

УДК 661. 52: 662. 2

И.Л. Коваленко

ХИМИЧЕСКАЯ ГАЗОГЕНЕРАЦИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ ЭНЕРГОКОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

В работе рассмотрены особенности сенсibilизации бестротиловых эмульсионных энергоконденсированных систем, которые используются для разрушения горных пород в подземных условиях. Сенсibilизация реализуется за счет наполнения эмульсии микропузырьками кислорода при введении газогенерирующей добавки на основе растворов пероксида водорода. Исследовано влияние природы регулятора кислотности на степень и скорость газонаполнения эмульсии. Показано, что использование натрий гидроксида в составе дисперсной фазы приводит к образованию в эмульсии газовых включений размером 300–500 мкм, что снижает стабильность и чувствительность системы. Установлено, что совместное использование натрий гидроксида (0,7–1,5 мас.%, в составе дисперсной фазы) и натрий тетрабората (0,3–0,5 мас.%, в составе дисперсионной среды) обеспечивает получение энергоконденсированных систем со средним диаметром газовых включений 50–100 мкм. Суммарная скорость газогенерации – 25–30 мас.% за 30 мин. Процесс газогенерации может быть описан уравнением реакции 1-го порядка и характеризуется константой скорости $k=1,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Ключевые слова: эмульсия, газонаполнение, пероксид водорода, регулятор кислотности, натрий тетраборат.

Введение

Мировой тенденцией развития энергоконденсированных систем (ЭКС), используемых для разрушения горных пород, является отказ от тротила и переход на более безопасные эмульсионные системы на основе невзрывчатых материалов. Подобные системы представляют собой обратные эмульсии водных растворов нитратов аммония, натрия или кальция в углеводородной среде. Они малочувствительны к внешним воздействиям (трение, удар, прострел пули и т.д.), и способны детонировать только при введении в них сенсibilизаторов. Наибольшее распространение получили эмульсионные системы, химически сенсibilизированные газогенерирующего добавками (ГГД), при введении которых эмульсия насыщается газовыми пузырьками («горячими точками»), что приводит к повышению чувствительности и снижению критического диаметра детонации эмульсионных взрывчатых веществ (ЭВВ) [1].

Традиционным способом газонаполнения малочувствительных эмульсионных ЭКС является, сенсibilизация водными растворами нитрата натрия (NaNO_3) [1], для реализации которой рН эмульсии должно быть в пределах 1,5–3,5, что достигается введением в состав дисперсной фазы минеральных или органических кислот. Это приводит к увеличению агрессивности эмульсии, и чувствительности к химически активным пиритсодержащим породам, взаимодействие с которыми может инициировать самопроизвольный взрыв [2]. Кроме того, нитритная сенсibilизация сопровождается выделением токсичных оксидов азота, что недопустимо при использовании ЭКС в подземных условиях с затрудненной вентиляцией.

Этих недостатков лишена пероксидная сенсibilизация [3,4], при которой газонаполнение эмульсии с рН=7,8–8,2 на основе нитратов аммония и кальция реализуется за счет введения 0,8–1,0 мас.% растворов пероксида водорода. При этом за счет разложения пероксида водорода в объеме эмульсии образуются микропузырьки кислорода. Необходимое значение рН обеспечивается введением в эмульсию кальций оксида (до 0,9 мас.%).

Пероксидная сенсibilизация успешно реализована при создании эмульсионного ВВ Украинит-ПП-2Б [5]. Уменьшение плотности эмульсии после введения составляет 8,5–10,5 мас.% за 30 мин [3], что существенно выше критических значений (3–4 мас.%), но значительно ниже оптимальных (25–30 мас.%). Такая скорость газогенерации достаточна для сенсibilизации ЭКС на открытых горных работах, где срок пребывания заряда в скважине составляет от нескольких часов до 2–3 суток. Однако

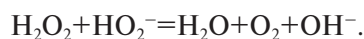
технология подземных взрывных работ предполагает время пребывания зарядов эмульсионных систем в шпурах в среднем 15–30 мин. Таким образом, для применения в подземных условиях газогенерация должна обеспечивать быстрое снижение плотности эмульсионных ЭКС на 25–30 мас.% при сохранении достигнутых показателей в течении 4–5 ч.

Исходя из этого, целью работы являлось повышение скорости пероксидной газогенерации эмульсионных ЭКС с целью получения высокоэффективных эмульсионных материалов для подземных горных разработок.

Постановка задачи и методика эксперимента

Известная реакция разложения перекиси водорода на кислород и воду длительное время интерпретировалась как самодеструкция. Действительно, как показывают термодинамические расчеты [6], изменение стандартной свободной энергии этого процесса составляет $\Delta G_{298}^0 = -116,7$ кДж/моль, константа равновесия $K^0 = 5,2 \cdot 10^{18}$, что указывает на необратимый характер процесса. Однако на практике этот процесс происходит лишь под действием какого-либо вещества (катализатора) или электромагнитного излучения. Основными факторами, влияющими на скорость разложения растворов пероксида водорода, являются концентрация H_2O_2 , температура, рН и наличие примесей [6].

Пероксид водорода представляет собой слабую кислоту с константой диссоциации при стандартных условиях $K_{\text{дис}} = 2,24 \cdot 10^{-12}$ и максимальной устойчивостью к разложению в интервале рН=4,0±0,5 [6]. С увеличением рН скорость разложения H_2O_2 возрастает. При этом особая каталитическая роль отводится иону пергидроксила, образуемому при диссоциации H_2O_2 [6]:



Исходя из этого, были проведены исследования степени газонаполнения эмульсии состава, мас. %: NH_4NO_3 47,0–48,3; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 29,6–33,0; H_2O 12,0–15,0; топливная фаза 8,0–9,0 при введении различных регуляторов кислотности. Газогенерация проводилась при температурах 20–25°C введением в эмульсию 1,0 мас.% газогенерирующей добавки (стабилизированного водного раствора пероксида водорода с концентрацией 12 мас.% и рН=4,0–4,5).

Изменение плотности эмульсии в процессе газогенерации (степень газонаполнения) определяли по изменению объема эмульсии. Эмульсию непосредственно после введения газогенерирующей добавки наливали в мерный

цилиндр и отмечали изменение объема системы во времени.

Значение водородного показателя (рН) эмульсии определяли по 10%-ному водно-спиртовому (1:1) раствору эмульсии с помощью рН-метра ЕВ-74.

Результаты и их обсуждение

Как показано выше, использование в качестве регулятора рН кальций оксида в количестве 0,9 мас.% не обеспечивает требуемой скорости газонаполнения эмульсии. Повышение скорости газогенерации за счет увеличения количества кальций оксида ограничено его растворимостью в водных средах. Кроме того кальций оксид содержит много нерастворимых в воде соединений. Так, оксид кальция марки «ч» (ГОСТ 8677-76) содержит до 2,5 мас.% нерастворимых примесей, а технический продукт «известь негашеная 1 сорта» (ДСТУ БВ.27-90-99) – до 10 мас.%. Эти примеси образуют осадки, которые затрудняют работу технологического оборудования по изготовлению, транспортировке и заряданию эмульсионных систем. Кроме того, они снижают физическую стабильность эмульсии, способствуя кристаллизации пересыщенного раствора нитратов кальция и аммония (содержание воды 12–15 мас.%), который является дисперсной фазой эмульсии.

В качестве регуляторов рН эмульсионной системы были использованы гидроксиды натрия и бария, карбонат и фосфаты натрия, карбамид. Приведенные соединения вводились в эмульсию двумя способами – в состав дисперсной фазы и в виде насыщенных растворов непосредственно в эмульсию перед введением газогенерирующей добавки. Поскольку дисперсная фаза эмульсии содержит кальций нитрат, карбонаты и фосфаты вводились только непосредственно в эмульсию. В табл. 1 приведены результаты экспериментов.

Как видно из данных табл. 1 большинство использованных добавок не обеспечивают необходимой степени газонасыщения, а в случае натрий карбоната газообразование реализовано за счет выделения углекислого газа при контакте с ГГД (рН 4,0–4,5). Увеличение концентрации большинства приведенных добавок ограни-

чено их растворимостью. Использование же карбамида в количествах более 1,5–3,5 мас.% приводит к резкому снижению детонационных характеристик энергоконденсированных систем [1].

Как и ожидалось, введение в дисперсную фазу эмульсии 0,5–1,0 мас.% щелочей, в частности натрий гидроксида, позволяет существенно повысить рН системы, что обеспечивает требуемую степень газогенерации. Однако снижение плотности эмульсии происходит за счет образования газовых включений размером 300–500 мкм (рис. 1).

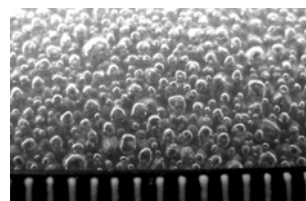


Рис. 1. Характер пероксидной газогенерации эмульсии, содержащей NaOH (цена деления 1 мм)

Такой характер газонаполнения эмульсии не обеспечивает надежную сенсбилизацию энергоконденсированной системы, которая реализуется при создании в системе множества мелких газовых включений. Кроме того, полученные системы отличались недостаточным «сроком жизни» – через 2,0–2,5 ч наблюдалось повышение плотности газогенерированной эмульсии за счет схлопывания крупных газовых включений.

Проблему насыщения эмульсии мелкими газовыми пузырьками (50–100 мкм) удалось решить за счет дополнительного введения в систему натрий тетрабората (буры). При этом натрий гидроксид вводили в состав дисперсной фазы, а буру в дисперсионную среду. Как видно из табл. 2 и рис. 2, одновременное использование натрий гидроксида (0,7–1,5 мас.%) и натрий тетрабората (0,3–0,5 мас.%) обеспечивает необходимую скорость газогенерации и дисперсность газовых включений. При этом характер газонаполнения обеспечивает сохранение достигнутых параметров плотности на протяжении 5 ч.

Таблица 1

Степень газонаполнения (СГ) эмульсии с различными добавками через 30 мин после введения газогенерирующей добавки

№	Введение в дисперсную фазу,	СГ, %	№	Введение в эмульсию насыщенного раствора	СГ, %
1	0,9 мас.% CaO	8,7	6	0,5 мас.% NaOH	17,1
2	0,5 мас.% Ba(OH) ₂	6,9	7	1 мас.% Na ₂ CO ₃	1,1
3	0,5 мас.% NaOH	15,4	8	1 мас.% Na ₃ PO ₄	4,5
4	1,0 мас.% NaOH	23,0	9	2 мас.% Na ₄ P ₂ O ₇	7,2
5	0,5 мас.% карбамид	7,6	10	0,5 мас.% карбамид	8,0

Составы эмульсий и степень их газонаполнения, при введении 1,0 мас.% газогенерирующей добавки (12,0% водный раствор пероксида водорода)

Состав и параметры эмульсий	№ состава				
	1	2	3	4	5
Аммоний нитрат, мас.%	46,10	46,55	47,20	47,25	47,20
Кальций нитрат, мас.%	32,00	31,00	30,00	29,00	28,00
Топливная фаза, мас.%	8,70	8,50	8,30	8,10	8,00
Натрий гидроксид, мас.%	0,70	0,90	1,10	1,30	1,50
Натрий тетраборат, мас.%	0,50	0,45	0,40	0,35	0,30
Вода, мас.%	12,00	12,50	13,00	14,00	15,00
pH эмульсии	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5
Степень газонаполнения (снижение плотности эмульсии) через 30 мин после введения газогенерирующей добавки, мас.%	25,0	28,0	30,0	31,0	31,0

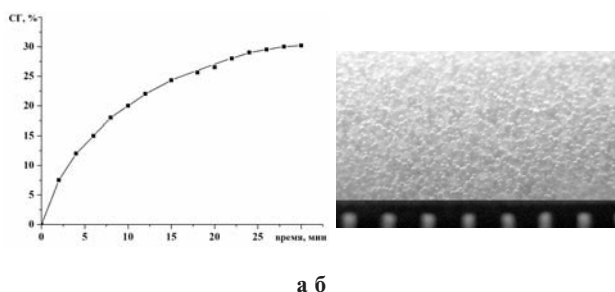


Рис. 2. Динамика пероксидной газогенерации (а) и характер газонасыщения (б) (цена деления 1 мм) эмульсии, содержащей гидроксид и тетраборат натрия

Исследование кинетики газогенерации показало, что процесс может быть описан уравнением реакции 1-го порядка и характеризуется константой скорости $k=1,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Сравнительные испытания (ЧАО «Промвзрыв», г. Запорожье) полученных энергоконденсированных систем показали, что они характеризуются высокой чувствительностью (критический диаметр детонации открытого заряда 35–40 мм) и детонационными параметрами: скорость детонации в стальной оболочке 4600–5300 м/с, работоспособность по отношению к штатному тротилсодержащему ВВ Аммонит № 6ЖВ – 1,05.

Выводы

Одновременное использование как регуляторов кислотности эмульсионных энергоконденсированных систем натрия гидроксида (0,7–1,5 мас.%, в составе дисперсной фазы) и натрия тетрабората (0,3–0,5 мас.%, в составе дисперсионной среды) позволяет обеспечить стабильное газонаполнение эмульсии при сенсбилизации растворами пероксида водорода. Плотность эмульсионной системы снижается через 20–30 мин после введения газогенерирующей добавки на 25–30 мас.% за счет газонаполнения пузырьками кислорода со средним размером 50–

100 мкм, что позволило получить высокоэффективные энергоконденсированные системы для подземных горных разработок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колганов Е.В., Соснин В.А. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества. – Книга 1. Составы и свойства. – Дзержинск: ГосНИИ «Кристалл», 2009. – 592 с.
2. Коваленко И.Л., Куприн В.П. Взаимодействие эмульсионных взрывчатых веществ и их компонентов с сульфидными минералами // Взрывное дело. – 2010. – № 103/60. – С.154-170.
3. Розробка і впровадження емульсійних вибухових речовин на кар'єрах України / Ред. В.П. Куприна, І.Л. Коваленка. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2012. – 243 с.
4. Kovalenko I., Kuprin A. Emulsive Explosive Sensitized by Inorganic Peroxides // New trends in research of energetic materials: Proc. of the 9th sem. – Pardubice (the Czech Republic). – 2006. – P.652-657.
5. Пат. 41672 Україна, МПК С06В31/00. Емульсійна вибухова речовина Україніт-ПП-2Б // Купрін О.В., Іщенко М.І., Савченко М.В., Купрін В.П. (Україна). – № 20090994. – Заявл. 30.03.2009. Опубл. 25.05.2009. – Бюл. № 10. – 7 с.
6. Hydrogen peroxide / by Walter C. Schumb, Charles N. Satterfield, Ralph L. Wentworth. – New York: Reinhold Pub. Corp., 1955 – 759 p.

Поступила в редакцию 1.07.2014

GAS CHEMICAL GENERATION OF ENERGY CONDENSED EMULSION SYSTEMS

I.L. Kovalenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The paper discusses the features of sensitization of non-TNT energy condensed emulsion systems that are used to break rocks in underground conditions. Sensitization is realized by filling emulsion with oxygen microbubbles when administered gas generating additive based on hydrogen peroxide solutions. The influence of the nature of

acidity regulator on the degree and rate of the emulsion gas filling has been investigated. It is shown that the use of sodium hydroxide in the composition of the dispersed phase leads to the formation of gas inclusions with size of 300–500 microns in the emulsion that reduces the stability and sensitivity of system. It is established that the combined use of sodium hydroxide (0.7–1.5% (weight) in the dispersed phase) and sodium tetraborate (0.3–0.5% (weight) in the dispersion medium) provides obtaining the energy condensed systems with an average diameter of gas inclusions of 50–100 microns. The total rate of gas generation is 25–30% (weight) for 30 min. The gas generation process can be described by the kinetic equation of the first order and is characterized by the rate constant $k=1.2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Keywords: emulsion; gas generating; hydrogen peroxide; acidity regulator; sodium tetraborate.

REFERENCES

1. Kolganov E.V., Sosnin V.A., *Emulsionnye promyshlennye vzryvchatye veshchestva* [Industrial emulsion explosives]. GosNII Kristall, Dzerzhinsk, 2009. Vol. 1. 592 p. (in Russian).
2. Kovalenko I.L., Kuprin V.P. Vzaimodeystvie emulsionnykh vzryvchatykh veshchestv i ikh komponentov s sulfidnymi mineralami [Interaction of emulsion explosives and their components with sulfide minerals]. *Vzryvnoe delo*, 2010, no. 103/60, pp. 154–170. (in Russian).
3. Kuprin V.P., Kovalenko I.L., *Rozrobka i vprovadzhennya emulsiynykh vybukhovykh rehovyn na kar'ierakh Ukrainy* [Development and implementation of emulsion explosives in quarries of Ukraine]. Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, 2012. 243 p. (in Ukrainian).
4. Kovalenko I., Kuprin A., Emulsive explosive sensitized by inorganic peroxides. *Proc. of the 9th sem. New trends in research of energetic materials*. Czech Republic, Pardubice, 2006, pp. 652–657.
5. Kuprin O.V., Ishchenko M.I., Savchenko M.V., Kuprin V.P., *Emulsiyna vybukhova rehovyna Ukrainit-PP-2B* [Industrial emulsion explosive Ukrainit-PP-2B]. Patent UA, no. 41672, 2009. (in Ukrainian).
6. Schumb W.C., Satterfield C.N., Wentworth R.L., *Hydrogen peroxide*. Reinhold Pub. Corp, New York, 1955. 759 p.