

ВЫБОР СОСТАВА И КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ОКИСЛИТЕЛЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ТИПА УКРАИНИТ

А.П.Стрилец НГА Украины, Днепрпетровск, Украина.

Перспективой совершенствования взрывчатых веществ является создание водоустойчивых эмульсионных взрывчатых веществ. Основная проблема при создании ЭВВ лежит в производстве стабильной эмульсионной композиции, а её стабильность зависит от состава окислителя, эмульгатора и температуры приготовления. В НГА Украины совместно с УГХТУ разработана эвтектическая смесь бинарного раствора окислителя позволяющая приготавливать эмульсионную композицию при невысоких температурах (65–80 °С). Применение такой смеси позволит сделать процесс приготовления и применения ЭВВ более безопасными и экологически чистым.

Рассматривая ассортимент ВВ, используемых в горнодобывающих отраслях Украины, мы видим, что он не так уж и велик, и в основном состоит из ВВ на основе тротила получаемого нитрованием толуола — продукта нефтепереработки. Такие ВВ обладают высокой чувствительностью к механическим воздействиям, токсичны и выделяют большое количество ядовитых газов, поэтому они представляют серьезную опасность для людей и окружающей среды, как при изготовлении, так и при использовании.

Основным компонентом для получения тротила является толуол который поставляется по импорту (Германия, Россия), что увеличивает стоимость получаемых ВВ.

При рассмотрении опыта применения ВВ в странах с развитой горнодобывающей промышленностью (США, Канада, Китай, Австралия и др.), можно увидеть тенденцию вытеснения тротилсодержащих ВВ эмульсионными

и гелеобразными водосодержащими, а также простейшими гранулированными ВВ не содержащими тротил (AN – Fo) которые более безопасные и экологически чистые. Объем потребления ВВ, не содержащих тротил, составляет в этих странах 85-95%.

Применение таких ВВ на горнодобывающих предприятиях Украины возможно, только лишь в некоторых случаях. Это обусловлено особенностями разрабатываемых массивов по взрываемости, степени обводненности, а также применяемого оборудования для бурения взрывных скважин. Породы, разрабатываемые карьерами Украины, более трудновзрываемые в сравнении с породами зарубежных горнодобывающих предприятий (США, Канады, Китая, Австралии и др.), более обводнены с проточными водами и большими трещинами, в то время как зарубежные карьеры в основном сухие.

Учитывая все эти факторы возникла необходимость создания новых ВВ которые, возможно, было бы применять в тяжелых горно-геологических и гидро-геологических условиях Украины а также стран ближнего и дальнего зарубежья.

Одним из перспективных направлений в развитии экологически безопасных взрывчатых веществ является создание эмульсионных ВВ. Они представляют собой, как правило, обратную эмульсию водного раствора окислителя в горючем компоненте, стабилизированную специально подобранными поверхностно-активными веществами – эмульгаторами.

Эмульсионные ВВ не содержат исходных материалов, классифицируемых как взрывчатые, и приобретают взрывные свойства на конечной стадии приготовления непосредственно перед зарядкой в скважины. Эти ЭВВ не чувствительны к трению, удару, открытому огню и другим механическим воздействиям, что облегчает перевозку этих ВВ и обращение с ними.

Анализируя состав рецептур горячельющихся, гелеобразных, водонаполненных и зарубежных эмульсионных ВВ (в том числе и российского

Поремита) можно отметить три основных компонента, это окислитель – около 80-90%, эмульгатор или загуститель и горючий компонент – около 10-20%.

Эмульсия эмульсионных ВВ состоит из двух компонентов, окислителя и эмульгатора. Поскольку ЭВВ приготавливают на обратной эмульсии, для придания им большей водоустойчивости, то дисперсной средой является эмульгатор, а дисперсной фазой окислитель. Наиболее распространенным окислителем является аммиачная селитра. Использование в качестве дисперсной фазы раствора аммиачной селитры связано с определенными технологическими трудностями. Так как 90%-ный раствор аммиачной селитры имеет температуру кристаллизации 160 °С. Приготовление обратной эмульсии и поддержание такой высокой температуры в производственных условиях карьеров технологически затруднено и не безопасно, а зачастую и невозможно.

Для снижения температуры кристаллизации раствора окислителя, а также температуры приготовления эмульсии, в качестве дисперсной среды применяют бинарный раствор окислителя.

В качестве бинарного раствора окислителя при приготовлении поремита используют бинарный раствор аммиачной и натриевой селитр в соотношении 64/13, что снижает температуру кристаллизации до 100 °С. Снижение температуры до такой величины не дает ощутимого снижения безопасности в приготовлении и использовании, а также экономии энергоресурсов. Наиболее ощутимое снижение температуры кристаллизации дает применение азотной кислоты, но это очень небезопасно, поскольку азотная кислота очень мощный окислитель.

Рассматривая множество компонентов которые, могли бы снизить температуру кристаллизации мы остановились на бинарной смеси аммиачной и кальциевой селитр.

На основании экспериментальных опытов была построена диаграмма состояния эвтектической системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Результаты экспериментальных опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Изменение температуры кристаллизации бинарного раствора аммиачной и кальциевой селитр в зависимости от ихнего соотношения.

Соотношение селитр		Т _{раств.} , °С	Т _{кр.} , °С
NH ₄ NO ₃ , %	Ca(NO ₃) ₂ , %		
100	0	165	160
90	10	130	120
80	20	125	108
70	30	120	87
60	40	95	71
50	50	85	52
40	60	86	60
30	70	90	95
20	80	90	68
10	90	90	71
0	100	90	76

На рисунке 1 приведен вертикальный срез по линии "10 % H₂O" трехкомпонентной трехмерной фазовой диаграммы NH₄NO₃ – Ca(NO₃)₂ – H₂O.

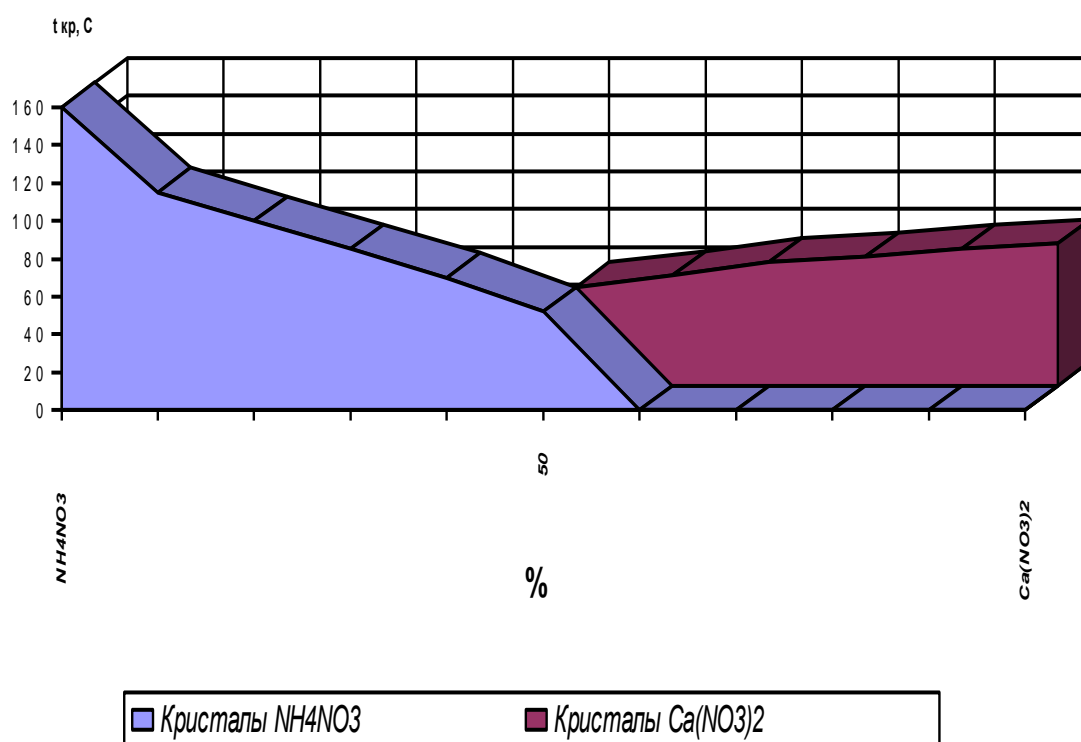


Рисунок 1 Диаграмма состояния трехкомпонентной трехмерной фазовой системы NH₄NO₃ – Ca(NO₃)₂ – H₂O.

Как видно из рисунка 1, при эвтектическом соотношении аммиачной и кальциевой селитр (50/50) температура кристаллизации составляет 52 °С, что дает возможность получать обратные эмульсии, сохраняющие подвижность в широком интервале температур. Кроме того, использование в качестве дисперсной фазы раствора эвтектической смеси аммиачной и кальциевой селитр позволяет значительно снизить затраты на производство и повысить безопасность приготовления раствора окислителя и самого эмульсионного ВВ.

Применение кальциевой селитры обусловлено не только снижением температуры кристаллизации. Кальциевая селитра производится на Украине, причем потенциальные возможности производства способны обеспечить выпуск кальциевой селитры в количестве, необходимом для полного обеспечения горнодобывающих предприятий Украины эмульсионными ВВ. Поскольку промежуточным продуктом в получении кальциевой селитры является её водный плав, то появляется еще одна возможность снизить себестоимость конечного продукта (ЭВВ) приготавливая раствор окислителя на этом продукте строго соблюдая процентные соотношения компонентов по сухому компоненту.

Кальциевая селитра используемая как компонент ВВ является значительным источником кислорода. Это позволяет не только снизить температуру кристаллизации но и увеличить кислородный баланс ЭВВ, что позволит вносить горючие добавки и иметь нулевой кислородный баланс. Варьирование соотношением аммиачной и кальциевой селитр позволяет получать эмульсионные композиции с различными технологическими параметрами.

Используя кальциевую селитру в составе ЭВВ, мы существенно повышаем его безопасность по сравнению с использованием натриевой селитры или других компонентов, понижающих температуру кристаллизации, поскольку нитраты щелочных металлов при нагревании образуют нитриты:



Нитриты щелочных металлов используемые в качестве сенсibilизаторов резко повышают чувствительность ЭВВ к механическим воздействиям (трение, удар).

Исследования эмульсионной композиции на основе бинарного раствора аммиачной и кальциевой селитр показали, что даже при длительном хранении (более 1 месяца) при температуре 50–80 °С нитриты в её составе не обнаружены. Также экспериментально установлено, что при длительном хранении эмульсионной композиции на основе аммиачной и кальциевой селитр рН находятся в пределах 6,8–7,2. В качестве сравнения была приготовлена эмульсионная композиция не содержащая кальциевой селитры, которая по истечении двух часов имела рН пределах 5,0–5,3.

Учитывая проведенные эксперименты, можно сделать выводы, что использование в качестве дисперсной среды эвтектического бинарного раствора аммиачной и кальциевой селитр позволяет получать стабильные, нечувствительные к механическим воздействиям, коррозионно-безопасные эмульсионные композиции.

Имея опыт проведенных экспериментов по приготовлению эмульсионной композиции, с возможностью изменять её кислородный баланс, мы имеем возможность получать ЭВВ разной мощности. Это можно достичь путем введения в состав эмульсионной композиции различных горючих добавок, сенсibilизаторов которые повышают теплоту взрыва, объем газов и скорость реакции ЭВВ. Возможность изменять взрывные характеристики ЭВВ позволяет создавать ЭВВ пригодное для любых типов пород независимо от крепости и обводненности. В условиях большой трещиноватости при наличии сильно проточной воды это ЭВВ можно размещать в скважины в предварительно опущенные рукава. Все остальные скважины, обводненные с незначительной фильтрацией воды или сухие, заряжаются без рукавов. Так как это ЭВВ водоустойчивое и при охлаждении до 30–40 °С увеличивает свою вязкость и тем самым не происходит его миграция по трещинам.

Приготовление эмульсионных взрывчатых веществ непосредственно перед зарядкой в скважины позволяет исключить перевозки ВВ по дорогам, что уменьшает их стоимость.

Из сказанного следует, что развитие эмульсионных взрывчатых веществ на Украине имеет большую перспективу. Это было подтверждено предварительными испытаниями ЭВВ украинит на гранитных карьерах Запорожской области обслуживаемых ГП "Запорожвзрывпром", а также на рудном карьере Ингулецкого горнообогатительного комбината Днепропетровской области. На рисунках 2 показаны результаты предварительных испытаний проведенных на рудном карьере Ингулецкого горнообогатительного комбината.



Рисунок 2 Массовый взрыв украинита ПМ, и его результаты.