

## ГЕОЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА ПРАЦІ

УДК 622.235

### АНАЛІЗ НЕБЕЗПЕЧНИХ ЧИННИКІВ ПОЖЕЖІ ТА ВИБУХУ ПІД ЧАС ПОВОДЖЕННЯ З АМІАЧНО-СЕЛІТРЯНИМИ ВР

І. А. Лучко, докт. техн. наук, А. П. Пашков, канд. техн. наук (НТУУ „КПІ”)

*Освещены опасные факторы при обращении с аммиачно-селитренными взрывчатыми веществами. Установлена зависимость влияния критического диаметра детонации от степени уплотнения взрывчатых веществ, выявлены причины самовозгорания жидких взрывчатых смесей, предложены мероприятия по их устранению.*

*Ключевые слова: аммиачная селитра, взрыв, опасные факторы, пожар.*

*Висвітлено небезпечні фактори при поводженні з аміачно-селітряними вибуховими речовинами. Виявлено залежність впливу критичного діаметра детонації від ступеня ущільнення вибухових речовин, виявлено причини самозаймання рідких вибухових сумішей, запропоновано заходи щодо їх усунення.*

*Ключові слова: аміачна селітра, вибух, небезпечні чинники, пожежа.*

*Dangerous factors at the handling ammonium nitrate explosives are covered. Dependence of influence of critical diameter for detonation on degree of compaction of the explosives is specified, causes of self-ignition of liquid explosive mixes are determined and measures according to their elimination are recommended.*

*Key words: ammonium nitrate, explosion, dangerous factors, fire.*

У світі кожні п'ять секунд виникає пожежа, протягом доби лише в Україні реєструється від 100 до 150 пожеж. У 2004 р. відбулося 45059 пожеж, в яких загинуло 3454 особи [1]. За даними статистики протягом шести місяців 2007 р. в Україні було зафіксовано майже 26 тис. випадків самозаймання, причому у вогні загинуло біля 2240 чоловік [2]. Порівняно з 2004 р. лише за півроку кількість пожеж збільшилась на 11 %, кількість загиблих – на 13 %. Найнебезпечніші пожежі і вибухи відбуваються на хімічних і видобувних підприємствах, особливо під час поводження з аміачно-селітряними вибуховими речовинами (АСВР). Зауважимо, що відповідно до переліку допущених до виробництва і реалізації ВР заводського виготовлення та таких, що виготовляються в умовах гірничого підприємства, основним компонентом всіх сучасних ВР (до 94 %) є аміачна селітра (АС).

Актуальність проблеми і активна роль у ній людського фактора за останні роки стали очевидними у зв'язку з цілою низкою техногенних катастроф, які все частіше виникають в Україні і у світі.

Найвідоміша в історії пожежа, пов'язана з АС, виникла в 1947 р. у порту Техас Сіті (США). Загорілося 2000 т АС, при цьому наростання тиску і високої температури призвели до переростання пожежі у вибух, під час якого загинуло

майже 600 чоловік. В 1957 р. у Луганській області сталася пожежа на складі АС через контакт її з залишками сірчаного колчедану. Причинами займання АС на складах, як свідчить трагічний досвід, могли бути: непогашений недокурок; теплота механічного тертя під час пробуксовки покришок коліс об підлогу сховища, на якій була розсипана АС; коротке замикання в електричних дротах; тління гумової стрічки конвеєра у місцях пробуксовки на ній робочого ролика; іскра від вихлопної труби трактора тощо [3].

Неодноразово мали місце випадки отруєння людей оксидами азоту, що виділяються під час горіння чи вибуху АС або АСВР з підвищеною вологістю.

Вивчаючи причини нещасних випадків від пожеж і вибухів, можна дійти висновку, що основними причинами багатьох із них є людський фактор, незнання фізико-хімічних особливостей і тривале зберігання АС у горючій тарі або у вигляді високотемпературних розчинів. Аналіз цієї проблеми частково наведено в роботах [4–7].

Метою статті є визначення: найнебезпечніших чинників пожежі і вибуху АС; факторів, які прискорюють процеси самозаймання рідких і твердих сумішей АС; мінімальних кількостей і параметрів рідких сумішей, за яких виникає займання.

Застосування АС при виготовленні промислової ВР ґрунтується на її здатності до екзотермічної реакції. Умовою протікання такої реакції є високотемпературне нагрівання або ударно-хвильовий вплив на АС. У першому наближенні АС можна розглядати як низькочутливу малопотужну ВР з енергією вибуху біля 340 ккал/кг і питомим об'ємом 980 л/кг газу.

Домішки до селітри сприяють переходу горіння в детонацію. Засмічення АС несумісними речовинами або контакт з ними найчастіше відбувається під час навантажувально-розвантажувальних робіт при використанні неочищених транспортних засобів.

Відомі промислові АСВР містять горючі домішки, які можуть бути рідкими чи твердими, інертними чи активними. Для формулювання вимог до АС доцільно розглянути два класи АСВР, а саме: сухі суміші та водонаповнені ВР. У перших АС присутня в твердій фазі (гранули), в других – у рідкій (водний розчин).

АСВР першого класу виготовляють головним чином на місцях ведення підричних робіт. Вони надзвичайно різноманітні: від чистих AN-FO до складу типу грамоніту 79/21. До АСВР другого класу також відносять досить широкий спектр ВР: від тротиловмісних акватолів до емульсійних ВР [4].

Вимоги до АС такі ж самі, як і до промислових АСВР: належне зберігання, фізична стабільність заряду (відсутність розшарування під час перебування у свердловині чи утворенні стійкої емульсії), можливість механізації робіт під час поводження з ними.

Зазначимо, що приватні акціонерні товариства не завжди приділяють достатню увагу охороні праці, відсутні правила безпечного поводження з АС, а чинні нормативні документи з цього питання мають ряд недоліків, а саме:

1) російські „Единые правила безопасности при взрывных работах” класифікують АС, що знаходиться на складах вибухових матеріалів, як

вибухову речовину групи D. До цієї групи належать також вторинні детонуючі ВР, димний порох, вироби, що містять детонуючі ВР без засобів ініціювання тощо. В Україні також настала необхідність віднести до ВР аміачну селітру, яка використовується у складі ВР місцевого приготування, і зафіксувати це у чинній нормативній документації з питань вибухової справи [5];

2) вимоги Правил пожежної безпеки до складів хімічних речовин в Україні більш жорсткі, ніж «Единые правила безопасности при взрывных работах»: стелажі, на яких зберігаються хімічні речовини та матеріали, повинні бути виготовлені з негорючих матеріалів (п. 7.10.4.7). Під навісом дозволяється зберігати лише ті хімічні речовини, які від вологого повітря чи води не розкладаються, не розігріваються і не займаються (п. 7.10.4.3). Однак на сьогодні на складах ВМ селітра зберігається здебільшого на дерев'яних стелажах під відкритим небом, що негативно впливає на її властивості. На неприпустимості такого ставлення до зберігання АС наголошено і в п. 7.10.4.25: АС повинна зберігатися в окремих, не нижче II ступеня вогнестійкості одноповерхових будівлях без горіщ чи у штабелях висотою не більше 2 м;

3) на сьогодні практично відсутня норма, яка б враховувала вплив властивостей гірських порід та технологій заряджання АСВР на утворення шкідливих газів під час вибуху. Зазвичай дотримуються того правила, що за однакових умов вибуху кожна нова АСВР, призначена для робіт у підземних умовах, повинна виділяти під час вибуху шкідливих газів у розрахунку на 1 кг не більше, ніж прийнятний за еталон амоніт № 6ЖВ;

4) переходу горіння АС у вибух сприяє замкнутість ємності, коли виділення продуктів горіння утруднене і тиск газів підвищується. Під час загоряння АС плавиться і розтікається по підлозі приміщення, а небезпека вибуху розплавленої АС суттєво більша, ніж кристалічної. Під час великих і інтенсивних спалахів тепловий вибух може перейти у детонацію, яка здатна поширюватись навіть по трубопроводах, заповнених концентрованим розчином АС, що характерно при виготовленні розчину АС для емульсійних ВР.

Чутливість АС до детонації визначається мінімальним ініціювальним імпульсом, критичним діаметром та вологістю гранул і щільністю АС. За даними Л. В. Дубнова детонація сухої тонкоподрібненої АС при щільності  $0,8 \text{ г/см}^3$  стійко передається у відкритих зарядах діаметром  $\sim 100$  мм. За даними М. Кука швидкість детонації  $D$  подрібненої АС в залежності від діаметра заряду  $d_{\text{зар}}$  має такі значення [6]:

$d_{\text{зар}}$ , мм	100	150	200	250	300	460
$D$ , км/с	відмова	1,4	1,6	1,8	1,15	2,75

На детонаційну здатність АС впливає також оболонка заряду. У незруйнованій оболонці стійка детонація АС зареєстрована навіть у зарядах діаметром 5 мм. Швидкість детонації АС без домішок у металевій трубі діаметром 40 мм становить  $1,95 \text{ км/с}$ , а її пилу –  $3,4 \text{ км/с}$ . При додаванні до АС органічних домішок її чутливість до детонації збільшується.

Промисловість України випускає кілька сортів АС. Найбільш поширеним сортом є гранульована АС марок А і Б. Пористість гранул селітра А і Б недостатня і становить  $6...9\%$ . Ця селітра погано вбирає та утримує рідкі горючі компоненти, які вводять у склад ВР. Пористість селітри марки П –  $15...18\%$ , проте обсяги її незначні, а міцність гранул такої селітри менша, ніж у марок А і Б. До того ж зволоження пористої селітри нерідко призводить до дефлаграції, тобто вигоряння як селітри, так і АСВР. Іншими причинами вигоряння АСВР є:

а) радіальний зазор у свердловині (шпурі), що може викликати неповну детонацію через те, що ударна хвиля, рухаючись по цьому зазору, випереджає фронт детонації і ущільнює ВР попереду нього, а останнє спричинює втрату детонаційної здатності заряду;

б) флегматизація заряду буровим шламом, особливо під час заряджання свердловин „під стовп води” тиском до 6 атм внаслідок підняття з дна свердловини до  $1,5...2,0$  м шламу і знімання шару бурового шламу товщиною до 15 мм з внутрішньої поверхні свердловини по всій її довжині. До того ж при розміщенні ниток ДШ уздовж зарядів з грубодисперсних і малочутливих АСВР, до яких належить більшість АСВР місцевого приготування, вони не детонують від ДШ, а частково вигоряють (дефлагрують).

Займання ВР небезпечно з таких причин:

воно створює небезпеку запізнювання вибуху, оскільки горіння в кінці процесу може перейти у вибух, і цим вибухом може бути уражений підрильник, що повернувся до забою;

під час горіння утворюється набагато більше шкідливих газів ( $\text{NO}$  і  $\text{CO}$ ), ніж під час детонації, що може викликати отруєння працюючих;

горіння ВР, яке переходить у вибух, спричиняє займання метаноповітряної суміші чи вугільного пилу в забоях.

Під час підрильних робіт детонацію зарядів збуджує вибух капсуля-детонатора. Вигоряння при цьому може виникнути лише в тому випадку, якщо принаймні частина заряду не вибухнула. Вигоряння заряду, що відмовив, залежить від здатності ВР до горіння, яка може бути охарактеризована, наприклад, критичним діаметром горіння.

Зазначені характеристики суттєво залежать від щільності ВР. Наприклад, для амонітів, навіть з незначним вмістом нітроєфірів, детонаційна здатність зі збільшенням щільності зменшується, а здатність до горіння, як правило, зростає. Таким чином, з точки зору можливого вигоряння підвищення щільності є подвійно небажаним. Ущільнення ВР в умовах підрильних робіт може статися внаслідок дії ударної хвилі від вибуху суміжної свердловини (шпура), наприклад, під час короткосповільненого вибуху і навіть при одночасному підриванні свердловин через неодноразове спрацювання електродетонаторів. Отже, основні фактори, що визначають вигоряння заряду в нормальних умовах ведення підрильних робіт, такі: детонаційна здатність ВР, її здатність до горіння та інших факторів, які можуть мати місце при підрильних роботах.

Зазначені залежності визначались на прикладі двох сумішевих промислових ВР на основі АС, а саме: суміші № 1 запобіжного амоніту ПДЖВ-20, який містить АС (64%), тротил (16%) і хлористий натрій (20%), та суміші № 2, яка

містить до 9 % рідкого дигліколюдинітрату. Визначення ступеня ущільнення визначалось на механічному пресі. Наважку ВР у 10 кг стискали в скляній трубці діаметром 21,2 мм металевим пуансоном діаметром 21,1 мм. Щільність розраховували за записаною самописцем кривою, що фіксувала зміну висоти шару ВР під тиском [7].

Детонаційна здатність визначалась для двох сумішей. Заряд ВР помішали в паперову гільзу товщиною 0,17 мм завдовжки ~30 см. У першому випадку це виконували без ущільнення (середня щільність суміші № 1 – 1,02...1,08 г/см<sup>3</sup>, суміші № 2 – 0,73...0,84 г/см<sup>3</sup>), а в другому – з максимально можливим ущільненням текстолітовим пуансоном: для складу № 1 – до 1,23...1,26 г/см<sup>3</sup> і для складу № 2 – до 1,48...1,54 г/см<sup>3</sup>. Вибухи отриманих зарядів від електродетонатора ЕД-8 на сталевих пластинах показали, що в зарядах малої щільності детонація припинялась при близьких діаметрах для обох ВР (6,5...6,7 мм для суміші № 1 та 5,8...5,9 мм для суміші № 2). При щільній набивці паперової гільзи детонація припинялась для сухої суміші № 1 при діаметрі 8,3...8,5 мм, для суміші № 2 з рідкою добавкою – при значно більшому діаметрі – 20...26 мм.

Щоб точніше визначити залежність критичного діаметру детонації  $d_{крд}$  від щільності, досліди були повторені, а відбитки детонації визначали на латунних пластинах. На рис. 1 наведені результати цих дослідів. На рис. 2 ці результати порівнюються з даними по критичному діаметру горіння  $d_{крг}$ . Із рис. 1, 2 випливає, що основна перевага суміші № 2 з рідкою сенсibiliзуючою добавкою – підвищення детонаційної здатності – досягається лише в тому випадку, якщо виключається можливість ущільнення суміші. Якщо при практичному застосуванні таке ущільнення має місце, то підвищена щільність може легко звести нанівець всі переваги суміші № 2 з рідкою добавкою і суміш буде вести себе щодо ймовірності відмов і вигорань навіть гірше, ніж звичайні сухі суміші ВР без сенсibiliзаторів.

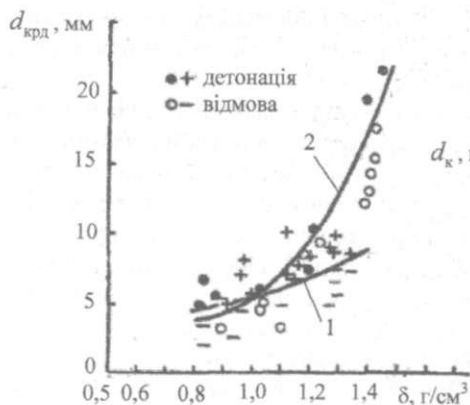


Рис. 1. Залежність критичного діаметра детонації від щільності: 1 – суміш № 1 (амоніт ПЖВ-20), 2 – суміш № 2 (до 9 % рідкої добавки)

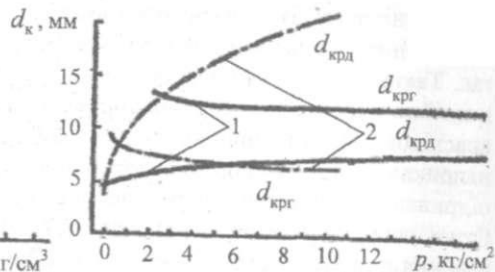


Рис. 2. Залежність критичних діаметрів детонації і горіння від тиску пресування: 1 – суміш № 1 (амоніт ПЖВ-20), 2 – суміш № 2 (до 9 % рідкої добавки)

Із викладеного випливають пляхи усунення недоліку, з яких зазначимо два: додавання в сухі АСВР (в достатній кількості відповідно до вмісту рідини) речовин, що перешкоджають ущільненню та заміна рідких сенсibiliзаторів на тверді.

Як доведено в праці [7], час затримки самозаймання рідких вибухових сумішей залежить від концентрації компонентів у складі суміші. Характер цієї залежності наведено на рис. 3, де представлені результати досліджень суміші тетранітродметану та аніліну при  $t = 15...17$  °С при постійному загальному об'ємі суміші 3,5 мл. Як випливає з рис. 3, у сумішей з негативним кисневим балансом час затримки (індукційний період) змінюється порівняно слабо.

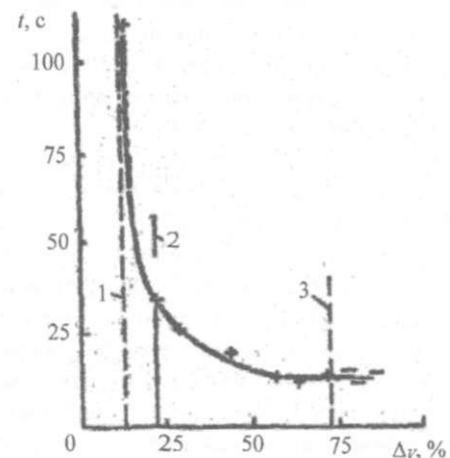


Рис. 3. Залежність часу  $t$  самозаймання суміші тетранітродметану та аніліну від об'ємного вмісту аніліну, %: 1 і 3 – нижня і верхня концентраційні межі самозаймання; 2 – стехіометричний склад; + займання; – безполумєневий розпад

Із досліджень, присвячених займанню звичайних ВР, відомо про вплив маси нагрітої речовини на мінімальну температуру самозаймання. Малі наважки розкладаються без займання при температурі, при якій великі спалахують.

Таке явище можна пояснити з теплових уявлень. Із збільшенням об'єму наважки швидкість тепловиділення зростає швидше, ніж швидкість тепловідводу, пропорційного поверхні наважки. За певних умов займання суміші, наприклад аніліну і тетранітродметану постійного складу, можливе лише в тому випадку, коли об'єм її перевищує 1,2 мл. Однак лише тепловими процесами не можна пояснити механізм розгляданого явища. У цьому можна переконатися так. У дві посудини однакових розмірів помістили однакову кількість сумішей при постійному відношенні об'ємів пального і окиснювача (1:2,5). Одна з посудин була скляною і знаходилася під час дослідів на повітрі, інша – сталевую і була поміщена в воду тієї ж температури, що енергійно перемішувалась. При цьому, незважаючи на суттєву різницю в умовах тепловідводу, мінімальна кількість суміші, яка хоча б в одному з п'яти дослідів

самозаймалася, і тривалість індукційного періоду виявились однаковими в обох посудинах.

Мінімальна висота шару суміші, при якій ще можливе займання, практично постійна. Так, в стаканах з алюмінію діаметром від 8 до 28 мм мінімальна висота шару суміші, при якій ще виникало займання, виявилася однаковою і дорівнювала 2 мм. Мінімальний об'єм рідкої суміші, за якого ще спостерігається самозаймання при постійній початковій температурі, збільшується пропорційно квадрату діаметра ємності.

Важливо знати також, як впливає на самозаймання форма і розміри ємності. Для цього по 1,2 мл рідкої суміші поміщали у скляні ємності різної форми (напівзамкнutoї і відкритої) і параметрів. При цьому у відкритій ємності займань не було, а в напівзамкнутій вони виникали регулярно. В подальших дослідях при зміні розмірів зарядів виявилось, що в напівзамкнутій посудині мінімальна кількість рідкої суміші, при якій ще виникає займання, в 2...4 рази менша, ніж у відкритих посудинах.

Швидке нагрівання газів чи пари над рідиною у всіх випадках випереджує займання. У газовій фазі підняття температури виникає зі швидкістю кілька сотень градусів за секунду.

У подальших дослідях для вивчення теплових явищ протягом індукційного періоду у тигель вводили спай термопари. Зміни електро-рушійної сили (е.р.с.) записували через підсилювач на тій же осцилограмі, що й зміни фотоструму. Одну з таких осцилограм наведено на рис. 4.

Виявлено, що для усіх досліджуваних рідких сумішей самозайманню передують „кипіння”, під час якого газу та пара, що виділяються, утягують дрібні краплі рідини. Над рідиною з'являється свого роду „дим”. Це явище чітко фіксує осцилограма. При збільшенні маси ВР випаровування зростає, і розпад відбувається раніше, ніж випарується вся рідина.

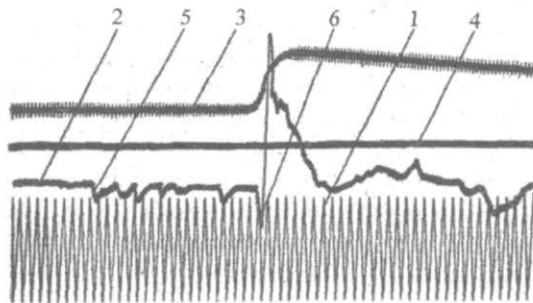


Рис. 4. Зразок осцилограми при дослідженні самозаймання рідких вибухових сумішей: 1 – масштаб часу (крива еталонної частоти); 2 – крива зміни фотоструму; 3 – крива зміни термо-е.р.с.; 4 – нульова лінія; 5 – момент зливання окиснювача; 6 – момент появи полум'я

Зауважимо, що в умовах обводнених порід Кривбасу емульсійні ВР втрачають свою ефективність. Тому у спеціалістів-гірників з Кривого Рогу є

думка [8], що для максимальної ефективності емульсійних ВР зарядні обводнені свердловини слід зневоднювати, як це має місце на передових залізрудних кар'єрах США та Казахстану. Це дозволить удвічі підвищити продуктивність заряджання зневоднених свердловин, скоротити строк підготовки масового вибуху до 1...2 діб, а головне – запобігти дефлаграції (вигорянню) зарядів.

### Висновки

Аналізом результатів наукових джерел і дослідженням рідких і твердих сумішей підтверджено, що:

1) займання зарядів АСВР небезпечно з таких причин:

а) воно створює небезпеку запізненого вибуху, оскільки горіння може перейти у вибух, яким може бути уражений підрильник, що повернувся до забою;

б) під час горіння утворюється набагато більше шкідливих газів ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ), ніж під час детонації, що може викликати отруєння працюючих;

2) самозаймання рідких сумішей виникає в газовій фазі без суттєвого розігрівання. Коли концентрація газів перевищить певну межу, реакція між ними завершується тепловим вибухом, що призводить до займання;

3) у конденсованій фазі відбуваються екзотермічні реакції, які призводять до саморозігріву. Тепловий вибух і займання відбуваються, як і в попередньому випадку, в газовій фазі, проте тепер в них поряд з продуктами первинних реакцій може приймати участь і пара ВР;

4) займання твердих сумішей можливе через наявність у заряді свердловини радіального зазору. Ударна хвиля, рухаючись по ньому, випереджає фронт детонації і ущільнює ВР настільки, що це призводить до низькошвидкісної детонації, вигорання і навіть до відмов вибухів зарядів;

5) вигорання твердих та рідких сумішей може відбуватися також внаслідок флегматизації заряду водою чи буровим шламом, особливо під час заряджання свердловин „під стовп води” тиском до 6 атм внаслідок підняття з дна і внутрішньої поверхні свердловини бурового шлангу.

В подальших публікаціях автори планують визначити ймовірність небезпеки під час транспортування різних видів ВР.

1. *Безпека життєдіяльності*: Навч. посіб. / В. В. Березуцький, Л. А. Васюковець, Н. П. Вершиніна та ін. – Харків: Факт, 2007. – 384 с.

2. *Зайцев О.* Победить огонь. Украинская техника для борьбы с пожарами // *Металл. бюллетень. Украина.* – № 10(124). – 2007. – С. 77–99.

3. *Пожаро-взрывоопасность аммиачной селитры при хранении и транспортировке* / С. И. Трубкин, М. Н. Калганова, Л. С. Афанасьев // *Информационное письмо Всесоюзного научно-исследовательского института противопожарной обороны № 72-31924.* – Душанбе. – 1971. – 14 с.

4. *Гаврилов Н. И., Перепелицын А. И., Феодоритов М. И.* Производство аммиачной селитры для взрывчатых веществ // *Безопасность труда в промышленности.* – М., 2003. – № 1. – С. 33–35.

5. *Кривцов Н. В., Пашков А. П., Ковалевич С. В.* Исследование физико-химических свойств аммиачной селитры как взрывчатого вещества // Проблемы охорони праці. – К.: ННДПБОП. – 2007. – № 13. – С. 119–127.
6. *Дубнов Л. В., Бахаревич Н. С., Романов А. И.* Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1988. – 358 с.
7. *Андреев К. К.* К вопросу о переходе горения взрывчатых веществ во взрыв // Теория взрывчатых веществ. – М.: Оборонгиз. – 1963. – С. 534–539.
8. *Взрывное соперничество / А. Шведова* // Металл. бюллетень. Украина. – 2007. – № 8 (122). – С. 22–26.