 10-15 мллисекунд, в связи с этим, проводились исследования температуры вспышки при минутной задержке пиротехнических компонентов. Температура вспышки компонентов фиксировалась оптическом пирометром Raytek 3 i 1M.

Также проводились эксперименты по определению чувствительности пиротехнических компонентных составов, поскольку минимальная чувствительность срабатывания системы пламегашения зависит от давления фронта ударно-воздушной волны.

Результаты исследования сведены в таблицу 8.

Таблица 8 -Температура вспышки и чувствительность пиротехнических компонентных составов

Исходные составы	НА	Нано Al	Нано С
Температура вспышки, $T^{\circ}C$	338	750	340
Чувствительность, МПа	0,05	-	-
Пламегасители	НА – 80; Нано Al -5; Нано С -15	НА – 80; Нано Al -10; Нано С -10	НА – 80; Нано Al -15; Нано С - 5
Температура вспышки, $T^{\circ}C$	350	420	430
Чувствительность, МПа	0,04	0,03	0,02

Как видно из таблицы 8 температура вспышки исходных компонентов, включая нано алюминии высока, но комбинационная смесь из нитрата аммония, наноалюминия, в присутствии углерода позволяет значительно снизить температуру вспышки. Оптимальный состав пламегасителя НА – 80; Нано Al -5; Нано С -15, при этом составе температура вспышки снижается до $T = 350$ °С. Также следует отметить минимальную чувствительность этого состава, которая равна 0,02 МПа.

Таким образом приходим к выводу, что при удалении состава смеси от стехиометрического соотношения или увеличении содержания добавления в состав углеродного компонента, мы можем получить резкое снижение температуры вспышки Нано Al до 420 °С. В этом случае температура горения, как и скорость понижаются настолько, что потери тепла за счет излучения приводят к затуханию горения. Затухание горения обусловлено теплоотводом излучения наноуглеродом введённым в состав пламегасителя, который меняет концентрационные пределы распространения пламени, соответственно, быстрогорящие взрывчатые газовые смеси с Нано Al будут зависеть от теплопроводности системы.

Нами проводились исследования поверхности НА на предмет покрытая наноалюминием и наноуглеродом (рисунок 26).

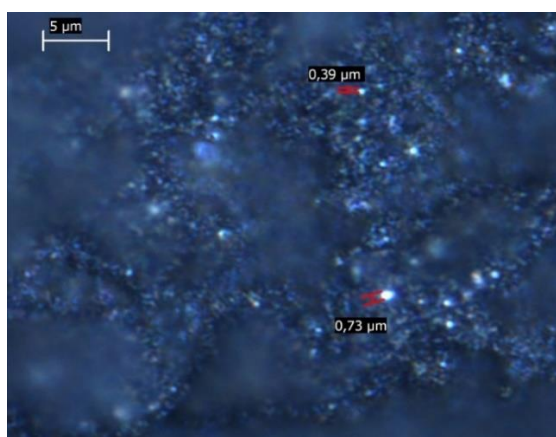


Рисунок 26 – Микроснимок наноалюминия в составе АС+НА

Морфологию и структуру состава изучали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе марки QUANTA 3 D 200i.

Из микроскопических снимков видно, что на грануле АС имеются нанопоры, наноуглубление, нанотрещина, в которых цепко держатся наноалюминиевые и наноуглеродные составы.

Таким образом, в результате исследования получен газогенерирующий состав с наноуглеродом и наноалюминиевыми добавками. Скорость горения состава НА – 80%; Нано Al -5%; Нано С -15% составила 1,25 мм/с. Определена температура вспышки пламегасителя состава НА – 80%; Нано Al -5%; Нано С -15% , которая составила 430 °С и минимальная чувствительность вспышки при ударе в 0,02 МПа. Исследованы закономерности горения газогенерирующего состава в зависимости от содержания наноалюминия.

3.4 Определение параметров энергии, приходящейся на единицу объема продуктов взрыва для получения условия предотвращения воспламенения метановоздушной смеси

Для определения энергии и мощности взрыва пламягасящих газогенерирующих составов проводились испытания на полигоне над минеральной породой волуногаличником. Необходимо было найти промежуточный энергоемкий состав, который имел свойства взрывоподавления, но и не являлся инициатором разрушения [82].

Было испытано 10 шпуров по одному метру глубиной, заряд состоял из окислителей, каменноугольных аренов, горючего и нитроцеллюлозного топлива, введенного в плотную бумажную парафированную оболочку диаметром 32 мм, длиной 250 мм. Устье шпура герметизировалось быстросхватывающимися цементными смесями. Заряды сработали безотказно. Была произведена техническая отбойка волуногаличника. При разрушении отсутствовало воздействие сейсмических и воздушных ударных волн, а также разрушен бетонный блок [83].

В качестве объекта испытаний были выбраны бетонные блоки – кубы с гранями примерно 1,1 м, в которых в одинаково пробуренных шпурах размещался заряд газохимического картриджа (рисунок 27). В результате испытаний была выявлена зависимость дробления кубов и степени разлета их фрагментов от содержания каменноугольного арена в составе газохимического картриджа (ГХК) [83].

Предварительно готовились бетонные блоки из высококачественного бетона. Время твердения составляло 60 суток. В бетонном блоке 50см* 70*см. 60см. Отверстие (шпур) диаметром 32мм, глубиной 30см.

В шпуры водились газогенераторные картриджи различного состава и различных весовых соотношений. С целью создания замкнутого объема устье шпура герметично заделывалось быстротвердеющими смесями. Время твердения 15 – 20 мин. Прочность на раздавливание быстротвердеющих смесей составило от 15 – до 20 МПа [84] .



Рисунок 27 – Монолитный бетонный блок с зарядом ГХК

Состав ГХК (таблица 9) разрабатывался и оптимизировался под определенную задачу - повышение скорости воспламенения и горения состава ГХК, обеспечив, по возможности, меньшую передачу энергии фрагментам разрушающегося объекта, но сохраняющему взрывопадавливающий эффект.

Таблица 9 - Состав газохимических патронов

Состав ГХК-1	Масс, %	Состав ГХК - 2	Масс, %
Каменноугольный арен	10	Каменноугольный арен	10
Сера	10	Сера	10
Окислитель(NH_4NO_3)	80	Окислитель (NH_4NO_3)	70
		Нитроцеллюлозные твердые топлива	10

Основная функция нитроцеллюлозного твердого топлива (НТП) - регулировать более-менее постоянное давление и довести давление в устройстве до 900-1000 кгс/см². После задачи импульса было получено разрушение бетонного блока (рисунок 28).

В ходе испытания установлено, что сейсмические проявления не свойственны ГХК. Если для традиционных взрывчатых материалов сейсмическое проявление вызывается ударной волной в преграде от детонации заряда и воздушной ударной волной, воздействующей на почву и конструкции, то при сгорании состава ГХК осуществляется безударное, квазистатическое разрывное воздействие на преграду, что немаловажно в условиях работы угольных шахт.



Рисунок 28 – Разрушения монолитных бетонных блоков зарядом ГХП

Таким образом, результаты экспериментов показали, что более равномерное дробление при незначительном разлете фрагментов происходило при содержании КА- 5,5-6,5%. Очевидно, это вызвано тем, что при большей скорости нарастания давления заряд работает более синхронно, и дробление осуществляется по более сложному сочетанию полей напряжения от заряда. Снижение же максимального возможного давления на этот процесс никак не сказывается, так как прочность бетона, да и камня на разрыв на порядки меньше этих величин.

Нами также проводились работы по определению дальности разлета кусков бетона в зависимости от состава ГХК (рисунки 29 и 30).

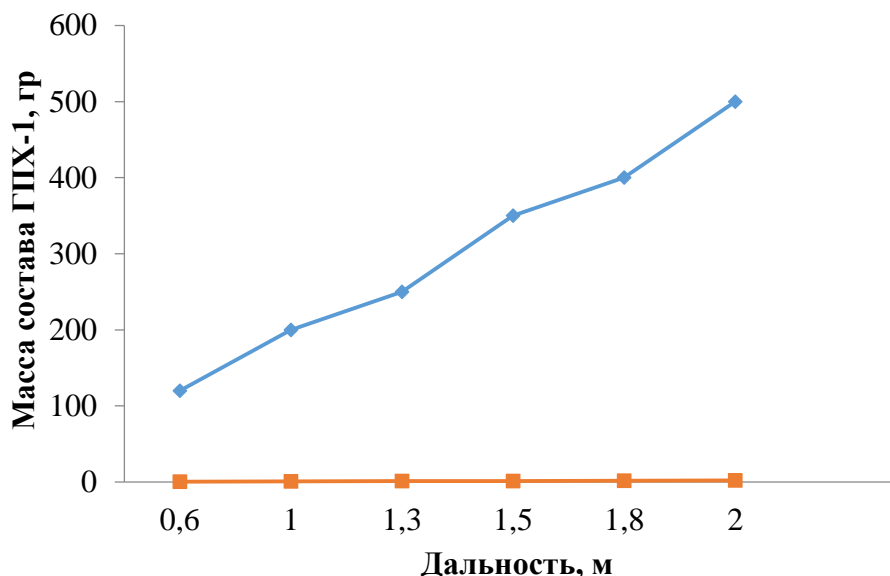


Рисунок 29 – Определение метательных свойств газогенераторных составов ГХК -1 в зависимости от массы пиротехнического состава

Иницирование заряда проводилось при помощи инициаторов разработанных в Институте проблем горения. Дальность разлета кусков бетона измерялась после каждого взрыва. Максимальная дальность разлета куска бетона при иницировании газогенераторных составов разработанных по рецептуре ГХК -1 составило от 60 см до 2 м. Максимальная дальность куска бетона при иницировании газогенераторных составов ГХК -2 составило от 1 до 3 метров.

Из результатов испытаний (рисунки 29 и 30), видно, что с увеличением массы состава газогенераторных химических картриджей увеличивается дальность разлета куска бетона. При этом в случае увеличения массы пиротехнического состава от 100 до 500 гр наблюдается прямолинейная зависимость увеличения дальности полета кусков бетона. Однако состав с ГХК -2 имеет в 1,65 раза большую дальность разлета бетонного куска.

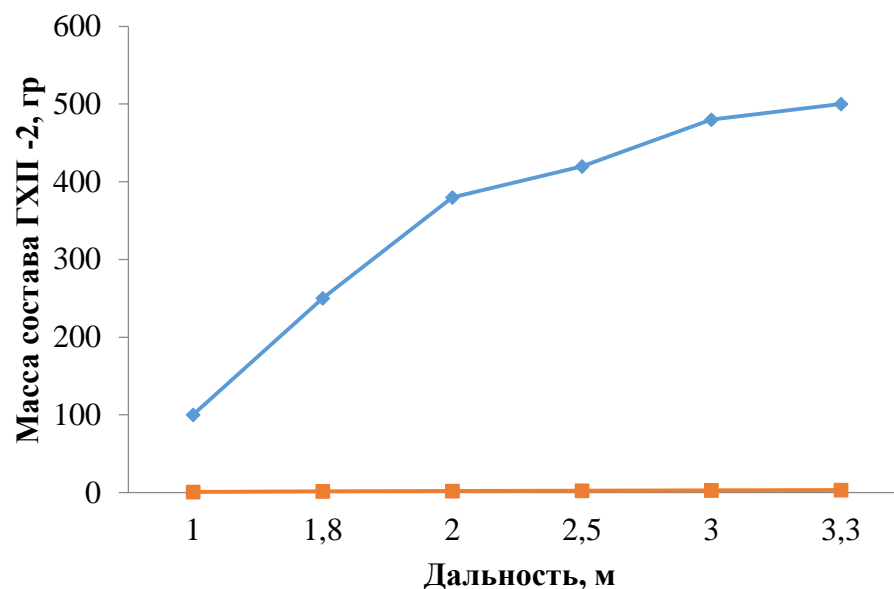


Рисунок 30 – Определение метательных свойств газогенераторных составов ГХК -2 в зависимости от массы пиротехнического состава

Эта особенность ГХК -2 объясняется присутствием в составе нитроциллюлозного твердого топлива, которое изначально регулирует более-менее постоянное давление, но при этом может довести давление в разрушаемом устройстве до 900-1000 кгс/см², и в следствие этого увеличивается дальность разлета бетонных кусков.

Минимальный же разлет объясняется, по-видимому, тем, что при близости температуры реакции с равновесной температурой кипения каменноугольного арена, расширение продуктов сгорания при образовании трещин вызывает ускоренную конденсацию паров КА и, как следствие, более резкий спад давления. Количество энергии, передаваемой разлетающимся фрагментам при этом тоже резко уменьшается.

Приведенные данные на рисунках 29 и 30 показали, что оптимальный состав для максимального разлета кусков бетона составляют составы массой 300 -350 гр. исходного пиротехнического состава. Таким образом максимального разлета более мелких кусков бетона не наблюдалось, что говорит о дефлаграционном режиме горения разработанного нами составов ГХК -1 и ГХК -2.

4 ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИЕ ПЛАМЕГАСИТЕЛИ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОСТАВЛЯЮЩИМИ

4.1 Оптимизация состава эффективных пламегасителей с низкоскоростной детонацией на разложении.

Защита подземных горных выработок от взрывов метана и угольной пыли продолжает оставаться наиболее важной задачей в комплексе мероприятий по обеспечению безопасности работ горнорабочих при подземной добыче полезных ископаемых. Крупные техногенные катастрофы, произошедшие в последние годы на угольных шахтах угледобывающих стран тому подтверждение.

Нами исследовались различные составы, горения которых переходило в низкоскоростную детонацию. Для снижения скорости горения в газогенерирующий состав был введен коллоксилин.

При исследованиях в качестве основы газогенерирующего пламегасителя (ГГП) была взята смесь бездымного пороха и магнезия в различных пропорциях. Для определения оптимального соотношения бездымного пороха и Mg и для составления основы газогенераторной смеси бездымный порошок и Mg были взяты в следующих соотношениях соответственно: 1:1, 7:3, 1:9, такой контраст обеспечивал определение границ перехода горения в детонацию. Результаты исследований сведены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты исследований горения ГГП в зависимости от процентного соотношения горючего и окислителей

№ П\П, составы	Mg металлический, %	Бездымный порошок %	Коллоксилин, %	Результаты
1	10	45	45	Детонация
2	20	45	35	Детонация
3	30	35	35	Детонация
4	35	30	35	Горение
5	40	30	30	Горение
6	50	30	20	Горение
7	60	20	20	Горение

В результате горения состава №1 из таблицы 8 процесс сопровождался ярким световым эффектом (рисунок 31), реакция прошла энергично с переходом в низкоскоростную детонацию.

Горение состава №2 было энергичным, но свечения было меньше. Горение состава №3 было хуже, чем в случае №1 и №2.

В зависимости от процентного соотношения компонентов в смеси, были получены различные результаты. Низкоскоростная детонация происходила при содержании магнезия от 10 до 30%.



Рисунок 31 – Горение пиросоства № 1 в режиме перехода в низкоскоростную детонации

При большем увеличении количества магния низкоскоростной детонации не происходило. Бездетонационное горение происходило при 50% содержании магния металлического и 30 % содержании пороха бездымного и 20 % коллоксилина.

Для разработки оптимального состава ГГП, при котором горение переходит в низкоскоростную детонацию и придания необходимой мощности работы ГГП в состав бездымный порох – Mg – коллоксилин был введен третий компонент - нитрат калия. Коллоксилин использовался как вяжущее и придавал составу водоустойчивость. Смесь формовали и подвергли сушке при температуре 25°C в течение 16 часов. Соотношение компонентов состава следующее:

Компонент	масс., %
Бездымный порох	25
Mg	25
Коллоксилин	25
KNO ₃	25

Данный состав горит лучше, чем предыдущий, поскольку нитрат калия добавляет тепловой эффект. Испытания по горению состава: KNO₃: Mg : бездымный порох в соотношении 1:1:1, показала, что смесь детонировала и нами был получен эффект низкоскоростной детонации. Методом термопары была выявлена температура вспышки этого состава, которая равна 78°C.

Отличительной особенностью испытываемого состава является то, что состав обладает низкоскоростной детонацией и способность к пламегашению этого состава не зависит от теплопередачи выделяемых газов к твердым

стенкам. Возможность гашения зависит от условия охлаждения слоя газа, толщина которого сопоставима с шириной фронта пламени.

В период низкоскоростной детонации, взрывозащитный газ охлаждается, но при этом не нагреваются стенки канала. И процесс теплообмена или теплопередачи реализуется в газовой, а не в твердой фазе, за недостаточностью времени индукции.

После проведенных испытаний нами был произведен качественный и количественный анализ выделившихся в процессе горения газов, данные которых приведены в таблицах 11,12 и на рисунке 32 по органическим составляющим и на рисунке 33 по неорганическим составляющим.

Из данных газовой хроматографии следует, что выброс вредных газов незначителен, таким образом можно сказать, что данный газогенераторный состав относительно безопасен с экологической точки зрения.

Таблица 11 – Результаты хроматографического анализа по компонентам органических газов

Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. конц	Кол-во
2,666	Метан	0,560	1,737	0,000000	мл	1
3,071	Этан	28,701	11,960	0,000011	мл	1
3,248	Этилен	2,282	1,316	0,000001	мл	1
3,399	Пропан	28,564	11,648	0,000006	мл	1
5,039	Изобутан	18,043	5,584	0,000003	мл	1
6,026	Бутан	22,704	5,925	0,000003	мл	1

Таблица 12 – Результаты хроматографического анализа по компонентам неорганических газов

Время, мин	Компонент	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. конц	Кол-во
2,000	Азот	39018,163	2117,056	0,77180	мл	1
1,186	Водород	13,953	1,902	0,04715	мл	1
1,693	Кислород	8778,712	1011,930	0,17007	мл	1

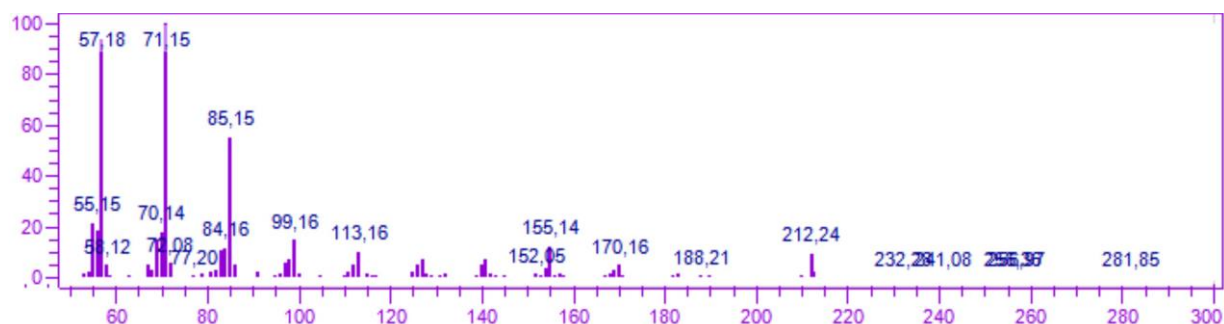


Рисунок 32– Хроматограмма органических газов, выделившихся в процессе горения

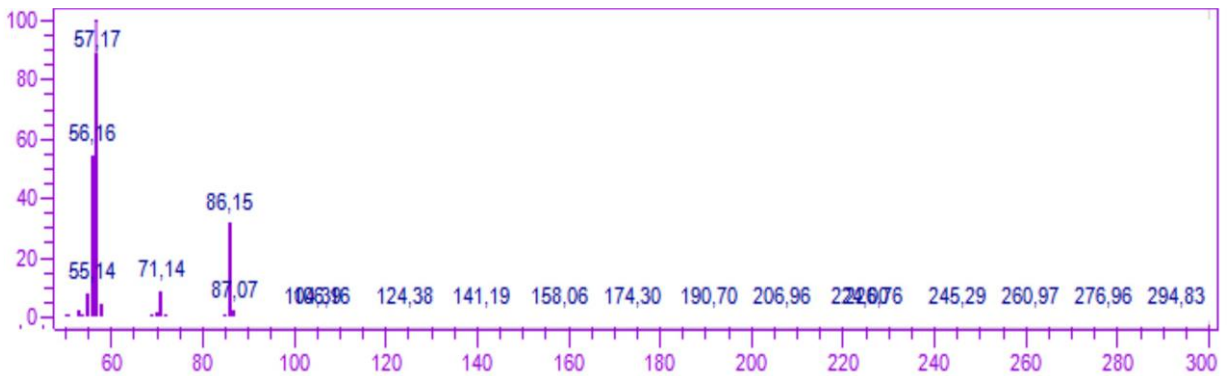
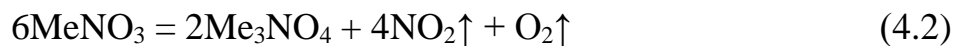


Рисунок 33 – Хроматограмма неорганических газов, выделившихся в процессе горения

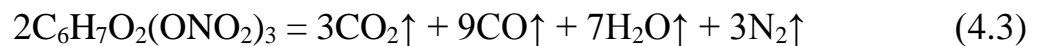
По продуктам горения можно приблизительно описать процесс горения пиротехнического состава нижеприведенными химическими реакциями. Температура горения магния - 2200°C. Одновременно образуется и нитрид магния:



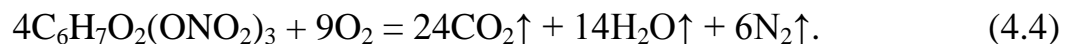
При сильном нагревании (выше 500-600°C) нитраты щелочных металлов разлагаются с выделением кислорода: $2\text{MeNO}_3 = 2\text{MeNO}_2 + \text{O}_2\uparrow$ или с выделением кислорода и диоксида азота:



Основным компонентом бездымного пороха и коллоксилина является нитроцеллюлоза. Теплота сгорания пироксилиновых порохов около 3250-4000 кДж/кг, температура горения 2500-3100 К.



на воздухе будет проходить дожигание и уравнение будет выглядеть так:



Таким образом, разработан химический газогенераторный состав: бездымный порошок – Mg – коллоксилин-KNO₃, обладающий приемлемыми газогенерирующими свойствами, с низкоскоростной детонацией мощностью, которой достаточно для взрывопоглощения до 30 МПа. Состав безопасен с экологической точки зрения и может применяться в качестве пламегасителя в стесненных условиях угледобычи в подземных шахтах.

4.2 Исследование процесса горения композиций на основе хлората натрия и углеводородов

Как известно, скорость распространения фронта пламени по горным выработкам при взрывах метана и угольной пыли изменяется в широких пределах от 40÷340 м/с для слабых взрывов и до 1000÷2500 м/с для весьма сильных и детонационных взрывов, при этом скорость распространения воздушно-ударной волны не может быть менее скорости звука, составляющей 340 м/с [85].

Перспективным путем повышения безопасности работ в угольных шахтах является создание автоматических систем взрывозащиты.

В качестве горючего для разрабатываемой композиции рассматривались различные углеводороды– порошкообразные полиэтилен и полистирол, дизельное топливо, гудрон. С целью оптимизации состава продуктов горения исследовались составы с одинаковым (стехиометрическим) соотношением горючего и окислителя.

В качестве базового окислителя был выбран хлорат натрия по ГОСТ-12257-93, в качестве типовой конструкции заряда -заполненная пиротехнической смесью полимерная труба внутренним диаметром 50 мм (рисунок 34).

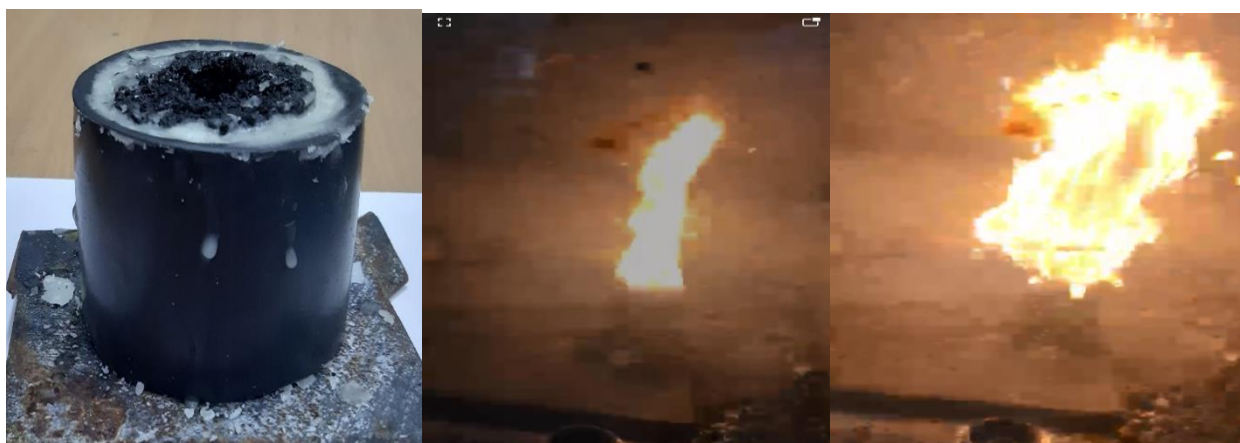


Рисунок 34 – Заряд, заполненный пиротехнической смесью с окислителем

Сравнивались скорость горения, чувствительность к механическим воздействиям (удар, трение), склонность к переходу горения в детонационный режим.

В результате было выяснено, что скорость горения при атмосферном давлении повышается в ряду:

полиэтилен → дизельное топливо → полистирол → гудрон,

а чувствительность к удару и трению повышается в ряду:

дизельное топливо → полиэтилен → полистирол → гудрон.

Склонность к переходу горения в детонацию проявила только смесь с гудроном. В настоящей работе были определены скорости горения

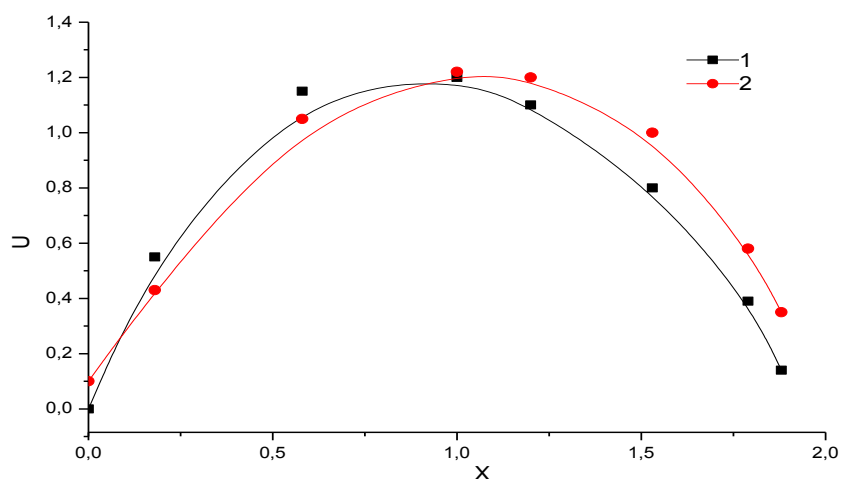
композиций на основе хлората натрия (ПХН) и углеводородов при атмосферных условиях в качестве предварительного этапа комплекса работ, необходимых для определения основных композиции составляющих газогенераторных патронов.

Нами исследованы композиции на основе некоторых широко распространенных окислителей на примере хлората натрия и дешевых и доступных горючих на примере гудрона, горение которых происходит в дефлаграционном режиме. В то же время для повышения интенсивности горения был выбран искомый состав с добавками наноалюминия

Основные результаты исследования влияния избытка горючего на скорость горения U ($\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$) композиции приведены на рисунке 35. Для количественного анализа производилась математическая обработка результатов с учетом градиента температур горения и коэффициента корреляции.

Для композиции № 1 (ХН+ Гудрон) с коэффициентом корреляции $R^2=0.950$ получена регрессионная зависимость, погрешность измерения $\pm 0,5$ мм/сек

$$U = 0,554x^3 - 2,983x^2 + 3,797x - 0,004.$$



Композиция: 1 – №1 (ХН+Гудрон), 2 – № 2 (ХН+Гудрон +Al);

Рисунок 35 - Зависимости линейной скорости горения U ($\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$) от состава - коэффициента избытка горючего x

Следовательно, максимальная линейная скорость горения данной композиции составит $1.21\pm 0.01 \text{ мм}\times\text{с}^{-1}$ при коэффициенте избытка горючего $x = 0.827$.

Для композиции №2 (ХН+Гудрон +Al) регрессионное уравнение (при $R^2=0.939$) будет иметь вид

$$U = -1,206x^2 + 2,506x + 0,095. \quad (4.5)$$

Максимальная линейная скорость горения составит $1.24\pm 0.01 \text{ мм}\times\text{с}^{-1}$ при коэффициенте избытка горючего $x = 1.039$.

Из анализа полученных данных видно, что максимальная линейная скорость горения композиции № 2 практически совпадает со скоростью для стехиометрического состава, тогда как для композиции № 1 максимум скорости сдвинут в сторону избытка горючего. Введение в состав композиции 3 г порошка алюминия (коэффициент избытка горючего $x = 0.93$) увеличивает линейную скорость горения до $(3,77-4.09) \pm 0.01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ для композиции №1.

Влияние алюминия на скорость горения можно объяснить тем, что скорость нарастания давления в объеме определяется именно массой сгоревшего вещества в единицу времени, тогда как линейная скорость горения необходима лишь для оценки режима превращения дефлаграционного или детонационного. В этом случае максимальная удельная скорость горения достигается при коэффициенте избытка горючего $x=1,195$ и составляет $0.30 \pm 0.01 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Анализ представленных зависимостей показывает, что максимумы удельных массовых скоростей горения сдвинуты в сторону больших значений коэффициента избытка горючего по сравнению с максимумами линейных скоростей горения.

Из результатов рентгенофазового анализа экспериментов, Рисунок (36), следует отметить следующее.

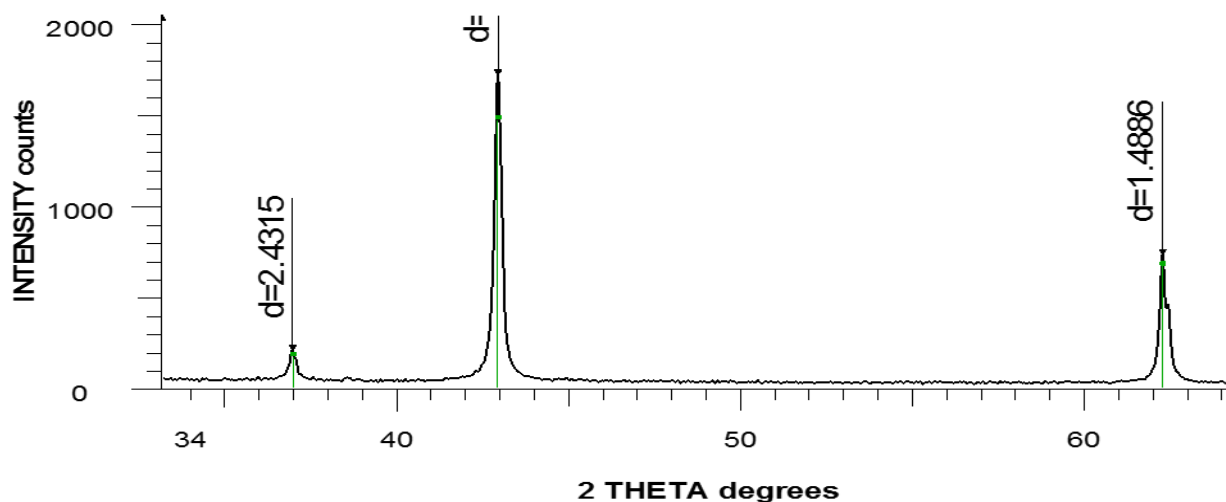


Рисунок 36 – Результаты РФА продуктов горения ХН

В продуктах горения рассмотренных композиции содержится значительное количество (от 21 до 43 масс %) соли NaCl с температурой плавления 800°C и температурой кипения 1440°C . Температура процесса в исследуемом интервале коэффициентов избытка горючего лежит в пределах $2100-3200^{\circ} \text{C}$.

Таким образом, NaCl во фронте горения находится в мелкодисперсном состоянии. По мере удаления от фронта горения в зависимости от тепловых потерь происходит конденсация соли либо вдали от фронта в потоке, либо на стенках корпуса. Это проявилось как в характере истечения продуктов горения из кварцевого реактора, так и в отложениях соли на внутренней

поверхности реактора.

Из анализа рисунка 35 можно предположить, что при коэффициенте избытка горючего меньше единицы ($0.4 < x < 0.75$) соль в виде мельчайших капель выносило пламенем из реакционной зоны (рисунок 37), на внутренней поверхности камеры отложений соли (после прекращения горения) не обнаружено.

Дальнейшее увеличение концентрации горючего до единицы, несмотря на то что температура процесса достигает максимума ($3200\text{ }^{\circ}\text{C}$), приводит к появлению отложения соли на внутренней поверхности камеры толщиной $0,5-1,5\text{ мм}$.



Рисунок 37 - Камера для испытания горения ПВХ

В следе пламени наблюдались более крупные капли расплава соли, чем ранее. При коэффициенте избытка горючего 1.5 на корпусе слой соли достиг $2-8\text{ мм}$.

В связи с такими особенностями исследуемого процесса горения было проведено изучение характера изменения массы композиции, загруженной в реактор, по мере выгорания. На рисунке 38 представлена одна из зависимостей изменения массы композиции в миллиграммах во времени.

В качестве связующего было выбран гудрон с содержанием в составе значения до $9 - 10\%$. Очевиден иной механизм влияния содержания связующего, то есть повышение содержания связующего приводит к соответствующему повышению энерговыделения, поскольку гудрон имеет и свои высокие энергетические характеристики следствием чему происходит повышение пористости системы и увеличение скорости горения, что

усиливает динамическое воздействие на окружающую среду. При этом снижение идеального давления сгорания композиции компенсируется повышенной динамикой процесса и увеличением, в следствие этого, "реализации" энергии горения.

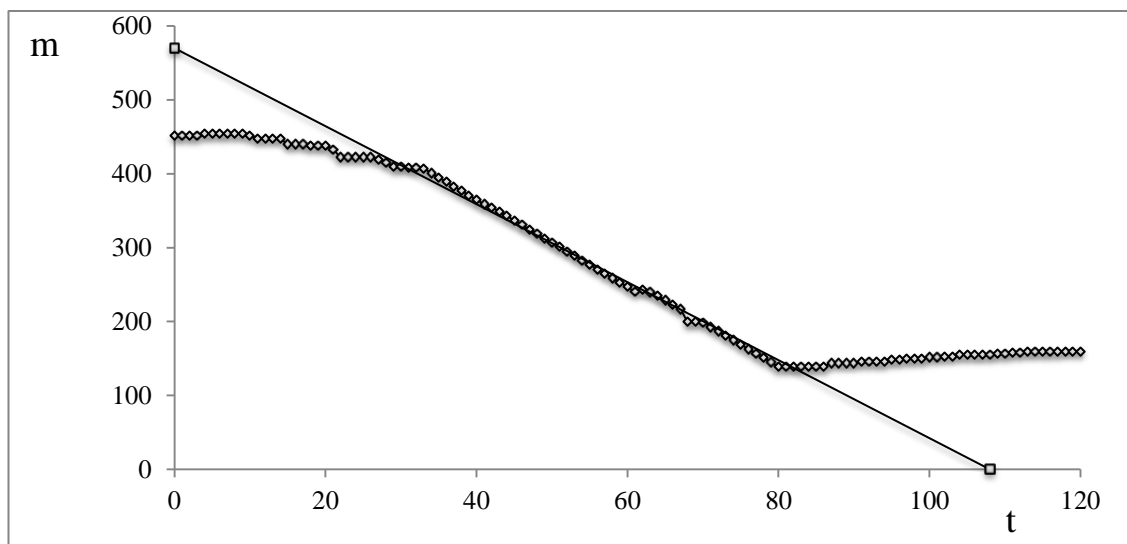


Рисунок 38 - Изменение массы композиции m (млгр.) по мере ее выгорания. t - время (с).

Далее на выбранном составе обрабатывалось влияние различных добавок в окислительную смесь и горючее.

Из анализа представленной зависимости следует, что выгорание массы композиции практически происходит с постоянной скоростью, за исключением переходных процессов в начале и конце горения. Отмечаются лишь незначительные колебания скорости горения около среднего значения.

Таким образом, испытания исследуемых композиций (ХН+гудрон) при штатных условиях показали полное отсутствие детонации.

На предварительном этапе исследования проведена оценка зависимости скорости горения композиции на основе перхлората натрия и гудрона при атмосферных условиях от соотношения окислитель-горючее при изменении коэффициента избытка горючего от 0.37 до 1.5.

Скорость горения зависит от состава исследуемых композиций и достигает максимума в области, близкой к стехиометрическому составу для перхлората натрия и гудрона - при избытке горючего.

Введение в горючую композицию алюминия в количестве 3-5 % увеличивает скорость горения примерно в 2 раза для композиции перхлората натрия с гудроном.

4.3 Исследование процесса горения композиций на основе хлористого и углекислого аммония, кристаллогидрата сульфата натрия, нитратов натрия и калия

Целью локализации взрывов метана и угольной пыли в подземных горных выработках является максимально возможное ограничение области распространения по сети горных выработок фронта пламени, чтобы не допустить развитие процесса во взрыв пыле метановоздушной смеси переходящий в лавинообразный мощный взрыв с вовлечением в него все новых масс горючей пыли, поднимаемой проходящей ударной воздушной волной (УВВ) [53-55] .

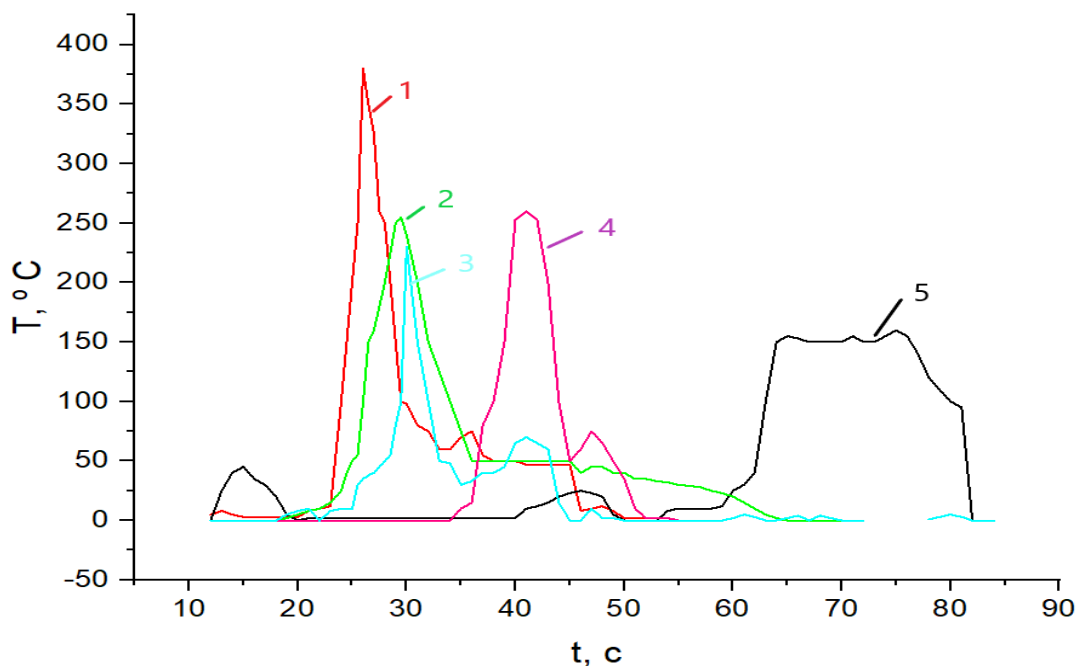
Нами исследовались энергоемкие составы для пиропатронов пламегасящей среды (рисунок 39).



1 – хлористый аммония, 2 – углекислый аммония, 3 – нитрат натрия, 4 – нитрат калия, 5 – кристаллогидрат сульфата натрия

Рисунок 39 – Горение модельных пиротехнических композиции

На рисунке 40 показаны зависимости горения смесей пиротехнических солей с сохранением кислородного баланса смесей нулевым, способных охлаждать продукты взрыва за счет поглощения тепла на испарении и дегидратацию.



1 – хлористый аммония, 2 – углекислый аммония, 3 – нитрат натрия, 4 – нитрат калия, 5 – кристаллогидрат сульфата натрия

Рисунок 40 – Температурные профили горения модельных пиротехнических композиции Основная погрешность измерения $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ пирометром и термопарой

Одним из режимов подавления или локализации взрывов осуществляется созданием пламегасящей среды путем распыления пламегасителя через срабатывание пиропатрона или инициированием взрыва заряда ВВ.

Как представлено на рисунке 39 на первом этапе предметом исследований являлись модельные пиротехнические композиции на основе различных окислителей (хлористый и углекислый аммоний, нитраты натрия и калия и кристаллогидрат сульфата натрия) и углеводородов в виде дизельного топлива. Для более корректного сравнения результатов было выбрано одинаковое (стехиометрическое) соотношение горючего с окислителями и одинаковая дисперсность окислителей (50-100 мкм).

Эти исследования показали, что скорость горения смесей с кристаллогидратом заметно ниже, чем для смесей с солями аммония, но присутствие кристаллогидрата приводит к большим временам горения газогенераторов и значительной однородности их работы, что приемлемо для использования газогенераторов при групповом инициировании для пламегашения, но их большой недостаток может заключаться в том, что пиропатроны на его основе создают давление газа для распыления пламегасящего порошка с большой инерционностью. Заряды ВВ на основе

хлористого и углекислого аммония сами по себе опасны и требуют формирования импульса для инициирования их взрыва.

Проведенная серия экспериментов показала, что оптимальными окислителями для пиротехнического состава могут быть нитраты натрия и калия. Выводы основывались на следующих данных. Нитраты натрия и калия, по сравнению с солями аммония, обладают значительно более низкой энергетикой. Они значительно уступают также и по скорости горения.

По нашим предварительным данным, удовлетворяющим промежуточным требованиям может удовлетворять композиция на основе нитрата натрия и полиэтилена, составляющих основу в патроне-газогенераторе.

На основе этого были проведены исследования этого состава на дериватографе (рисунок 41), как показывают термогравиметрические пики, основные фазовые превращения приходятся на 260, 388 и 614 °С

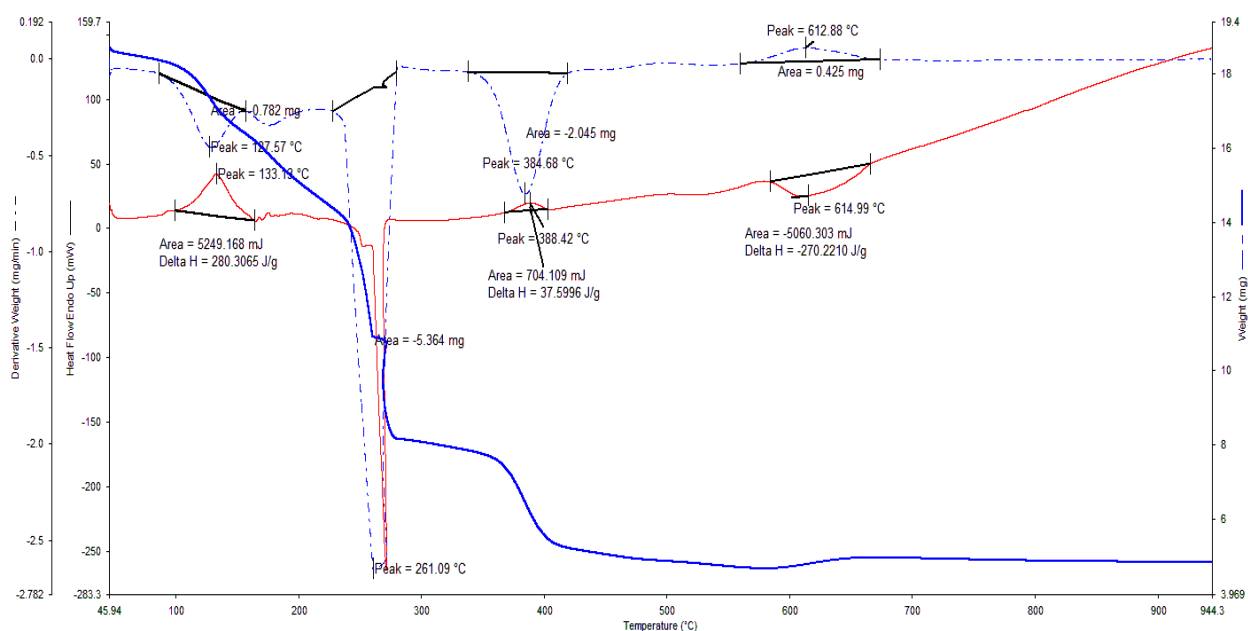


Рисунок 41 - Термогравиметрические кривые разложения нитрата натрия в присутствии полиэтилена

При 260 °С происходят основные реакции нитратов с полимером, потеря массы приходится на эту же температуру, но имеют ступенчатый характер, что говорит о некоторых фазовых превращениях в области температур 200 – 400 °С, характер этих кривых говорит о возможном дефлаграционном режиме превращения при этих температурах.

Разложение нитрата натрия в зависимости от температуры может происходить по следующим основным реакциям:



Реакция термического разложения нитрата натрия с образованием нитрита натрия и кислорода. По литературным данным реакция протекает при температуре 380-500°C, в нашем случае это происходит при температуре 388 °C.

При температурах 614 °C и более происходит образование оксида натрия Na_2O с выделением оксида азота(IV) NO_2 .

Термическую стойкость нитратов понижают органические вещества, содержащие углеводы: крахмал, сахараиды и глюкоза. Целлюлозу содержащие вещества: бумага, картон, древесина, хлопчатобумажные и льносодержащие ткани также понижают термическую стойкость.

Таким образом, было определены основные параметры процесса горения композиций на основе нитрата натрия и полиэтилентерефталата при атмосферных условиях.

Установлено, что композиций на основе нитратов натрия и калия в присутствии полиэтилентерефталата, в основном можно будет применять за основу в пиропатроне пламегасителе для взрывозащиты от метаноугольных взрывов, поскольку горение последних происходит в дефлаграционном (недетонационном) режиме.

5 ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИМПУЛЬСОВ ВЗРЫВА В ЗАМКНУТОМ ПРОСТРАНСТВЕ В ШАХТАХ ПО ДОБЫЧЕ УГЛЯ

5.1 Изучение воспламеняющего действия взрыва относительно горючих шахтных сред через определение коэффициента избыточного давления ударной волны

В Казахстане осуществляется добыча более 110 млн. тонн угля в год, одним из методов добычи является закрытый шахтный способ [86,87].

Главной проблемой добычи угля закрытым способом является скопление газопылевой смеси метана и угольной пыли в пространстве шахты. Естественно, что в процессе выработки повышается вероятность накопления газа, данная газопылевая смесь легко воспламеняется. Ежегодно в мировой угольной промышленности регистрируется огромное количество аварий, связанных с воспламенением метановой смеси [88,89].

Обеспечение безопасности жизнедеятельности шахтеров в угольных выработках закрытого типа является приоритетной задачей любого государства, осуществляющей добычу, транспортировку и экспорт ценного топливного сырья.

Как известно пассивные заслоны взрывозащиты не обеспечивают надежную локализацию вспышек и взрыва метана. Для решения этой проблемы были проведены исследования по установлению мест возможных очагов взрывов (вспышек) при современной технологии угледобычи.

Предотвратить скопление газа в шахте сложная организационно-технологическая задача, требующая привлечение к этой проблеме и научное сообщество. Сегодня исследователи ищут способы локализации взрыва в пространстве шахты. Существуют различные методы локализации, среди которых создание порошковых и водяных барьеров на пути движения ударной волны и фронта пламени [90-95].

Изучение поведения взрыва газовой-пылевой смеси в замкнутом пространстве является первым шагом на пути создания инфраструктуры, обеспечивающей безопасность выработки угля закрытым способом, эти технологии могут применяться не только в угледобывающей отрасли, но и в горнодобывающей промышленности. На сегодня разработаны промышленные экспериментальные установки по изучению импульса взрыва, и способности искусственного водного барьера к локализации взрыва [90-95].

В связи с этим представляет интерес изучения перспектив использования искусственного водного барьера высокого давления, как способа локализации взрыва в замкнутом пространстве.

На базе «Горного института имени Г. Цулукидзе» г. Тбилиси, Грузия совместно с исследовательской группой Казахского Национального Университета им. аль-Фараби и Института проблем горения произведен ряд исследований по локализации взрывов.

В ходе исследования в 5-ти секционной ударной установке (рисунок 42) производился взрыв 10-ти грамм гексогена, на пути движения ударной волны

и фронта пламени создавался 4-ех ступенчатый водный барьер. Водный барьер созданный специальной кольцеобразной системой форсунок высокого давления, состоящий из четырех защитных экранов позволяет в доли секунды локализовать место взрыва, отрезав пути пламени к распространению. Каждая секция к тому же оснащалась электронными датчиками и приборами для сбора данных.

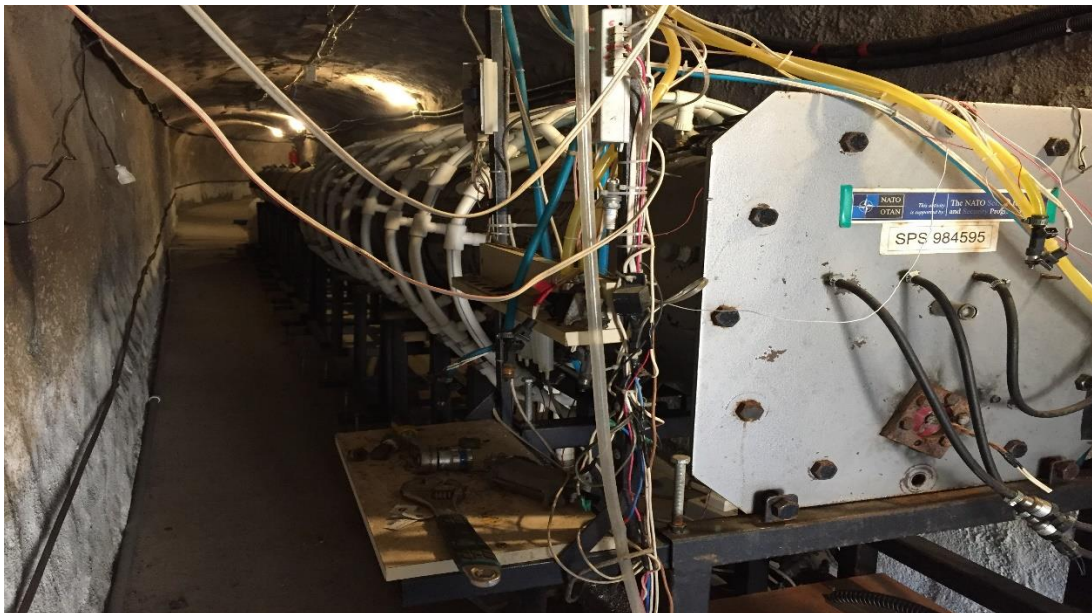


Рисунок 42 - Экспериментальная секционная ударная установка

Опыты проводились на специальной установке, которая представляет из себя ударную трубу длиной 10 метров, диаметром 500 мм, и толщиной стенки 8 мм (рисунок 43). Ударная труба состоит из взрывной камеры/трубы и девяти отдельных последовательно соединенных секций/труб.

Также ударная труба имеет системы дозированной подачи воды, насосы, трубопроводы, коллекторы и форсунки для создания водяного тумана. Форсунки оснащены распылительными соплами трех различных моделей от 260-400 микрон, позволяют изменять размер капель в тумане на разных этапах эксперимента.

Благодаря сборной структуре можно компоновать различное число секций и таким образом создавать несколько защитных экранов.

Кольцеобразный водораспределительный коллектор диаметром 500 мм, представляет из себя 8 форсунок, с размером сопла (распылителя) от 260-400 микрон, связанных в единую цепь, направленных к центру и подключенных к единому источнику воды. При активации система создает почти равномерно распределенный водяной туман в ударной трубе. При увеличении давления воды благодаря соплам создаются капли различного диаметра.

Для достижения поставленной цели исследования, использовался комплекс методов, включающий анализ и обобщение данных полученных с приборов и датчиков, установленных на экспериментальной трубе, и

отслеживающей процесс взрыва, и его затухания, при взаимодействии с рассредоточенными водяными экранами(заслон). В ходе эксперимента были исследованы возможности водных экранов, созданных при давлении в 7,5 бар.

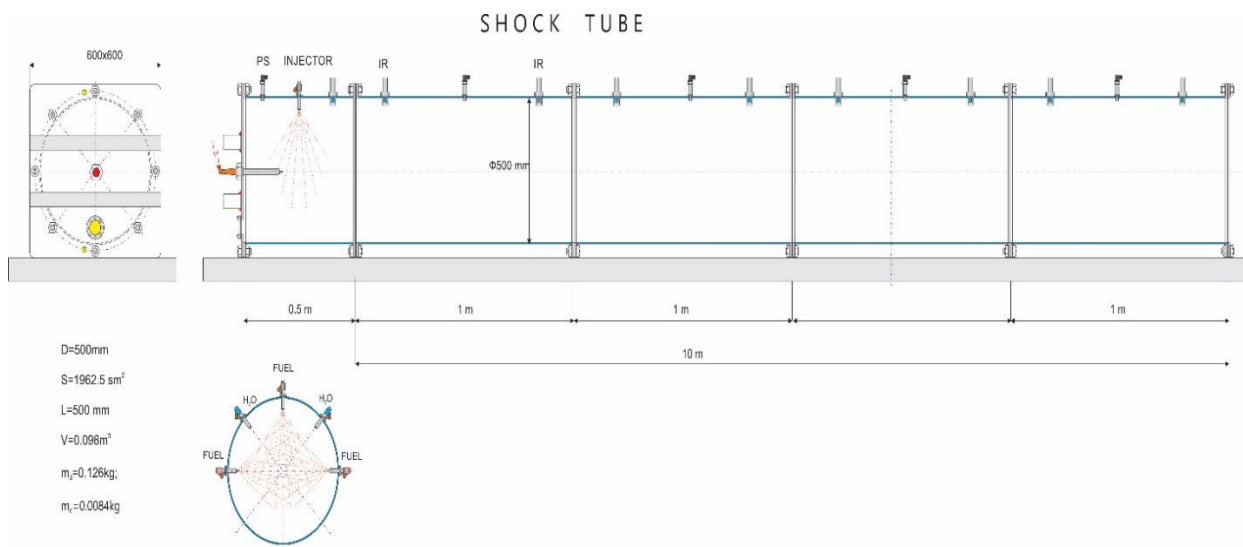


Рисунок 43 - Схема экспериментальной секционной ударной установки

В процессе исследований во взрывную камеру ударной трубы помещался шарообразный заряд гексогена массой 10 грамм, со скоростью детонации 7500м/с. Иницирование проводилось при помощи электрического тока. К каждой секции подавалась вода под различным давлением, создавая водяной туман высокой плотности, для создания барьера на пути движения фронта пламени и раскаленных частиц.

Модуль управления управляет им в двух режимах: испытательном и экспериментальном. Режим тестирования позволяет проверить работоспособность системы до начала эксперимента.

В замкнутом пространстве без водяного заслона (рисунок 44), во время и после взрыва, происходят явления следующего рода: ударная волна, а следом и фронт пламени с высокой температурой и раскалёнными частицами (продуктами взрыва) движутся с большой скоростью.

Инициация взрыва в ударной камере синхронизировано с дисперсной системой водоснабжения. Модуль управления технологическим процессом имеет следующие функции:

- предоставляет информацию о текущем состоянии эксперимента;
- передает команды относительно количества воды, которое нужно подать к камере и пробкам в соответствии с определенной целью эксперимента;
- контролирует временные интервалы подачи воды;
- отправляет команду относительно момента подачи воды в трубке и иницирования взрыва в ударной камере;
- сохраняет данные полученные от предыдущих экспериментов.

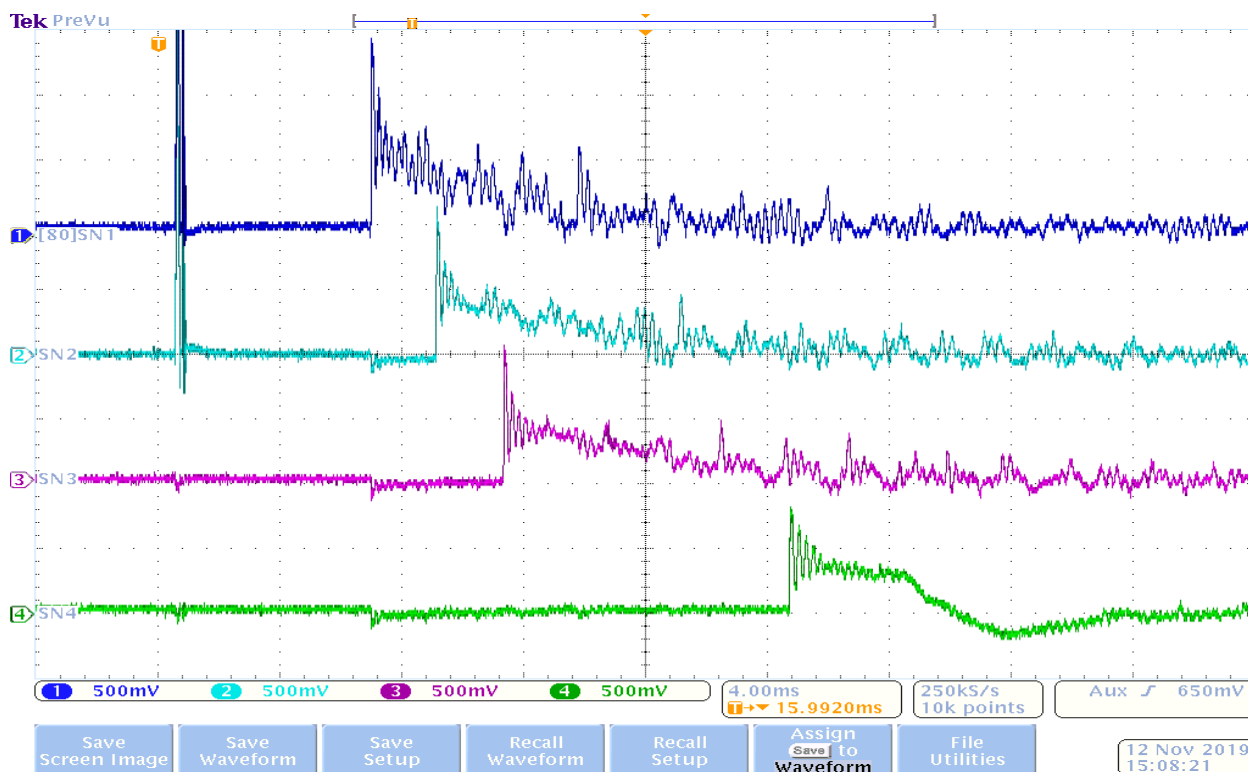


Рисунок 44 - Действие ударной волны без водяного заслона

На пути движения ударная волна, сталкиваясь с искусственным водяным туманом (водно-воздушный экран), в точках столкновения формируется перенапряжение, а энергия взрыва при этом поглощается водой, в связи с чем происходит процесс перехода водного барьера в газо-воздушную фазу(испарение). При воздействии нескольких экранов начальная энергия взрыва полностью гасится (рисунок 45)

Из рисунка 4 видно, что в результате взаимодействия встречных волн разрежения в волне генерируются отрицательные давления. Это возможно только для конденсированных веществ – твердых тел и жидкостей, в газах отрицательные давления, разумеется, невозможны; по мере приближения давления к нулю скорость потока также стремится к нулю.

Учитывая взаимовлияние диаграмм (рисунки 44,45) расстояние - время и давление – массовая скорость для случая взаимодействия двух симметричных встречных волн ударной волны и водяной волны поглощения, происходит разрежения пылевоздушной смеси взрывчатых частиц. В этой области значения избыточного давления и массовая скорость вдоль трубы непостоянны и изменяются вдоль потока. В этом случае дальнейшее течение ударной волны представляет собой уже простые волны до их вторичного взаимодействия со второй волной поглощения и до полного погашения.

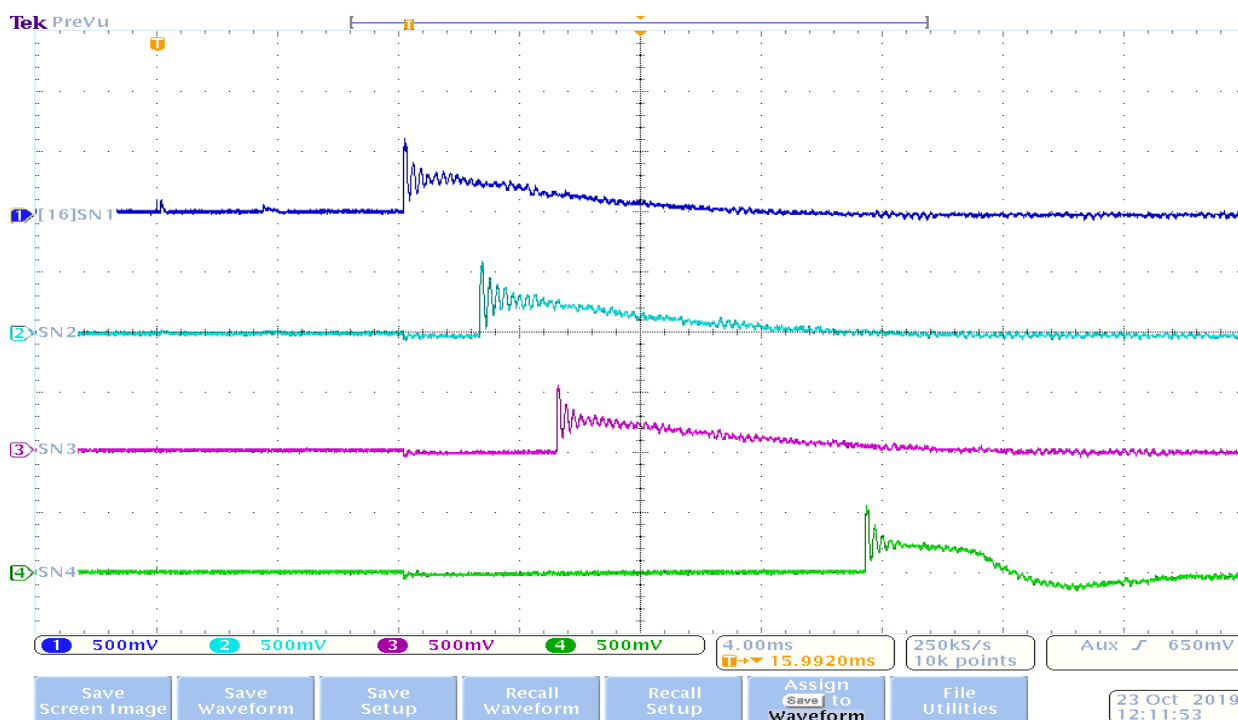


Рисунок 45 - Действие ударной волны при давлении воды 7,5 Бар в трех секциях

Как показано на рисунках 44 и 45 было произведено 4 инициирования заряда гексогена. Первый раз, взрыв в ударной камере производился без включения подачи воды на все три секции, полученные данные сведены в таблицу 13.

Таблица 13 - Средние значения избыточного давления

№	7.5 BAR	I датчик (kPa)	II датчик(kPa)	III датчик(kPa)
1	I,II,III(секция) без воды	527,6	575,625	524,8
2	I,II,III (секция)	349,43	422	422,744
3	Разница в процентах, %	38,8%	26,67%	19,2%

Как видно из таблицы 11 происходит снижение избыточного давления в трубе от 38.8 до 19.2 %. Затухание ударной волны и фронта пламени требует объяснения физико-химических явлений и термодинамических процессов, возникающих при взаимодействии экрана и ударных волн.

Для определения критических значений тепловых характеристик взрыва от взаимодействия ударно-воздушных волн со средой и от условий взрывания зарядов, вызывающих воспламенение шахтной среды были проведены следующие математические модели.

Для обсуждения экспериментов с ударными волнами достаточно рассмотреть одномерное движение частиц взрывчатого вещества, так как

именно в этой наиболее простой для анализа постановке проводится большинство измерений. Поскольку регистрация кинематических параметров ударно-волнового процесса в конденсированной среде осуществляется, как правило, для выделенных материальных сечений образца, анализ волновых процессов удобно вести в субстанциональных координатах Лагранжа [6], связанных с веществом. Будем использовать в качестве Лагранжевой координаты h пространственную координату x

Частицы взрывчатого вещества в начальный момент времени, определяются следующим выражением [86]:

$$h = \int_0^x \rho dx / \rho_0, \quad \left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_t = \frac{\rho}{\rho_0} \quad (5.1)$$

где ρ_0, ρ - значения давления в момент времени t_0 и в момент времени t , соответственно. Частные производные по времени t и координате h будут обозначаться, как $\frac{\partial}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)_h$ и $\frac{\partial}{\partial h} = \left(\frac{\partial}{\partial h} \right)_t$; производные от функции f вдоль определенных траекторий на плоскости h - t выражаются соотношениями

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial h} \frac{dh}{dt}, \quad \frac{df}{dh} = \frac{\partial f}{\partial h} + \frac{\partial f}{\partial t} / \frac{dh}{dt}. \quad (5.2)$$

Где $\frac{dh}{dt}$ – наклон выделенной траектории.

Расчеты частных производных изменения коэффициента избыточного давления от расстояния $h = 2-10$ м и времени и времени $t = 7,5-8$ ms без присутствия воды определяются следующими выражениями:

$$K = 131,9 = \frac{\partial P}{\partial t_{t=8}} + \frac{\partial P}{\partial h_{h=2}} \times \frac{dh}{dt}, \quad \int_2^4 \frac{d\rho}{dt} \Big|_{t=8} \quad (5.3)$$

$$K = 153,5 = \frac{\partial P}{\partial t_{t=7,5}} + \frac{\partial P}{\partial h_{h=4}} \times \frac{dh}{dt} \quad (5.3.1)$$

$$K = 131,2 = \frac{\partial P}{\partial t_{t=8}} + \frac{\partial P}{\partial h_{h=10}} \times \frac{dh}{dt} \quad (5.3.2)$$

Далее три взрыва производились при давлении воды 7,5 бар, и при включении всех 3 секций ударной установки.

Расчеты частных производных изменения коэффициента избыточного давления всем трем секциям в зависимости от расстояния погашения ударной волны h , м и времени t , ms с водяными заслонами приведены в следующих параметрах:

I, II, III секция:

$$K = 88,37 = \frac{\partial P}{\partial t_{t=10}} + \frac{\partial P}{\partial t} \times \frac{dh}{dt_{h=2}}, \quad \int_2^4 \frac{d\rho}{dt} \Big|_{t=10} \quad (5.4)$$

$$K = 79,39 = \frac{\partial P}{\partial t_{t=12}} + \frac{\partial P}{\partial t} \times \frac{dh}{dt_{h=4}} \quad (5.4.1)$$

$$K = 75,95 = \frac{\partial P}{\partial t_{t=11,2}} + \frac{\partial P}{\partial t} \times \frac{dh}{dt_{h=10}} \quad (5.4.2)$$

В целях получения воспроизводимых результатов было проведено дополнительно три эксперимента и усредненные результаты изменения параметров давления ударной волны сведены в таблицу 14.

Импульс взрыва рассчитывался по формуле:

$$I = \frac{P \cdot t}{2}; \quad (5.5)$$

где, P - избыточное давление продуктов взрыва, кПа;

t - конечное время действия, отвечающее моменту достижения водного барьера, мс

Таблица 14 - Изменение коэффициента избыточного давления ударной волны

№ опыта		Давление (кПа)			Время (ms)		
		I датчик	II датчик	III датчик	I датчик	II датчик	III датчик
1	Без воды	131,9	153.5	131.2	8	7.5	8
2	I, II, III(секция)	88.37	79.39	75.95	10	12	11.2
3	I, II, III(секция)	65.95	75.49	74.57	6.4	10.4	10.4
4	I, II, III(секция)	80.46	76.79	75.95	10.4	10.4	12
5	I, II, III(секция) Среднее значение трех экспериментов	78.26	77.22	75.49	8.93	10.93	11.2

Как видно из таблицы 14, на основании полученных результатов можно констатировать следующее: движение пылевоздушной смеси, при котором происходит перепад избыточного давления есть простая или бегущая волна.

В простой волне до блокирования водным заслоном, давление проходит через максимум 153.5 кПа при II датчике, а все другие волновые изменения вдоль любой другой траектории на плоскости изменения h – t описываются единой зависимостью (1).

Также экспериментально установлено, что в условиях, когда расстояние воздушного пространства между камерой взрыва и туманом составляет 1 метр, коэффициент снижения избыточного давления в 1,5-1,6 раза выше, чем в условиях, когда водяной туман создается в непосредственном контакте с камерой взрыва. Это можно объяснить различными механизмами гашения энергии вблизи зоны заряда, где под действием газообразных продуктов взрыва развиваются перенапряжения, и в зоне, где генерируются ударные волны.

Таким образом представлены данные по перспективе использования искусственного водного барьера высокого давления, как способа локализации импульса взрыва в замкнутом пространстве тоннелей и шахт. Изучен импульс взрыва и процесс его затухания при взаимодействии с водным туманом. В ходе полигонных исследований в ударной установке имитировался взрыв, и был разработан метод его локализации с применением четырех водяных экранов (барьеров). Водный экран создавался с помощью системы кольцеобразных водораспределительных коллекторов с установленными по кругу форсунками высокого давления. В качестве взрывчатого вещества использовался гексоген.

Установлено влияние водного барьера на процесс затухания ударной волны в 3 точках перенапряжения секции. Результаты испытаний показали, что средние значения избыточного давления в трех секциях снижены на 38,8%, 26,67% и на 19,2% соответственно. Действие ударной волны происходит по экспоненциальной функции, а все другие волновые изменения вдоль любой другой траектории на плоскости изменения $h - t$ описываются единой зависимостью от времени

5.2 Исследования линейной скорости горения предохранительных взрывчатых веществ в пламегасящей среде в камере дозвукового горения в метановоздушной среде

Применение предохранительных взрывчатых веществ в комплексе с вентиляцией и с орошением водой призабойного пространства исключает возможность воспламенения метана в угольных шахтах и угольной пыли при взрывных работах.

Вовлечение в процесс горения большого количества угольной горючей пыли, может лавинообразно переходить во все более мощные взрывы пыле-метановоздушной смеси переходящие в конечном итоге в детонационный взрыв с огромной разрушающей силой.

Следующая задача состояла в создании предохранительной пламегасящей среды не на пути распространения фронта пламени, а в очаге воспламенения, чтобы не допустить развития взрыва метана во взрыв угольной пыли.

В качестве предохранительных взрывчатых веществ были подобраны - смесевые составы, включающие нитрат NH_4NO_3 , в качестве горючего была использован древесный уголь и пламегаситель NaCl . Все компоненты находятся в соотношении, соответствующем нулевому кислородному балансу.

Использование хлорида натрия в качестве пламегасителя обусловлено ингибированием цепной реакции окисления CH_4 , кроме того эти соли в составе взрывчатой смеси поглощают часть тепла, выделяющегося при взрыве, снижают теплоту взрыва и температуру образующихся продуктов, способствует полному сгоранию частиц ВВ, подавляет распространение пламени в метановоздушных смесях.

Линейную скорости горения газогенераторного состава на основе НА и с добавками древесного угля (ДУ) в очаге метановоздушной смеси

исследовалась в камере дозвукового горения с регистрацией на высокоскоростную видеокамеру (рисунок 46).



Рисунок 46 - Покадровая съемка работы пламегасителя в модельной камере

В дозвуковой камере изначально исследовалось горение самой метано-воздушной смеси, далее испытывалась пламегасящая смесь в среде метано-воздушной смеси в зависимости от концентрации и вида введенных в состав древесных углей при различных значениях количества пламегасителя.

На приведенных снимках (рисунок 47) показана характеристика воспламенения и фронт горения смеси метано-воздушной смеси.

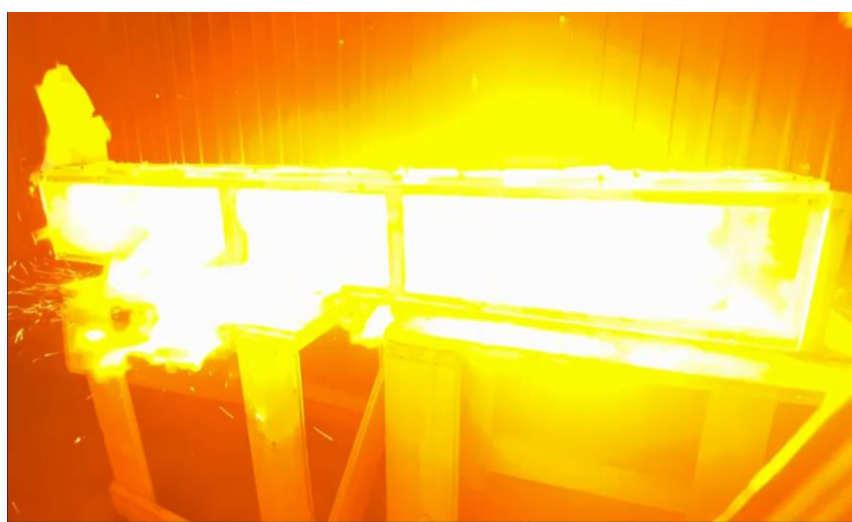
Как показывают эксперименты, при действии на горючую смесь источника воспламенения реакция в течение определенного промежутка времени протекает без внешних признаков, в частности, без возникновения пламени.



а) процесс поджига метановоздушной смеси



а) процесс распространения племени до пламегашения



с) процесс распространения племени без пламегашения



д) процесс пламегашения метановоздушной смеси

Рисунок 47 – По кадровая съемка горения метановоздушной смеси

В данной работе древесный уголь был рассмотрен в качестве технологической добавки, способный работать как промотирующий агент, который имеет высокую активность, высокую удельную поверхность и хорошую восстановительную способность.

Для исследования влияния активированного древесного угля на характеристики горения состава, были проведены эксперименты по сжиганию образцов в конденсированной фазах метановоздушной смеси (рисунки 48,49).



Рисунок 48 – Горение пламегасителя в отсутствии метано воздушной смеси

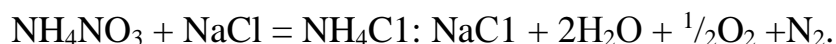
Покадровая съемка горения составов позволяло нам визуально оценить факторы давления газов на процесс горения составов, и насколько может влиять морфология древесного угля, в зависимости от его плотности на процесс горения.



Рисунок 49 – По кадровая съемка горения пламегасителя в присутствии метановоздушной смеси

Для расчета линейной скорости горения исследуемого объекта в разных фазовых состояниях использовались два метода определения линейной скорости, более детально описанных в экспериментальной части работы. Эксперименты по сжиганию состава нитрата аммония в присутствии активированного древесного угля в конденсированной фазе метановоздушной смеси проводились в камере дозвукового горения путем зажигания электрической спиралью.

Пламегаситель при взрыве образовывался в мелкодисперсном активном состоянии по реакции:



Сопоставительный анализ рисунков 61-62 показывает, что сжигание системы является стабильным и имеет ламинарное пламя, сопровождающееся выделением большого количества тепла с температурой горения приблизительно 1100 °С, количество твердых продуктов из исходного 10 граммов в продуктах сгорания остается в массе 0,9 г.

Таким образом, раскадровка горения композиций составов № 1 и № 2 позволяет оценить характер горения исследуемых пламегасителей. При горении образцов происходит обильное дымообразование оранжевого цвета, что характерно образованию газов NO и NO₂. Далее следует воспламенение с ярким и стабильным фронтом пламени. Как видно из таблицы 15 теплота взрыва наших пламегасителей составила 1200-1500 кДж/кг.

Таблица 15 - Скорости горения газогенераторного состава при разных соотношениях компонентов

Составы пламегасителя	$V_{\text{горения}}$, мм/с	$T_{\text{горения}}$, °С	$Q_{\text{теплота взрыва}}$ кДж/кг	Эффект детонации
Состав №1 $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{NaCl}:\text{C}$ 60:20: 20	1,75	1100	1200	-
Состав № 2 $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{NaCl}:\text{C}$ 60: 10: 30	3,12	1200	1500	-

Как известно [22,23] в промышленных масштабах мощные предохранительные взрывчатые вещества в виде гексогена не воспламеняют смесь метана с воздухом, они предназначены для разрушения породы в шахтах, опасных по газу и пыли в тех забоях, где отсутствуют пласты угля. Менее мощные предохранительные взрывчатые вещества предназначены для взрывания пластов угля и других слабых пород на проходческих и очистных работах в шахтах, опасных по газу и пыли всех категорий. Предохранительные взрывчатые вещества этого типа при испытании в опытном штреке помимо газа не должны воспламенять угольную пыль при взрыве заряда массой 700 г в мортيره без забойки. Теплота взрыва классических предохранительных взрывчатых веществ 2100-3800 кДж/кг, скорость детонации 4,5 км/с.

Предохранительные взрывчатые вещества этого типа не должны воспламенять метановоз-душную смесь при взрыве открытого заряда массой 1,0-1,5 кг; теплота взрыва 1700-2700 кДж/кг, скорость детонации 1,7-2,0 км/с.

Нами получены составы пламегасителей с меньшей теплотой взрыва 1200-1500 кДж/кг, линейная скорость горения составляет - 2 мм/с для состава № 1, в котором содержится до 20 % NaCl, со скоростью горения 1.75 мм/с. и для состава №2 со скоростью горения 3.12 мм/с.

Нужно отметить, что при сжигании пламегасящего состава необходим более энергичный окислитель, который посредством высоких давлений может иметь эффективность при более высоких значениях ударной волны метано воздушной смеси.

Нами же был синтезирован состав, который может быть использован в начальный момент возгорания метановоздушной смеси. Также следует отметить об увеличении количества непрорегировавших продуктов и масса твердых остатков продуктов горения составляет порядка 2-2.5 г из 10 граммов.

6 ПАРАМЕТРЫ СНИЖЕНИЯ УДАРНЫХ ВОЛН В ШАХТАХ ОПАСНЫХ ПО ГАЗУ И УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ

6.1 Определение критических значений тепловых характеристик взрыва от взаимодействия продуктов взрыва (ударно-воздушных волн) со средой (ВВ, заряда) и от условий взрывания зарядов, вызывающих воспламенение шахтной среды

Локализация и предупреждение взрывов в угольных шахтах — это сложная организационно-техническая задача. Способы локализации взрыва пылегазовоздушных смесей в выработках являются предметом научных исследований [96].

Целью данного исследования являются разработка методов по снижению пробивной способности фронта пламени и раскаленных поражающих элементов, распространяющихся в замкнутом пространстве шахт.

Во время испытаний составы готовились с различным соотношением компонентов: гранулированная аммиачная селитра (АС), бездымный порох, магниевый порошок, nanoалюминий. Состав тщательно перемешивался и вводился в водоустойчивый патрон. Иницирование осуществлялось при помощи электричества через нихромовую нить. Проводились исследования на пробивную способность завесы, состоящей в первом случае из воды и во втором случае из насыщенного раствора поваренной соли.

Огневая, экспериментальная установка, на которой изучаются условия горения навески АС мелкой фракции с добавкой nanoалюминия, изготовлена на базе модернизированной высокотемпературной электродуговой трубы, которая оснащена терморегулятором. Терморегулятор автоматически поддерживает необходимую температуру газовой среды в ее рабочем объеме. Потери тепла через обмуровку камеры сгорания восполняются нагрузочным контуром установки (нагревательными элементами). Поэтому считаем, что потери теплоты конвективным переносом в системе восполняются и, соответственно, не учитываются. Теплообмен моделируется взаимодействием реагирующей смеси с облучателем, температура которого находится в зависимости от времени. Теплообмен частицы с газовой средой происходит путем конвекции и диффузионной теплопроводности.

Методика приготовления образцов заключалась в следующем: Взвешивание → Сухое смешивание окислителя и горючего вручную → Смешивание со связующим компонентом → Прессование в гидравлической прессформе → Сушка → Испытание → Фиксирование выхода летучих веществ.

Тщательно перемешивая порошок магния с бездымным порохом и nanoалюминием можно получить тонкое распределение одного компонента на поверхности другого компонента. На рисунке 50 показано микрофотография смеси Mg+ АС + Al. По результатам исследований морфологии поверхности полученной смеси с помощью СЭМ выявлено, что после смешивания компонентов Mg и Al находится на поверхности АС в виде напыления.

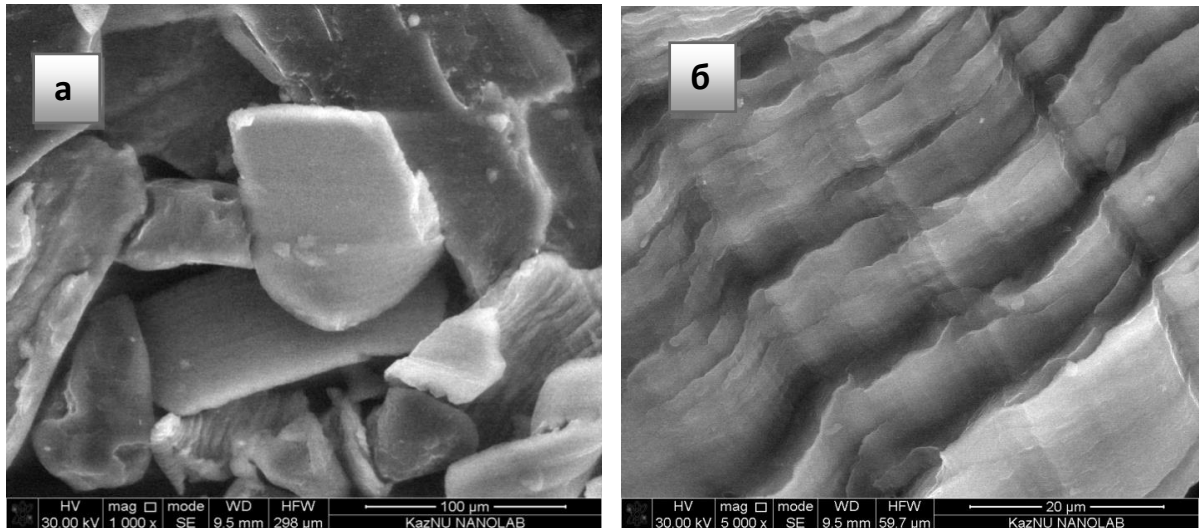


Рисунок 50 – Микрофотографии частиц порошка магния, алюминия на поверхности аммиачной селитры в разрешениях при 100 микрометров а) и при 20 микрометрах б)

Нами были проведены исследования процессов горения и детонации, а также испытания на эффективность синтезированного состава на защиту водным экраном и эффективность защитного экрана с поваренной солью.

Принятому химическому механизму горения и допущениям отвечает математическая модель, описываемая системой следующих дифференциальных уравнений:

1) Уравнение кинетики выхода летучих веществ.

$$\frac{dV_B}{d\tau} = (V^\Gamma - V_B) \alpha_{e.l.}, \quad (6.1)$$

где V^Γ - содержание «влажных» летучих веществ в топливе;

$a_{в.л.}$ - константа скорости выхода летучих веществ;

V_B - количество «влажных» летучих веществ, выходящих из топлива, кг/кг.

Выход и горение летучих веществ- процесс кинетический.

Константа скорости выхода летучих веществ в этом случае определяется зависимостью:

$$\alpha_{e.l.} = R_{0e.l.} \cdot e^{-E_{e.l.}/RT} \text{ 1/с}, \quad (6.2)$$

где $R_{0e.l.}$ - кинетическая константа выхода летучих веществ;

$E_{e.l.}$ - энергия активации выхода летучих веществ.

При горении топлива с добавкой наноалюминия, имеет место снижение энергии активации первичных реакций горения пирососотавов, на величину, характеризующую разницу энергий между основным и синглетным состоянием кислорода $\Delta E = 94,2 \cdot 10^3$ кДж/кмоль. В математической модели данная особенность учитывается введением коэффициентов интенсификации реакций:

$$k_1 = \Delta E / E_1, k_1 = \Delta E / E_2, (\text{Для АС } k_1^{\text{СК}} = 0,33, k_1^{\text{СК}} = 0,3). \quad (6.3)$$

Принимаем, что весь сгенерированный кислород расходуется на первичные реакции, поэтому его участие во вторичной реакции догорания оксида углерода минимально, что учитывается коэффициентом близким к единице $k_{12} = 1,1$.

На первом этапе исследования в лаборатории разрабатывались пиротехнические составы со следующими соотношениями компонентов:

1. АС-50%, Бездымный порошок-45%, Mg – 3%, Наноалюминий – 2%.
2. АС-50%, Бездымный порошок-45%, Mg – 2%, Наноалюминий – 3%.
3. АС-50%, Бездымный порошок-40%, Mg – 6%, Наноалюминий – 4%.
4. АС-45%, Бездымный порошок-50%, Mg – 3%, Наноалюминий – 2%.
5. АС-45%, Бездымный порошок-50%, Mg – 2%, Наноалюминий – 3%.
6. АС-40%, Бездымный порошок-50%, Mg – 6%, Наноалюминий – 4%.

В начальный момент испытаний температура газовой среды в реакторе значительно превышает температуру пиротехнического состава. Частица ПС - Mg/Наноалюминий воспринимает теплоту газовой среды конвекцией и радиацией от облучателя. Выход и горение летучих веществ и Mg/наноалюминия протекают одновременно с переходом на детонацию.

Теплота химического реагирования, протекающего на поверхности ПС, передается конвекцией и диффузионной теплопроводностью окружающей газовой среде, радиацией - облучателю и частично расходуется на нагрев самой ПС.

Экспериментальные данные по определению глубины поражения продуктов взрыва (ударно-воздушных волн) со средой (ВВ, заряда) сквозь водный заслон толщиной 50мм, приведены в таблице 16

Таблица 16 – Глубина поражения продуктов взрыва (ударно-воздушных волн) со средой (ВВ, заряда) сквозь водный заслон

№	АС/БП, масс %	Mg/Наноалюминий, масс, %	Детонация	Глубина поражения сквозь водный заслон толщиной 50мм, мм
1	50/45	3/2	+	6,2
2	50/45	2/3	+	6,5
3	50/40	6/4	+	6,6
4	45/50	3/2	+	5,5
5	45/50	2/3	+	6
6	40/50	6/4	+	6,5

Из данных таблицы 16 видно, что все 6 составов детонировали безотказно. По своим физико-химическим характеристикам отличаются

незначительно. Составы с большим процентным содержанием алюминия показывали лучшую пробиваемость. В ходе лабораторных экспериментов был выбран оптимальный по составу пиротехнический состав: Аммиачная селитра – 50%,(порошок) Бездымный порошок – 45%, Mg – 3%, Наноалюминий – 2%.

Выход горючих летучих веществ продолжается и заканчивается в процессе горения ПС. В промежуточный момент процесса горения частица ПС состоит из золы и не выделившейся части летучих газов. Поэтому плотность горящей частицы ПС в промежуточный момент времени определяется выражением:

$$\rho_{\text{ч}} = \rho_{\text{к}} + \rho_{\text{з.м}}(V^{\Gamma} - V_{\text{В}}) \text{ кг/м}^3. \quad (6.4)$$

Считая, что при выходе летучих объем сухой частицы не изменяется, то при полной возгонке плотность оставшейся золы ПС составит:

$$\rho_{\text{к}} = \rho_{\text{з.м}}(1 - V^{\Gamma}) \text{ кг/м}^3, \quad (6.5)$$

где $\rho_{\text{гм}}$ - плотность горючей массы ПС, кг/м³.

При равномерном горении, удельный массовый расход топлива на единицу поверхности при изменении его размера составит:

$$\frac{1}{\pi R^2} \rho_{\text{к}} \left(\frac{\pi R^2 dR}{d\tau} \right) = \rho_{\text{к}} \frac{dR}{d\tau} = \frac{\rho_{\text{к}}}{2} \frac{d\delta}{d\tau}. \quad (6.6)$$

Тогда уравнение изменения размера частицы по мере ее выгорания запишется следующим образом:

$$\frac{d\delta}{d\tau} = -\frac{24}{32\rho_{\text{к}}} \left[(2\varepsilon(\alpha_1 + a_1^{c.к}) + \alpha_2 + a_2^{c.к})C_R + (\alpha_{21} + \alpha_{21}^{c.к})C_{2R} \right] \frac{273}{T_{\Gamma}}. \quad (6.7)$$

Графическое решение уравнения 1.7 представлено на рисунке 51.

Так как время горения $\tau_{\text{кин}} = 5,967$ с, то решение уравнения 1.7 найдено на временном интервале $\tau = 0 \dots 6$ с.

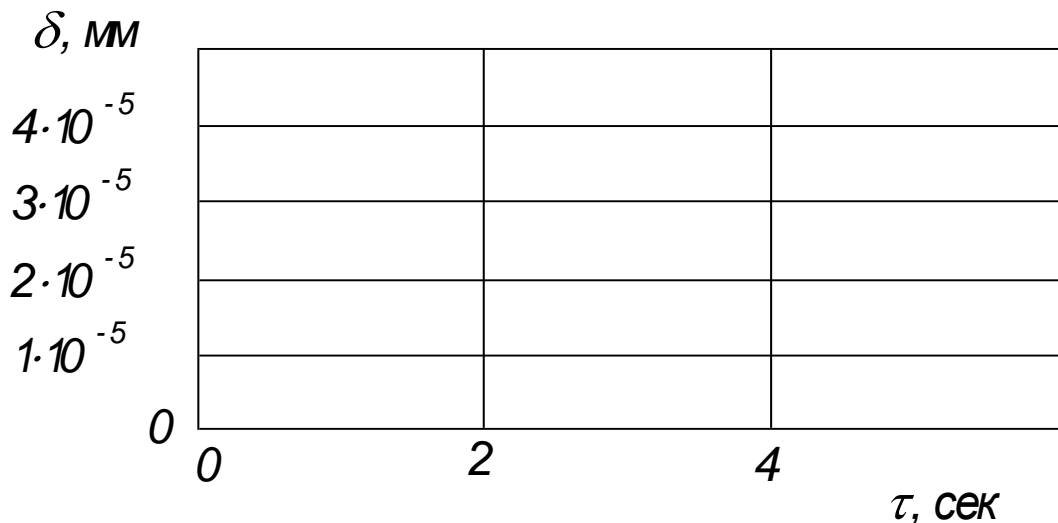


Рисунок 51 - Изменение размера частицы ПС при выгорании

Второй этап исследования представлял собой имитацию взрыва в тоннеле шахты и поперечному движению фронта пламени с поражающими элементами (рисунки 52, 53),



Рисунок 52- Имитация взрыва с поражающими элементами

Взрыву пиротехнического состава, сопутствовало распыление воды с толщиной 80 мм по толщине водяной заслонки. Данный эксперимент воспроизводился в большой емкости (цистерне), в которой создавались два перекрестных взрыва.

Стоит отметить, что цистерна наполнялась водой повышенной плотности, путем добавления и растворения в ней поваренной соли. Для чего провели дополнительные исследования, прямым выстрелом из мортиры по стеариновой мишени.

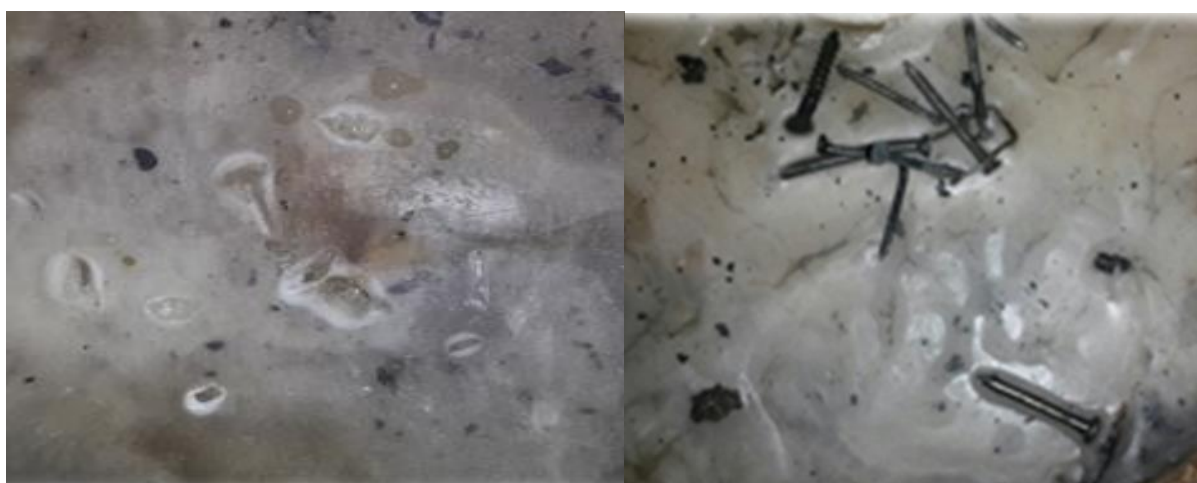


Рисунок 53 – Мишени после выстрелов с частичным и полным проникновением летучих веществ в стеариновой мишени

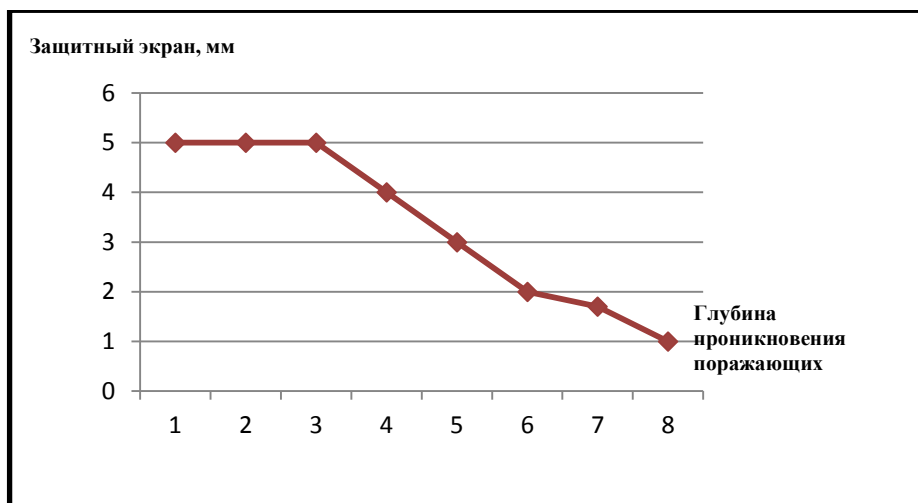


Рисунок 54 – Эффективность защитного водного экрана



Рисунок 55 – Эффективность защитного экрана с поваренной солью 25%.

Как видно из рисунков 54 и 55, вода с растворенной поваренной солью имеет большую плотность, и соответственно более высокие защитные свойства.

В результате моделирования воспламенения и горения пиротехнического состава с наноалюминием, получены динамические характеристики процесса воспламенения и горения и выполнен их анализ.

Динамика воспламенения и выгорания летучих газов в воздухе с синглетным кислородом увеличилась на столько (рисунок 56), что, по сути, стала близка динамике возгонки летучих веществ. Динамика сгорания газов пиротехнического состава, по сути, достигла своего максимума, лимитирующим критерием которого стала динамика возгонки летучих веществ. Анализ отношений полученных констант скоростей первичных реакций для обоих случаев α_1 , α_2 , и коэффициента массоотдачи (диффузии) α_d

показал диффузионно-химические критерии подобия $N_1+N_2 < 1$, $N'_1+N'_2 > 1$, что указывают на смещение горения в диффузионную область.

Согласно расчетам установлено, что весь подводимый кислород, даже при начальной температуре газов 973 К, расходуется на образование СО и СО₂. Концентрация кислорода у поверхности топливного образца сводится к нулю (с 0,178 кгО₂/м³ до 0), что свидетельствует о его недостатке и смещении горения топлива в диффузионную область, где лимитирующим фактором становится коэффициент массоотдачи (диффузионного обмена).

Концентрации СО и СО₂ увеличиваются с 0,084 до 0,143 кгО₂/м³ и с 0,021 до 0,126 кгО₂/м³ соответственно.

Выполненные расчеты подтверждают, что при использовании наноалюминия в процессе горения интенсивность полета летучих веществ возрастает.

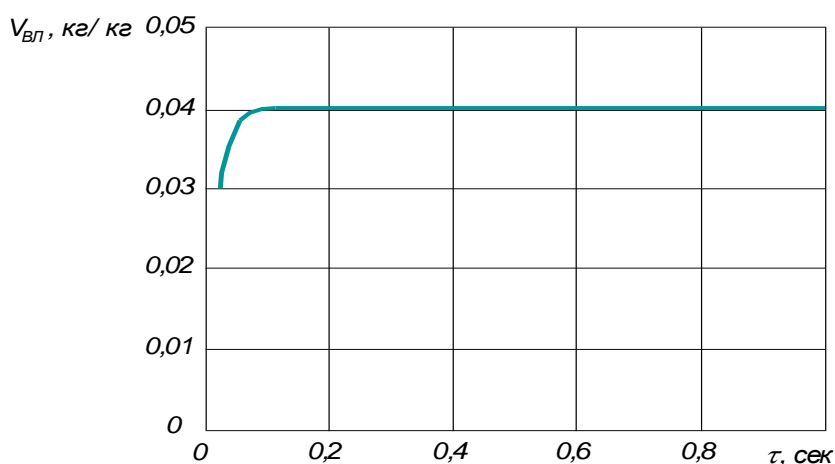


Рисунок 56 - Динамика выхода летучих веществ из частицы пиротехнического состава

Для определения наибольшей эффективности работы ширины сопла водяной пушки были проведены следующие этапы экспериментов. Была изготовлена мортира (рисунок 57)



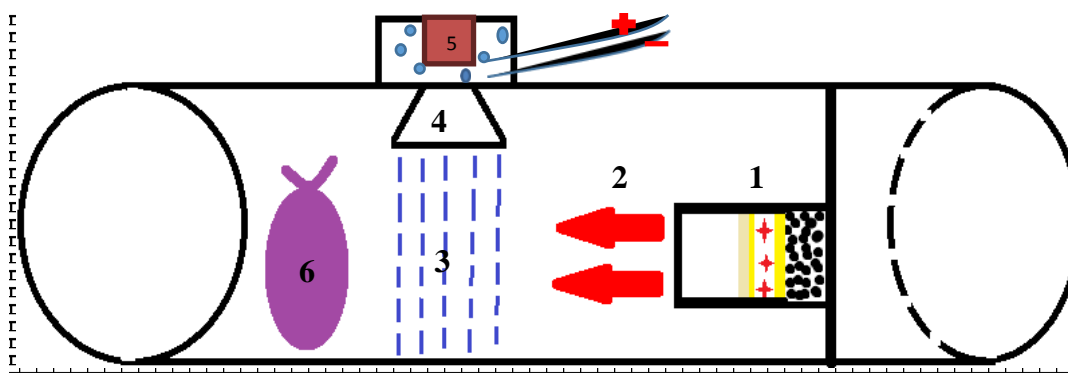
Рисунок 57— Мортира с летучими веществами

с зарядом из пиротехнического состава с поражающими элементами и водяная пушка с распылителем также с зарядом энергоемкого материала, для создания водяного заслона (рисунок 58).



Рисунок 58 – Водяная пушка с распылителем

Из mortarы заряженной порохом и летучими веществами как картечь, дробь, гвозди, (рисунок 58) производился выстрел, инициирование производилось с помощью охотничьей спички, в направлении шарика с газовой пропаново-бутановой смесью (рисунок 59).



1 – mortarы с порохом зарядом и поражающими элементами, 2 – направление фронта пламени и раскаленных частиц, 3 – водяной заслон диаметром 80 мм, 4 – резервуар с водой и распылитель, 5 – пиротехнический состав, 6 – шарик с газовой пропаново-бутановой смесью.

Рисунок 59 - Перекрестные взрывы

Поперек движению фронта пламени производился второй выстрел из струи воды в цистерне с распылителем (рисунок 59) выстрел воды производился с помещенным в водоустойчивую оболочку пиротехническим составом, который инициировался посредством электрического тока.

Водяная цистерна с распылителем работала по принципу водяной пушки, где давление создавал взрыв пиротехнического состава.

Летучие вещества и раскаленные частицы в результате выстрела должны были взорвать шарик, а созданный водяной заслон должен был предотвратить распространение пламени.

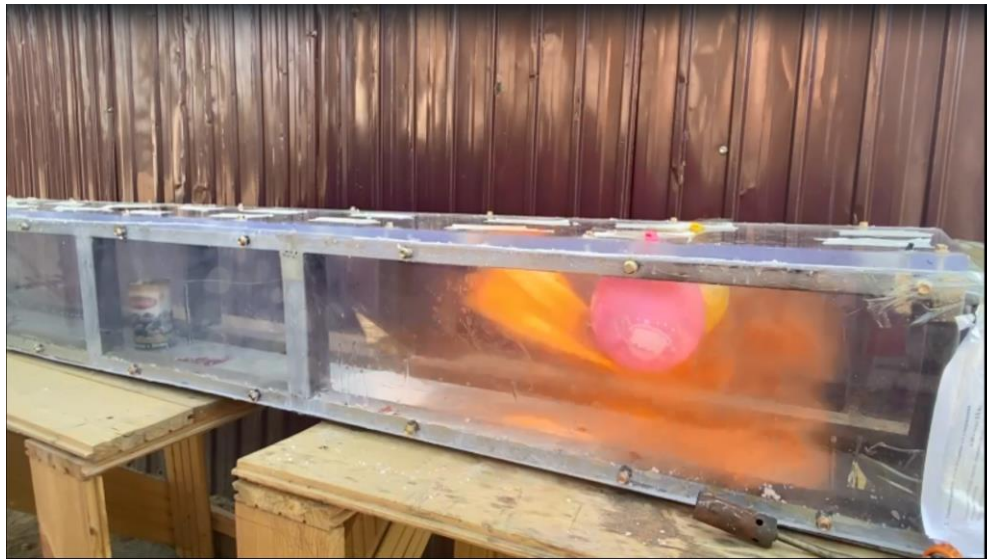


Рисунок 60 – Пламегашение водяным заслоном

Выброс воды происходил через специальные отверстия (распылители или сопла, диаметром 50, 60, 70, 80 мм, рисунок 8), таким образом создавалась водяная завеса повышенной плотности. Мортира с поражающими элементами имитировала взрыв газовой смеси в шахте и дальнейшее распространение фронта пламени в направлении шарика с газом. Из mortarы производился выстрел в направлении шарика, поперек производился выстрел из водяной пушки. Толщина струи воды (водяного султана) перед шариком менялась от

20 мм до 80 мм. В случае если пламя выстрела пробивало водный заслон, происходил разрыв шарика и воспламенение газовой смеси. Если же толщина воды оказывалась достаточной, то шарик оставался целым. Таким образом, было проведено 14 экспериментов, с двумя водными составами. Результаты сведены в таблицу 17.

Таблица 17 – Зависимость пробивания водного заслона от ширины сопла и плотности воды

№	Ширина сопла водяной пушки, мм	Вода	Вода и 25% NaCl
1	20	+	+
2	30	+	+
3	40	+	+
4	50	+	+
5	60	+	-
6	70	+	-
7	80	-	-

Из данных таблицы 2 видно, что вода и 25 % соли хлорида натрия при ширине сопла водяной пушки от 60 до 80 мм проявляют себя как пламегаситель и препятствует распространению горения метановоздушной смеси.

Таким образом, нами рассматривался новый метод локализации взрывов метаново-пылевой смеси в угольных шахтах путем создания водного барьера (повышенной плотности) на пути распространения фронта пламени и раскаленных частиц с использованием высокоэнергетического пиротехнического состава на основе наноалюминия.

Методом математического моделирования установлено, что динамика роста температуры газов для случая выгорания топлива с нанодобавкой алюминия более высокая только на начальной стадии горения. Этот факт объясняется ростом скорости горения компонентов пиротехнического состава и увеличением скорости образования CO и CO₂. После выгорания большей доли пиротехнического состава интенсивность роста температуры газов снижается, что ведет к снижению интенсивности разлета летучих веществ.

Оптимальным пиротехническим составом является смесь с содержанием компонентов аммиачная селитра – 50%, Бездымный порох – 45%, Mg – 3%, Наноалюминий – 2%, который пробивал мишень на глубину до 6,5 мм, при толщине заслона 50мм. Водяная пушка с соплом диаметром 80мм, позволяет локализовать распространение фронта пламени. Поэтому использование метода локализации взрыва с помощью создания водного заслона весьма эффективно, и может быть применено после проведения полигонных испытаний. Наиболее эффективно использование воды повышенной плотности, с 25% содержанием поваренной соли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что с увеличением в энергоемком составе количества $C_3H_6N_6$, $(C_2H_4O)_x$, $(NH_2)_2C=N-C=N$ увеличивается температура горения T до 2924 К при соотношении компонентов $NH_4NO_3/Mg/C$: 65/20/1. Теплота взрывчатого превращения достигает $Q_{взр} = 314.43$ Дж/кгК при увеличениях газообразующих компонентов. В результате исследования получен газогенерирующий состав с нанокремнеземом (300 нм) и наноалюминием (30-80 нм). Скорость горения, которого 1,25 мм/с., температура вспышки пламегасителя составила $430^{\circ}C$ и минимальная чувствительность вспышки при ударе в 0,02 МПа.

2. Разработан химический газогенераторный состав: бездымный порох – Mg – коллоксилин- KNO_3 , обладающий с низкоскоростной детонацией мощностью, которой достаточно для взрывопоглощения до 30 МПа. Исследованы модельные пиротехнические композиции на основе различных окислителей (хлористый и углекислый аммоний, нитраты натрия и калия и кристаллогидрат сульфата натрия) с низкоскоростной детонацией на разложении

3. В пилотном режиме исследован импульс взрыва в угольных шахтах и процесс его затухания при взаимодействии с водным туманом. Результаты испытаний показали, что средние значения избыточного давления в трех секциях снижены на 38,8%, 26,67% и на 19,2% соответственно

4. Определены закономерности воспламеняющего действия пламегасителей с теплотой взрыва 1200-1500 кДж/кг относительно горючих шахтных сред. Установлены критические условия снижения ударных волн в модельной камере сгорания. Определены критические значения тепловых характеристик взрыва от взаимодействия продуктов взрыва (ударно-воздушных волн) со средой (парафин) с пробиванием мишени на глубину от 3 до 6,5 мм, при толщине водного заслона до 50 мм и от условий взрывания зарядов, вызывающих воспламенение шахтной среды.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Умнов А.Е., Голик А.С., Палеев Д.Ю., Шевцов Н.Р. Предупреждение и локализация взрывов в подземных условиях. – М.: Недра, 1990. – 286 с.
- 2 Трубицын А.А. Технологические основы системы управления пылевой обстановки в угольных шахтах для обеспечения безопасности ведения горных работ: Автореф. дис. д-ра техн. наук/ ННЦ ГП – ИГД им. А.А. Скочинского. – Люберцы, 2002. – 216 с.
- 3 Александров В.Е., Шевцов Н.Р., Вайнштейн В.И. Безопасность взрывных работ в угольных шахтах. – М.: Недра, 1986. – 150 с.
- 4 Борьба со взрывами угольной пыли в шахтах / М.И. Нецепляев, А.И. Любимов, П.М. Петрухин и др. – М.: Недра, 1992. – 298 с.
- 5 Осинев С.Н. Борьба со взрывами газа в горных выработках. – М.: Недра, 1972. – 160 с.
- 6 Левкин Н.Б. Предотвращение аварий и травматизма в угольных шахтах Украины. – Макеевка: МакНИИ, 2002. – 392 с.
- 7 Бекирбаев Б.Д., Гродель Г.С., Гульшин П.А. Борьба с угольной и породной пылью в шахтах/ – М.: Госгортехиздат, 1959. – 499 с.
- 8 Качан В.Н., Саранчук В.И., Данилов А.Т. Предупреждение взрывов угольной пыли в глубоких шахтах. – Киев: Техника, 1990. – 120 с.
- 9 Минаев В.И., Ибраев Ж.А., Лигай В.Н. Предупреждение взрывов пылеметановоздушных смесей – М.: Недра, 1990. – 159 с.
- 10 Эммануэль Н. М., Зайков Г. Е., Крицман В. А. Цепные реакции - М.: Наука, 1989 - 257 с.
- 11 Смирнов Н. Н., Зверев И. Н. Гетерогенное горение - М. : Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 1992.- 305 с.
- 12 Покровский Г. И. Взрыв.. - М.: Недра , 1979. - 254 с.
- 13 Казаков О.Г. Основы теории неуправляемого горения и взрыва - Брянск : БГТУ, 2005 – 154 с.
- 14 Фикет У. Введение в теорию детонации - М.: Мир, 1989 - 354 с.
- 15 Абдурагимов И. М., Андросов А.С., Исаева Л. К.. Процессы горения: учебное пособие - М.: ВИПТШ, 1984 – 254 с.
- 16 Арефьев К. М. Основы практической теории горения - Л.: Энергоатомиздат, 1986 -174 с.
- 17 Эткин М. Б. Взрывные работы в энергетическом и промышленном строительстве - М.: Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 2004 -184 с.
- 18 Кравец В.М. Исследование и разработка рекомендаций по совершенствованию системы локализации взрывов угольной пыли в шахтах: Автореф. дис... канд. техн. наук/Новочеркасский политехнический институт. – Новочеркасск, 1980.– 21с.
- 19 Матуш С. К. Взрывные работы при проведении подземных горных выработок . - М. : Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 2002. – 151с.
- 20 Кутузов, Б. Н. Разрушение горных пород взрывом - М. : Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 1994. – 243 с.

- 21 Баум Ф.А., Орленко Л.П., Станюкович К. П., Челышев В.П., Шехтер Б.И. Физика взрыва. – М.: Наука, 1975. – 704с.
- 22 Тулепов М.И., Промышленные взрывчатые вещества. - Алматы, Қазақ Университеті, 2015. - 286 с.
- 23 Бейлинг К., Дрекопф К. Взрывчатые вещества и средства взрывания, части I и II. –М.: Оборонгиз, 1941. – 304 с.
- 24 Шалль Р. Физика детонации / пер. с англ.; под ред. А.Н. Златина. - М.: Мир, 1971. - С. 276 - 346.
- 25 Кирсанов О.Н., Ковалевский В.Н., Парамонов Г.П. Условия перехода горения во взрыв составов на основе хлората натрия и углеводородов // Взрывное дело. – 2014. - № 112- 69. – С. 164-177.
- 26 Орлова Б.Н. Бризантные взрывчатые вещества.- М: Химия, 1974. - 204 с.
- 27 Ржевский В.В. Физико-технические параметры горных пород. – М: Наука, 1976.- 230 с.
- 28 Яременко Н.Е., Светлов Б.Я. Теория и технология промышленных взрывчатых веществ. – М.: Промстройиздат, 1957. –240 с.
- 29 Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. –М.: Недра, 1988, - 358 с.
- 30 Кук М.А.Наука о промышленных взрывчатых веществах / Пер. с англ./ Под ред. Г.П.Демидюка, Н.С.Бахаревич. – М.: Недра, 1980. – 453с.
- 31 Шерман Ф. Эмульсии / Пер. с англ. / Под ред. А.А.Абрамзона. – Л.: Химия, 1972. – 448 с.
- 32 Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. - М.: Недра, 1973, - 320 с.
- 33 Шидловский А.А. Основы пиротехники. - М.: Машиностроение, 1973. - 320 с.
- 34 Кукиб Б.Н., Росси Б.Д. Высокопредохранительные взрывчатые вещества. –М.: Недра, 1980. – 172 с.
- 35 Алаев Г.П. Комплексный термический анализ твердого топлива. – Л.: ЛТИЦБП, 1984. – 90 с.
- 36 Барзыкин В.В. Термический анализ реагирующих веществ // Горение и Плазмохимия. – 2004. – Т. 2, №4. – С. 275-292.
- 37 Байсейтов Д.А., Корчагин М.А., Зарко В.Е., Сурадин Г.С, Тулепов М.И., Кискин А.Б. Влияние добавки диборида алюминия на характеристики горения и зажигания пиротехнического состава на основе нитрата аммония // IX Международный симпозиум «горение и плазмохимия», 15-17 сентября 2017, Алматы, Казахстан. – С. 15-18.
- 38 Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В. Методы исследования горения энергетических материалов // Лабораторный практикум – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – 104 с.
- 39 Каляженков А.Н., Мальгин Д.П. Взрывчатые вещества и пороха // – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014 г. – 140 с.

40 Закусило В.Р., Романченко А.Н., Закусило Р.В. Влияние катализаторов на термическое разложение перхлората калия и взрывчатые характеристики составов на его основе // Вісник кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. - 2013. - № 5. - С. 103-107.

41 Блинов И.Ф. Хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества. - М: Оборонгиз, 1941. - 102 с.

42 А.П.Денисюк, Е Зо Тве, С.В.Черных. Исследование закономерностей горения порохов с нитратом аммония //Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – №7. Т.21. С.119-123.

43 Основы теории предохранительных ВВ URL: <https://thelib.info/promyshlennost/2319106-osnovy-teorii-predohranitelnyh-vv/>

44 Бейкер У., Кокс П., Уэстайн П. и др. Взрывные явления. Оценка и последствия: В 2-х кн. Кн.1. – М: Мир, 1986. – 319 с.

45 Ботвенко Д.В., Казанцев В.Г., Голоскоков С.И., Особенности применения порошковых устройств автономной взрывозащиты горных выработок / Безопасность.- 2019.-№6.- С.52-58

46 Петрухин П.М., Качан В.Н. Теоретические основы пылевзрывозащиты способами, основанными на применении воды // Безопасность труда в угольных шахтах: Тр. МакНИИ. -Т. XXII - М.: Недра, 1972. - С. 89-103.

47 Богацкий В.Ф., Фридман А.Г. Охрана инженерных сооружений и окружающей среды от вредного действия промышленных взрывов. – М.: Недра, 1982. -162с.

48 Толченкин Ю.А., ЧекевадзеФ.А., РазумнякН.Л. Роль переподготовки руководителей и специалистов в повышении промышленной безопасности на шахтах отрасли/Уголь. - 2007. – № 10. - С. 41-44.

49 Мохначук И.И. Проблемы безопасности на угле добывающих предприятиях// Уголь. – 2008. – № 2. – С. 21-26.

50 Правила безопасности в угольных и сланцевых шахтах. – М.: Недра, 1973. – 510 с

51 Либецкий К. Пылевые опасности в горнодобывающей промышленности// Главный институт горного дела, Польша. – Катовице, 2004. – 486 с.

52 Шевцов Н.Р. Взрывозащита горных выработок. – / Донецк: Нордпресс, 2002. - 286 с.

53 Чебенко В.Н., Козловская Т.Ф., Комир В.М. Об особенностях изменения параметров детонации при взрывчатых превращениях различных ВВ // Сучасні ресурсозберігаючі технології гірничого виробництва: науково-виробничий збірник. – 2009. – Вип. 1/ 2009 (3). – С. 7–13.

54 Ганопольский М.И. Методы введения взрывных работ. Специальные взрывные работы // Взрывное дело. –М.:Издательство МГГУ, 2007. – С. 281-282.

55 Д.В. Ботвенко, С.И. Голоскоков, М.Ю. Коптев, Е.П. Татарников Автоматические средства локализации взрывов при применении

камерностолбовой системы обработки запасов угля в условиях ООО «УК «МЕЖЕГЕЙУГОЛЬ» // Вестник Научного центра ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности. 2017. № 1. С. 19–30.

56 Краснянский М.Е. Огнетушащие и взрывоподавляющие порошки. – Донецк: Донбасс, 1990. – 110 с.

57 Джигрин А.В., Горлов Ю.В., Чигрин В.Д. Автоматическая система взрывоподавления – локализации взрывов метановоздушной смеси и угольной пыли в подземных горных выработках угольных шахт // Безопасность труда в промышленности. – 2003. – № 8. – С. 22-26.

58 Горлов Ю.В., Джигрин А.В., Измалков А.В., Ткаченко С.В. Риск-анализ чрезвычайных ситуаций, связанных со взрывами метана и угольной пыли в шахтах. – М., ФГУП ННЦ ГП – 2002. – 38 с.

59 Саломяхин, Т. М. Физические основы механического взрыва и методы определения взрывных нагрузок. — М. : ВИН, 1974. -153 с.

60 Жученков Е. И. Исследование эксплуатационных свойств современных взрывчатых веществ - М.: Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 2003. – 123 с.

61 Кутузов Б. Н., Нишпол Г. А. Технология и безопасность изготовления и применение взрывчатых веществ на горных предприятиях - М. : Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 2001. – 147 с.

62 Кутузов Б.Н., Бутуков А.Ю., Вайнштейн Б.И. Взрывные работы в опасных условиях угольных шахт. М., Недра, -1979.- 373 с.

63 Водяник В.И. Взрывозащита технологического оборудования. – М.: Химия, 1991. – 156 с.

64 Залесский П.С., Икно С.А. Защита горно-шахтного оборудования от статического электричества. – М.: Недра, 1989. – 135 с.

65 Булгаков Ю.Ф. Тушение пожаров в угольных шахтах. – Донецк: НИИГД, 2001. – 280 с

66 Абдурагимов И. М., Говоров В. Д., Макаров В. Е. Физико-химические основы развития и тушения пожаров - М.: ВИПТШ МВД СССР, 1980 -152 с.

67 Веселов А.И., Мешман Л.М. Автоматическая пожаровзрывозащита предприятий химической и нефтехимической промышленности. – М.: Химия, 1975. – 280 с.

68 Брушлинский Н. Н., Корольченко А. Д. Моделирование пожаров и взрывов - М. : Пожнаука, 2000 – 154 с.

69 Трусов, Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // III Межд. Симпозиум «Горение и пьезохимия» 2005. –С. 52-58.

70 Трусов Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высокой температуре // Инженерный журнал: наука и инновации. 2012. №1(1). С.21.

71 Андросов, А. С. Методические указания к решению задач по курсу «Процессы горения» - М.: ВИПТШ МВД СССР, 1984.,-154 с.

72 Грабчак Л. Г., Малышев Ю. Н., Комащенко В. И., Федунец Б. И. Проведение горно-разведочных выработок и основы разработки месторождений полезных ископаемых, - М.: Изд-во Академии горных наук, 1997. - 578 с.

73 Дубнов Л. В., Бахаревич Н. С., Романов А. И. Промышленные взрывчатые вещества - 3-е издание, переработанное и дополненное. - М.: Недра, 1988. - 324 с.

74 Дубинин В.В. Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. - Черноголовка, 1977. - 113 с.

75 Pustovalov I., Aleshkova S., Atamanov M. Safety Problems of Commercial Cap-Sensitive Emulsion Explosives Turnover in the Territory of the Republic of Kazakhstan // International Colloquium on the dynamics of explosion and reactive systems, Boston, 2017.- P. 35-37.

76 Hollabaugh, C. B.; Burt, Leland H.; Walsh, Anna Peterson. "Carboxymethylcellulose. Uses and Applications". // Industrial & Engineering Chemistry. - 2015. -№ 37. - P. 943-947.

77 Ульянова Е.В., Денисюк А.П., Е Зо Тве, Д.Л.Русин. Баллиститные пороха с нитратом аммония // Успехи в химии и химической технологии. - 2011. - №12. Т.25. С.30-34.

78 Мансуров З.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Джубаншкалиева А.Н., Байсейтов Д.А., Темиргалиева А.Н., Дальтон А. Разработка газогенераторного дефлаграционного пиротехнического состава для разрушения железобетонных блоков // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химии и технологии. -2015. -№6. - С. 41-47.

79 Mansurov Z.A., Tulepov M.I., Kazakov Y.V., Tursynbek S., Abdrakova F.Y., Baiseitov D.A. The study of combustion process of chemical gas-generating cartridge (CGG) in the composition of ammonium nitrate and nano aluminum combustible additives // Материалы VIII Международного симпозиума «Горение и плазмохимия» и Международной научно-технической конференции «Энергоэффективность-2015». - Алматы, 2015. - С.137-140.

80 Казаков Ю.В., Алипбаев А.Н., Мансуров З.А. Углеродные материалы (отходы производства) в составе дымных порохов // Матер. VI междунар. симп. «Горение и плазмохимия». - Алматы : Қазақ университеті, 2011.- С. 181-184.

81 Байсейтов Д.А., Зарко В.Е., Сурадин Г.С, Тулепов М.И., Кискин А.Б. Влияние добавки технического углерода на характеристики горения и зажигания пиротехнического состава на основе нитрата аммония // X международный симпозиум «горение и плазмохимия», 15-17 сентября 2017, Алматы, Казахстан. - С. 79-82.

82 Байсейтов Д.А. Применение газогенераторных дефлаграционных патронов на основе аммиачной селитры при добыче блочного камня // Химические технологии функциональных материалов: Материалы III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции, 27-29 апреля 2017 г, Новосибирск, Россия. - С. 187-189.

83 M.I.Tulepov, D.A.Baiseitov, Sh.E.Gabdrashova, L.R.Sassykova, Y.V.Kazakov, S.Tursynbek, K.Toshtay, I.O.Pustovalov, F.Y.Abdrakova, Z.A.Mansurov and A.B.Dalton. Development of research of components of the gas-generator compositions based on potassium chlorate// *Rasayan Journal of Chemistry*. -2017. - №4. – P.1145-1150.

84 Пащенко А.А., Кузнецова Т.В., Дмитриев А.М.и другие. Безвзрывной разрушающий материал на основе оксида кальция // Киевский политехнический институт, МХТИ им.Д.И.Менделеева, Государственный ЦНИИ Цемент.отчет.1991.

85 Кирсанов О.Н., Березуев Ю.А., Островский В.И., Тыминский В.Н. Исследование процесса горения композиций на основе хлората натрия // *Журнал прикладной химии*. – 2003. Т. 76. –№5. –С. 734-737.

86 П.Г.Тамбиев, Б.Б.Бажанов, Р.В.Гаврилко, А.Н.Змейков, Р.Б.Амирсеилов. Развитие технологии производства ВВ в ТОО НПП «Интерин» // *Горный журнал Казахстана*. –2013. – №1-2. – С. 54-61.

87 Тамбиев Г.И. Научно-технические основы взрывных работ на подземных рудниках с использованием взрывчатых веществ местного приготовления //дис...док.техн.наук: 05.05.11 /– Алматы, 1998.– 304 с.

88 Балтайтис В.Я. К вопросу о скорости и распространении пожара в горных выработках. - *Безопасность труда в промышленности*, 1964, № 12, С. 18-19.

89 Левкин Н.Б. Предотвращение аварий и травматизма в угольных шахтах Украины. – *Макеевка: МакНИИ*, 2002. – 392 с.

90 Tulepov, M.I., Gabdrashova, S.E., Rakhova, N.M., Pustovalov, I.O., Mansurov, Z.A. Development of gas-generator chemical cartridges working in the mode of non-explosive destructive mixture 2018 *Rasayan Journal of Chemistry* 11(1), С. 287-293.

91 Baiseitov, D., Tursynbek, S., Tulepov, M., , Mansurov, Z., Dalton, A. Use of the nanostructured soot in gas generators for processing of a bottomhole zone of oil wells 2018 *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 53(3), С. 543-548

92 Пустовалов И.А., Мансуров З.А., Тулепов М.И., Алиев Е.Т., Алешкова С.В., Байсеитов Д.А., Габдрашева Ш.Е., Елемесова Ж.К., Руики Шен. Современные проблемы идентификации промышленных взрывчатых составов на основе нитрата аммония // *Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химии и технологии*. –2017. –№2. – С. 83-90.

93 Расенко А.А., Усенко А.Г., Никитин И.А., Пыжов А.М., Рекшинский В.А. Возможность применения активных углей для получения аэрозоля серы в режиме горения // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2008. – №2. Т.82. С.75-79.

94 Gabdrashova, S.E., Rakhova, N.M., Pustovalov, I.O., , Sendilvelan, S., Baiseitov, D.A. Preparation of mechanically activated mixtures of titanium with the carbon nanotubes and study of their properties under thermal explosion 2018. *Rasayan Journal of Chemistry* 11(1), с. 324-330

95 M.I. Tulepov, D.A.Baiseitov, Sh.E.Gabdrashova, L.R.Sassykova, Y.V.Kazakov, S.Tursynbek, K.Toshtay, I.O.Pustovalov, F.Y.Abdrakova, Z.A.Mansurov and A.B.Dalton. Development of research of components of the gas-generator compositions based on potassium chlorate// Rasayan Journal of Chemistry. -2017. - №4. –P.1145-1150.

96 D.A.Baiseitov, M.I.Tulepov, S.Tursynbek, L.R.Sassykova, M.Nazhipkyzy, Sh.E.Gabdrashova, Y.V.Kazakov, I.O.Pustovalov, F.Y.Abdrakova, Z.A.Mansurov and A.B.Dalton. Processing of the bottomhole zones of oil wells with use of the carbon nanomaterials // Rasayan Journal of Chemistry. -2017. - №2. –P.344-348.