

## ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ТРЕБОВАНИЙ К ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫМ ПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫМ ВВ

*Калякин С.А., к.т.н., доц., Лабинский К.Н., к.т.н., доц.  
Донецкий национальный технический университет  
Украина, г. Донецк, 83000, ул. Артема, д. 58  
[yglenit@gmail.com](mailto:yglenit@gmail.com)*

*Терентьева Е.В., инж., аспирант  
Макеевский научно-исследовательский институт*

*Современные ПВВ содержат в своем составе очень токсичные сенсibilизаторы детонации, что делает их экологически не безопасными. В статье рассмотрены основы создания экологически чистых ПВВ и обоснование технических требований к ним. Основным путем улучшения свойств уже существующих ПВВ является повышение герметичности патронов, а разработка новых составов должна исключать наличие в них токсичных для человека сенсibilизаторов и базироваться на использовании предохранительных эмульсионных ВВ.*

*Сучасні запобіжні вибухові речовини (ЗВР) містять у своєму складі дуже токсичні сенсibilізатори детонації, що робить їх екологічно небезпечними. У статті розглянуті основи створення екологічно чистих ЗВР та обґрунтування технічних вимог до них. Основним шляхом покращення властивостей вже існуючих ЗВР є підвищення герметичності патронів, а розробка нових складів повинна виключати наявність у них токсичних для людини сенсibilізаторів та базуватися на використанні запобіжних емульсійних ВР.*

*The modern preservative explosives contains toxic sensibilizers in its composition, and this explosives are environmentally dangerous. The basics of creation of environmentally clear explosives are considered in this article. The technical requirements of such explosives are grounded. The main way of improvement of properties of existing explosives is rising of hermeticity of explosives' cartridges. The developing of new compositions must to except toxic sensibilizers and to use preservative emulsion explosives.*

СЕНСIBILИЗАТОР, ТОКСИЧНОСТЬ, ПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫЕ ВВ, ЭМУЛЬСИОННЫЕ ВВ

SENSIBILIZATOR, TOXITY, PRESERVATIVE EXPLOSIVES, EMULSION EXPLOSIVES

**Вступление.** При взрывных работах в опасных по газу и взрывам угольной пыли условиях шахт допущены к применению специальные предохранительные взрывчатые вещества (ПВВ). При их применении в сложных горно-геологических условиях залегания пластов с высокой температурой пород (до 50<sup>0</sup>С) и плохо проветриваемыми забоями горных выработок имеет место токсическое действие на организм человека не только продуктов взрыва ВВ, но и их сильно токсичных ингредиентов состава. Так, содержащиеся в составе ПВВ нитроэфир (смесь нитро-

глицерина с динитратом диэтиленгликоля) и тротил, которые, согласно ГОСТ 12.1.005-88 и ГОСТ 12.1.007-76 относятся к I и II классу опасности по токсическому действию на человека, делают эти ВВ экологически не безопасными.

**Анализ последних исследований.** Современные типы ПВВ, допущенные к применению в угольных шахтах Украины, представлены тротилосодержащими аммонитами ПВВ III и IV класса и нитроэфирсодержащими угленитами V..VII классов. Эти ВВ экологически небезопасные и токсичные для человека, так как со-

держат вышеупомянутые сенсибилизаторы. Как только нитроглицерин начал применяться в промышленном производстве динамита и других ВВ, было отмечено, что рабочие, занятые на производстве, испытывали его токсическое действие: головные боли, потение, покраснение лица, артериальную гипотензию, сердцебиение и головокружение. Нитроглицерин попадает в организм человека через дыхательные пути и кожу. Рабочие, занятые на производстве нитроглицериновых ВВ и при их использовании, испытывали серьезное гипотензивное действие, среди них начали происходить случаи внезапной смерти. Сначала эти случаи никто не относил к профессиональной деятельности людей. Однако в 1952 году специальными исследованиями в США была установлена взаимосвязь между многочисленными случаями смерти рабочих, профессиональная деятельность которых была связана с нитроглицериновыми ВВ и хроническими отравлениями людей нитроэфирами. Оказалось, что длительное воздействие нитроглицерина на организм человека приводит к фатальному коллапсу. Тринитротолуол (тротил) также представляет собой вещество сильно токсичное и опасное для человека. Тротил поражает кровь, печень, почки и мозг человека, поглощается человеком при соприкосновении с кожей и при вдыхании его пыли. Длительное токсическое воздействие тротила на организм приводит к кумулятивному действию и отравлению человека продуктами метаболизма, возникающими при распаде тротила. Поэтому, ПВВ должны быть не токсичными для человека. Для этого необходимо разработать специальные экологически чистые ПВВ и технические требования к ним. Решение этих проблем является важным вопросом в охране труда рабочих и повышении безопасности взрывных работ в угольных шахтах.

**Целью работы** является разработка технических требований к экологически безопасным ПВВ и обоснование путей создания чистых (малотоксичных) ВВ для угольных шахт.

**Материалы и результаты исследования.** Анализ современного состояния техники безопасности при взрывных работах и перспектив развития ПВВ для угольных шахт [1] показал следующее. К особенностям труда шахтеров на глубоких горизонтах шахт следует отнести высокую температуру окружающих горных пород (более 50<sup>0</sup>С) и затруднительную вентиляцию горных выработок. При взрывных работах в этих условиях, как правило, применяют ПВВ IV..VI классов, которые содержат тротил и легко летучие нитроэфиры. В местах их применения шахтеры подвержены хроническому воздействию на их организм тротила и нитроэфиров. При повышении температуры летучесть жидких нитроэфиров резко возрастает. Так, упругость паров нитроглицерина при 20<sup>0</sup>С составляет 0,0015 мм.рт.ст., а при 60<sup>0</sup>С – 0,06 мм.рт.ст., то есть в 40 раз больше. Симптомами токсического воздействия паров являются головная боль, помрачнение сознания, снижение кровяного давления, тошнота, рвота. За последние 5..10 лет на угольных шахтах, имеющих крайне тяжелые условия труда, возросло количество горнорабочих, погибших в результате внезапной смерти. Число их смертей достигло 15% от общего числа погибших в угольных шахтах. По значимости этот фактор поражения горнорабочих занимает третье место после гибели людей на транспорте и подъеме и в результате взрывов взрывоопасной среды в горных выработках. В связи с этим, предложены два технических направления в решении данной проблемы. Они сформулированы в виде технических требований к новым экологически чистым ВВ и ПВВ, ранее допущенным к применению в угольных шахтах. Рассмотрим их.

Первое требование. Герметизация ПВВ в патронах. Из-за негерметичности бумажной оболочки патронов, содержащих нитроэфирсодержащие и тротилосодержащие ВВ, происходит испарение паров нитроэфиров из ПВВ и высыпание порошка аммонита, предотвратить которые можно только герметизацией оболочки патронов. Это направление за всю исто-

рию разработки и применения ПВВ уже несколько раз практически использовалось. В бывшем Советском Союзе были разработаны предохранительные патроны V..VI классов ПВП-1, СП-1 и П12ЦБ-2М. За рубежом в Чехии патроны ПВВ II класса – Оставита Ц помещались в полиэтиленовую оболочку и представляли собой монозаряд, а в России – эмульсионное ВВ помещали в сборные жесткие полиэтиленовые оболочки. Таким образом, существует техническое решение патронирования токсичных для человека ВВ в герметичные полиэтиленовые оболочки.

Проверка и обоснование параметров патронов ВВ в герметичных полиэтиленовых оболочках были проведены в МакНИИ. Их испытывали на соответствие техническим требованиям к патронированным ВВ V и VI классов с повышенной устойчивостью против выгорания [2]. Высокопредохранительные нитроэфиросодержащие ВВ – углениты 13П (V класс) и 10П (VI класс) патронировали в полиэтиленовые оболочки диаметром 37..38 мм, герметичность которых достигалась с помощью туго посаженной крышечки из полиэтилена (см. рис.1). Изготавливали эти ПВВ на химическом объединении имени Г.И. Петровского, единственном производителе угленитов 13П и 10П. На испытания в МакНИИ были представлены экспериментальные патроны, а также образцы от валовых партий угленитов 13П и 10П. Методы и методики испытаний ПВВ V и VI классов изложены в технических требованиях [2]. Испытания угленитов в полиэтиленовых оболочках проводили параллельно с патронами в бумажных оболочках, отобранных от валовых партий. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Результаты испытаний угленитов 13П и 10П в герметичных полиэтиленовых оболочках показали следующее. Патронирование угленитов 13П и 10П в такие оболочки технологических трудностей не вызывало, выделения нитроэфиров при хранении и транспортировании не наблюдалось. Взрыво-технические показатели уг-

ленитов значительно улучшились: скорость детонации 13П возросла на 15,5%, 10П – на 3,7% по сравнению с угленитами в бумажных оболочках, работоспособность увеличилась в среднем на 10..15%. Особенно необходимо отметить увеличение водоустойчивости патронов угленитов в полиэтиленовых оболочках. Их герметизация позволила добиться высокой детонационной способности после выдержки в воде при ее избыточном давлении 5..10 атм. Таким образом, герметизация патронов угленитов повысила их водоустойчивость, что позволило в дальнейшем использовать эти патроны при гидровзрывании – самом эффективном и безопасном способе взрывания ВВ в угольных шахтах. Однако необходимо отметить снижение их уровня предохранительных свойств в метано-воздушной смеси (МВС). Оказалось, что патроны угленита 13П в полиэтиленовых оболочках имеют уровень предохранительных свойств по газу примерно в два раза ниже, чем патроны в бумажных оболочках, уровень патронов угленита 10П ниже в 1,13 раза.

Решение возникшей проблемы снижения уровня предохранительных свойств по газу патронов угленитов в полиэтиленовых оболочках было найдено благодаря наблюдениям за свойствами ВВ при гидровзрывании. Под избыточным давлением воды (до 20 атм.) происходит нарушение герметичности полиэтиленовой оболочки в торце патрона, где находится крышечка, вода проникает внутрь и смачивает ВВ. Углениты 13П и 10П содержат в составе натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), которая желатинизируется водой и придает ВВ гелеобразное состояние типа густой, трудно текучей консистенции. Исследования показали, что гелеобразные системы, полученные из угленитов и воды, устойчиво детонируют в монозарядах из патронов в полиэтиленовых оболочках, если содержание воды в составах не превышает 12%. Патроны угленита 13П в полиэтиленовых оболочках, содержащие 8,5..11% воды, были испытаны в угловой



Рис. 1. Герметичный патрон угленита в полиэтиленовой оболочке

Таблица 1 – Технические показатели угленитов 13П и 10П

Технические показатели ПВВ	Угленит 13П		Угленит 10П	
	патрон в бумажной оболочке	патрон в полиэтиленовой оболочке	патрон в бумажной оболочке	патрон в полиэтиленовой оболочке
1	2	3	4	5
Плотность ВВ в патроне, г/см <sup>3</sup>	1,21	1,29	1,27	1,28
Скорость детонации, м/с	2327,0	2688,0	1999,0	2073,6
Предохранительные свойства по газу (частота воспламенений): канальная мортира без забойки, предельный заряд				
– прямое инициирование – 1,0 кг,	0/10	0/10	0/10	0/10
– обратное инициирование – 0,6 кг,	0/10	0/10	-	-
– обратное инициирование – 1,0 кг;	-	-	0/10	0/10
угловая мортира с отражательной стенкой на расстоянии 0,6 м				
– предельный заряд, кг,	0,1	-	0,4	-
– 50%-ный заряд, кг	0,3	0,3 (100% воспл.)	0,8	0,6
Полнота детонации заряда из 4 <sup>x</sup> патронов в металлической трубе d = 43 мм	полная	полная	полная	полная

1	2	3	4	5
Детонация патронов после выдержки в воде 60 мин, заряд 1,0 кг, избыточное давление P = 0,1 атм P = 0,5 атм P = 5,0 атм P = 20,0 атм	полная неполная - -	- полная полная неполная	полная неполная - -	- полная полная неполная
Работоспособность на 10 <sup>ти</sup> тонном баллистическом маятнике, мм (заряд 300 г)	142,9	157,8	119,5	137,0

мортире, расположенной в МВС. Испытания показали, что патрон массой 347 г не воспламенял МВС, а патрон угленита, не содержащего воду, воспламенял метан массой 200 г. Заряд угленита 13П из двух патронов в полиэтиленовых оболочках общей массой 685 г воспламенял метан с вероятностью в два раза меньшей, чем аналогичный заряд угленита 10П, не содержащего воду. Таким образом, оказалось, что заряды водонаполненного угленита 13П имеют уровень предохранительных свойств, аналогичный уровню ПВВ VI класса. В связи с этим, представляли интерес опыты по определению работоспособности выдержанных в воде патронов угленита, содержащего около 10% воды. Опыты проводили на 10-ти тонном баллистическом маятнике путем взрыва четко подобранных по массе патронов ВВ. Было установлено, что патроны угленита 13П (300 г) в бумажных оболочках дали отклонение маятника 142,9 мм, сухие патроны в полиэтиленовых оболочках – 154 мм, а мокрые с увлажненным угленитом 146 мм. Оказалось, что, несмотря на снижение работоспособности угленитов с водой в патронах с полиэтиленовой оболочкой по сравнению с сухими, все же их работоспособность выше, чем у патронов в бумажных оболочках на 2,2% и это при резком, более чем в 5 раз возрастании предельного заряда. Таким образом, путем патронирования угленитов 13П и 10П в полиэтиленовые оболочки удалось добиться их герметизации и повысить экологическую чистоту, снизив опасность отравления шахтеров нитроэфирами, одновременно решив задачи повышения ра-

ботоспособности этих ВВ и безопасности их применения во взрывоопасной среде.

Второе требование. Создание ПВВ без нитроэфиров и других токсичных sensibilizаторов. При внедрении герметизации патронов угленитов их производство станет дороже и цена на такие патроны увеличится. Поэтому кардинальное решение проблемы заключается в разработке экологически чистых ПВВ без содержания в их составе токсичных веществ. Дальнейшие исследования показывают принципиальную возможность создания таких ВВ для угольных шахт. В последние годы решение проблемы создания экологически чистых и безопасных ВВ сводится к разработке эмульсионных ПВВ (ЭВВ).

ЭВВ представляют собой дисперсные системы с поверхностью раздела между двумя несмешивающимися фазами: дисперсионной средой и дисперсной фазой. Для стабилизации и придания эмульсионным ВВ необходимой устойчивости в их состав вводят эмульгаторы. Таким образом, получается, что ЭВВ представляют собой довольно сложные многокомпонентные системы, требующие четкого выполнения техрегламента при их производстве. На сегодняшний день нет точного подхода в реализации тех или иных принципов построения эмульсионных предохранительных ВВ (ЭПВВ). С одной стороны, так получилось потому, что данные системы могут быть чрезвычайно сложными по составу, а с другой, потому, что в полной мере не удается реализовать известные принципы построения ПВВ в связи с их противоречивостью и возникшими трудностями при создании как самих

эмульсий, так и ЭПВВ на их основе. С учетом того, что экологически безопасные ПВВ нового поколения будут эмульсионные, рассмотрим наиболее существенные отличия в свойствах между ЭВВ и современными порошкообразными ПВВ. Во-первых, ЭВВ представляют собой высоковязкие системы на основе концентрированных растворов, состоящих из воды, солей-окислителей, горючих компонентов и сенсibilизатора. Эти высоковязкие плотные растворы не имеют естественной пористости, как у порошкообразных угленитов и аммонитов. При нагревании они приобретают текучесть, однако не смачивают угольный штыб, который находится в шпурах и может контактировать с ЭВВ. Вследствие наличия воды в ЭВВ, низкоплавкости и текучести их растворов, отсутствия у них естественной пористости и высокой термостабильности, эти ВВ обладают низкой горючестью и их смеси с угольным штыбом не горят. Поэтому данные ВВ обладают высокой устойчивостью против выгорания и, в отличие от обычных типов ПВВ, не требуют применения специальных добавок, снижающих поджигаемость (горючесть). Во-вторых, ЭВВ не содержат мощных сенсibilизаторов из бризантных ВВ (тротил, гексоген, нитроэфир). Их высоковязкие концентрированные растворы обладают крайне низкой детонационной способностью и восприимчивостью к детонации. Сенсibilизация этих ВВ осуществляется не за счет применения мощных чувствительных к детонации ВВ, а специальными технологическими приемами. Наиболее широко используемые приемы сенсibilизации ЭВВ заключаются в аэрировании их растворов с помощью специальных газогенерирующих добавок или принудительным созданием микропор с помощью полых стеклянных или полимерных микросфер. Таким образом, получается, что детонационная способность ЭВВ достигается оптимальным регулированием их плотности с помощью микропор, которые в детонационной волне являются центрами – «горячими» точки инициирования взрывной реакции. В-третьих, наличие воды в составе

ЭВВ при взрыве его заряда приводит к интенсивному парообразованию и снижению температуры продуктов взрыва, вследствие чего эти ВВ имеют сравнительно низкую температуру продуктов взрыва. Вместе с тем, пока не удалось достичь у этих ЭПВВ такого высокого уровня предохранительных свойств, как у нитроэфирсодержащих ПВВ V..VII классов.

Развитие научных принципов и положений теории ингибирования взрывоопасных смесей позволяет при разработке ЭПВВ решать следующие технические задачи.

Выбор соли-ингибитора основан на выполнении трех положений, отвечающих за эффективные условия ингибирования МВС при взрыве в ней заряда ПВВ. Первое положение требует, чтобы концентрация соли-ингибитора в продуктах детонации ПВВ –  $C_u$  была всегда не меньше, чем флегматизирующая МВС концентрация ингибитора –  $C_\phi$ :

$$C_u \geq C_\phi.$$

Второе положение требует снижения ударной нагрузки на соль-ингибитор при детонации ВВ до пределов, при которых кристалл не подвергается пластической деформации сдвига, а третье – необходимости учета его химической активности по отношению к радикалам, участвующим в реакции окисления метана.

Ввод соли-ингибитора в состав ПВВ. В настоящее время исследовано и опробовано три способа введения в состав ПВВ соли-ингибитора:

- непосредственный ввод соли в состав ПВВ, который давно вошел в практику производства этих ВВ и получил название «классический»;
- ввод в состав ПВВ так называемой пары ионообменных солей, например, нитрата натрия (калия) и хлористого аммония;
- окружение патрона ПВВ по боковой поверхности и с торцов предохранительной оболочкой из соли-ингибитора.

Сравнительная оценка этих способов показала, что с точки зрения элементарного состава зарядов таких ПВВ все три спо-

соба в какой-то степени идентичны. Однако ПВВ, изготовленные указанными способами, ингибируют МВС в разной степени эффективности как при взрывании их зарядов в канале mortarы без забойки, так и открытых зарядов в угловой mortarе с отражательной стенкой. Наибольшим эффектом ингибирования МВС при взрыве обладают ионообменные ПВВ, менее эффективны – классические ПВВ и их заряды в предохранительных оболочках. Влияние соли-ингибитора на детонационную способность ПВВ также различно. Исследования показали, что детонационная способность ПВВ (скорость детонации и критический диаметр) существенно изменяется при увеличении концентрации соли-ингибитора в их составе как у классического типа, так и у ионообменного. Для зарядов ПВВ в предохранительных оболочках детонационная способность не ухудшается только в том случае, если торцы патронов не покрыты оболочкой. Поэтому выбор одного из способов получения ПВВ представляет собой компромисс между необходимым уровнем предохранительных свойств ВВ, его детонационной способности и возможностью производства ПВВ с минимальными затратами. В любом случае, необходимо добиться приемлемого соответствия между сенсibiliзирующей способностью «горячих точек» во фронте детонационной волны и флегматизирующим действием конденсированной соли-ингибитора на развитие взрывной реакции при детонации.

#### Выбор способа сенсibiliзации ЭПВВ.

Из известных способов сенсibiliзации ЭВВ или низкоплавких систем наиболее изучены три. Это ввод в состав ВВ пористого тела, ввод микросфер и химическое газовое аэрирование пузырьками раствора. Самым эффективным способом является газовое аэрирование. Однако он недолговечный и достаточно сложный в технологическом исполнении. Вместе с тем, для низкоплавких эвтектик на основе аммиачной селитры и карбамида можно получить пористую систему с плотностью 1,0..1,15 г/см<sup>3</sup>, обладающую высокой детонационной способностью. При этом содержание

конденсированной соли-ингибитора в этих низкоплавких динамонах можно довести до 10%, а общее содержание с учетом растворимых солей до 25..30%. При таком содержании солей-ингибиторов в составе ПВВ резко улучшаются его предохранительные свойства, вплоть до уровня штатных нитроэфиросодержащих угленитов V и VI классов.

Эти положения формируют научный подход к решению проблемы создания для угольных шахт экологически чистых ПВВ. Он сводится к тому, что необходимо создать эмульсионное или любое другое ВВ, которое не содержало бы токсичных для человека веществ и имело бы необходимый уровень предохранительных свойств и детонационной способности, соответствующих техническим требованиям к ПВВ V и VI классов. С этой целью был сделан патентный поиск известных технических решений, используемых во многих странах мира при создании ЭВВ. Было установлено, что нитрат аммония (АН) и аминокислота – глицин (Г) при сокристаллизации образуют кристаллическое комплексное соединение, которое содержит два моля АН и один моль Г [5]. Это комплексное соединение (АНГ) имеет более высокие взрывчатые свойства, чем чистый АН или его смесь с дизельным топливом (ANFO). Формула нового комплексного соединения –  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , по весу содержит 68% АН и 32% Г, имеет сравнительно низкую температуру плавления (132 °С) и позволяет создавать взрывчатые композиции при смешении с АН и другими компонентами подобного типа. Легкоплавкость АНГ дает возможность получать низкоплавкие смеси этого соединения с другими нитратами щелочных или щелочноземельных металлов, которые могут быть дисперсной фазой в ЭВВ. В патенте [5] в качестве примера приведено ЭВВ подобного типа. Данное ЭВВ содержит АН – 66,7%,  $\text{LiNO}_3$  – 15,0%,  $\text{NaNO}_3$  – 5,0%, Г – 8,0%, минеральное масло – 1,4%, кристаллический воск – 1,2%, парафин – 1,2% и сорбитан моноолеат – 1,5%. Готовят ЭВВ при температуре около 100 °С, охлаждают

до 40..50 °С и смешивают со стеклянными микросферами размером 250 мкм. На 100 частей эмульсии берут 2,5 части микросфер, патронируют в патроны диаметром 32 мм. В этом диаметре ЭВВ легко детонируют при плотности 1,32 г/см<sup>3</sup> от капсуля-детонатора, содержащего 0,15 г азид свинца и 0,2 г тэна. Это указывает на очень высокие детонационные свойства предложенного ЭВВ и его восприимчивость к детонации. Наличие в составе этого ЭВВ солей лития и натрия дает возможность при вводе компонента, образующего с ними ионообменную пару, получать при взрыве ВВ соль-ингибитор. Это позволит создать ЭПВВ с высокими предохранительными свойствами.

**Выводы.** Сформулированы технические требования к экологически чистым и безопасным ПВВ для угольных шахт. Они сводятся к тому, что повышение экологической безопасности существующих ПВВ типа угленитов может быть достигнуто их герметизацией, то есть патронированием в полиэтиленовые оболочки. Кардинальное решение проблемы экологически чистых ВВ заключается в создании ПВВ без токсичных соединений в их составе. Для этого, в соответствии с техническими требованиями, необходимо обосновать выбор наиболее эффективных солей-ингибиторов МВС, их ввод в состав ЭВВ и способ его сенсбилизации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Калякин С.А. Современное состояние взрывных работ и перспективы развития предохранительных взрывчатых веществ: матер. научно-технич. конф. [«Взрывное дело в Украине. Современное состояние, проблемы, перспективы развития»], (Павлоград, 09-10 ноября 2006 г.)/ Калякин С.А., Грек В.А. - Павлоград: ПХЗ, 2006.
2. Технические требования к патронированным ВВ V и VI классов с повышенной устойчивостью против выгорания и методики их испытаний/ Макеевский научно исследовательский институт по безопасности работ в горной промышленности. - Макеевка - Донбасс: МакНИИ, 1984. - 91 с. (Нормативный документ Минуглепрома СССР).
3. Калякин С.А. Определение концентрации ингибитора, флегматизирующего метано-воздушную смесь: матер. 5-й международной научно-практич. конф. [«Становление современной науки - 2007»], (София 01-15 октября 2007 г.)/ Калякин С.А. - София: Бялград - БГ, 2007.- с. 59-66.
4. Калякин С.А. Выбор солей - ингибиторов для предохранительных взрывчатых веществ: Сборник Взрывное дело. Вып. № 97/54/ Калякин С.А. - М.: ЗАО «МВК по взрывному делу», 2007. с. 161-169.
5. Patent: 4746380 United States, C06B045/00. Explosive compound comprising ammonium nitrate and glycin/ Jonn Gopper, Vladimir Sjansky; Imperial Chemical Industries. N: 053690; Filed: May 26, 1987.