

И.Л. Коваленко

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРИТА С ЭМУЛЬСИОННЫМИ ЭНЕРГОКОНДЕНСИРОВАННЫМИ СИСТЕМАМИ. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ОКИСЛИТЕЛЯ И СЕНСИБИЛИЗАТОРА

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

В работе рассмотрено взаимодействие аммоний нитрата и бинарных систем аммоний нитрат/натрий нитрат, аммоний нитрат/кальций нитрат с порошком природного пирита. Показано, что присутствие нитратов кальция и натрия при термическом разложении увлажненных систем уменьшает общее тепловыделение в 1,5–2,2 раза, а скорость подъема дифференциальной температуры – в 4,0–6,5 раз, при этом температура начала экзотермического разложения системы снижается на 30 градусов. Показано влияние рН и химической природы сенсibilизации эмульсионных энергоконденсированных систем на интенсивность реакции с пиритом. Установлено, что наименьшей чувствительностью к пириту обладают эмульсии с рН=7,8–8,4, сенсibilизированные растворами пероксида водорода. Сделан вывод, что определяющим фактором получения эмульсионных энергоконденсированных систем, для безопасного применения в сульфидсодержащих породах, является химическая природа сенсibilизатора эмульсии.

Ключевые слова: эмульсия, пирит, аммоний нитрат, разложение, сенсibilизация, пероксид водорода.

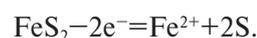
Введение

Энергоконденсированные системы (ЭКС) на основе аммиачной селитры, которые не содержат взрывчатых компонентов, широко используются в горнодобывающей промышленности при добыче полезных ископаемых. Однако, обладая повышенной безопасностью в изготовлении и обращении, такие системы слабо защищены от агрессивного воздействия химически активных пород.

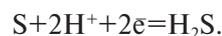
Известны случаи несанкционированных взрывов скважинных зарядов, обусловленных самопроизвольным экзотермическим разложением ЭКС при контакте с сульфидсодержащими минералами. Основной причиной является взаимодействие аммиачной селитры (аммоний нитрата) как основного компонента ЭКС с включениями пирита (FeS_2) [1], который сопровождается практически все сульфидные породы [2].

Предыдущие исследования [1] показали, что введение 1% порошка пирита в минерализованную воду (0,1% NaCl) снижает ее рН с 7,2 до 2,0. При этом стандартный электродный потенциал пирита приобретает значение $E=0,21$ В (относительно нормального водородного электрода). Как следует из диаграммы Пурбе для пирита и пирротина [3] поверхность сульфидных минералов при указанных значениях E и рН

частично покрыта серой, образующейся по реакциям:



Однако полной пассивации поверхности пирита серой в кислых растворах не происходит из-за обратимых процессов ее восстановления:

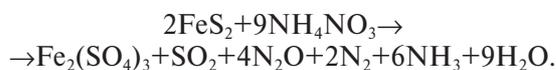


Практически полная пассивация сульфидов железа происходит лишь в нейтральных и слабощелочных средах, когда их поверхность покрыта не только серой, но и оксидами железа(III) [4].

При контакте энергоконденсированных систем на основе аммиачной селитры с кислыми водами сульфидсодержащих пород неизбежно образуется азотная кислота, которая реагирует с пиритом с выделением 6320 кДж тепла на 1 кг пирита:



Последнее не только приводит к самопроизвольному повышению температуры в скважине, но и инициирует реакцию непосредственного взаимодействия аммиачной селитры с пиритом [5]:



Эти процессы сопровождаются интенсивным выделением тепла, что обеспечивает самоускоряющийся циклический процесс терморазложения аммиачной селитры, который в условиях затрудненного теплоотвода может привести к тепловому взрыву.

Агрессивному воздействию пирита подвержены не только ЭКС на основе гранулированной аммиачной селитры, но и системы, которые представляют собой обратные эмульсии высококонцентрированных растворов аммоний нитрата или бинарных систем аммоний нитрат/натрий нитрат, аммоний нитрат/кальций нитрат в углеводородном компоненте. Подобные системы малочувствительны к внешним воздействиям (трение, удар, прострел пули и т.д.), и способны детонировать только при введении сенсibilизаторов – полых микросфер или газогенерирующих добавок, эффективность действия которых зависит от кислотности эмульсии.

Исходя из этого, несомненно, актуальным является вопрос повышения устойчивости эмульсионных энергоконденсированных систем к агрессивному действию пиритсодержащих пород.

Целью настоящей работы было исследование влияния химической природы окислителя сенсibilизатора эмульсионных энергоконденсированных систем и характер их взаимодействия с пиритом.

Методика эксперимента

Термический анализ осуществляли с помощью установки для дифференциально-термического анализа TERMOSKAN-2 (НПП «Аналитприбор», г. Санкт-Петербург): скорости развертки 20 град/мин, открытая кварцевая кювета диаметром 2,5 мм, масса навески 50 мг.

В исследуемые системы вводили 5 мас.% измельченного на воздухе природного пирита дисперсностью 44–74 мкм. Поскольку пирит склонен к окислению в воздушной среде поверхность порошка пирита активировалась по следующей методике. Порошок пирита промывали дистиллированной водой до нейтральных значений pH и прокачивали в течение 1 ч вакуумном сушильном шкафу при температуре 200–210°C.

Степень воздействия пирита на термолитиз исследуемых систем оценивали по температуре

начала интенсивного экзотермического разложения (t_n), скорости развития дифференциальной температуры (v_t), характеристической температуре экзотермического пика ($t_{\text{пика}}$) и его интенсивности ($h_{\text{пика}}$). Интенсивность экзотермического пика ($h_{\text{пика}}$) определялась как разность дифференциальных температур вершины пика и температуры базовой линии, соответствующей t_n . По площади экзотермического пика на термограммах определяли относительный коэффициент тепловыделения системы (K), который рассчитывался как отношение площади экзотермического пика смеси аммиачной селитры с пиритом, к площади пика аммоний нитрата

Газовый анализ осуществляли с помощью газоанализатора-сигнализатора Дозор-СМ (НПО «Орион», г. Харьков).

Результаты и их обсуждение

Для оценки влияния качественного состава окислителя ЭКС на чувствительность к воздействию пирита было исследовано термическое поведение следующих образцов: аммоний нитрат; аммоний нитрат (80 мас.%) / натрий нитрат (20 мас.); аммоний нитрат (80 мас.%) / натрий нитрат (20 мас.). Все соли – безводные, квалификации «ч». К сухим и увлажненным (0,5 мас.% H₂O сверх 100%) образцам добавляли 5 мас.% (сверх 100%) пирита (рис. 1). Результаты приведены на рис. 1 и табл. 1.

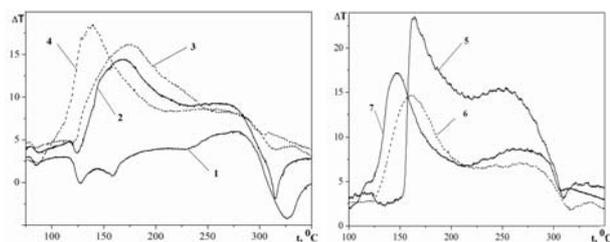


Рис. 1. Термограммы разложения систем: 1 – Аммоний нитрат (АН); 2 – АН/пирит; 3 – АН/натрий нитрат/пирит; 4 – АН/кальций нитрат/пирит; 5 – АН/Н₂О/пирит; 6 – АН/натрий нитрат/ Н₂О/пирит; 7 – АН/кальций нитрат/ Н₂О/пирит

Как видно из результатов анализа (рис. 1, табл. 1) аммоний нитрат активно реагирует с пиритом. При этом увлажнение системы приводит к существенной интенсификации процесса – температура начала экзотермической реакции снижается на 77 градусов, а скорость тепловыделения увеличивается на порядок.

Введение в неувлажненную систему нитратов натрия и кальция приводит к увеличению тепловыделения и еще более раннему разложению образцов. Подобное можно объяснить большей окислительной способностью нитратов кальция и натрия. Как показывают расчеты, по содержанию избыточного кислорода, которое

Параметры термической деструкции образцов в присутствии пирита

Система	$t_n, ^\circ\text{C}$	$v_t, \text{град}/(\text{мин})$	$t_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	$h_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	К
Аммоний нитрат (АН)	230	0,99	276	2,1	1,0
АН/пирит	133	4,74	168	8,3	8,3
АН/натрий нитрат/пирит	123	4,04	175	9,9	10,8
АН/кальций нитрат/пирит	107	7,93	138	12,3	9,96
АН/ H_2O /пирит	153	39,40	163	19,7	18,2
АН/натрий нитрат/ H_2O /пирит	123	6,31	162	12,1	11,5
АН/кальций нитрат/ H_2O /пирит	123	10,00	147	12,0	8,0

Таблица 2

Количество газов, выделяющихся при контакте эмульсионных ЭКС с пиритом

ЭКС	Качественный состав окислителя	Тип сенсibilизации	рН эмульсии	Количество газов, мг/кг ЭКС		
				NO	NO ₂	H ₂ S
Фортис	NH ₄ NO ₃	нитритная	2,0-3,0	107,95	49,34	94,41
Тован	NH ₄ NO ₃ /NaNO ₃	микросферы	4,0-5,0	17,48	21,96	13,95
Украинит-ПП-2Б	NH ₄ NO ₃ /Ca(NO ₃) ₂	пероксидная	7,8-8,4	1,09	0	3,32

определяется т.н. кислородным балансом (КБ) [6], нитраты кальция (КБ=48,8%) и натрия (КБ=47,0%) значительно превосходят нитрат аммония (КБ=20,0%).

Несколько иная картина наблюдается при термическом разложении увлажненных систем. Присутствие нитратов кальция и натрия снижают общее тепловыделение в 1,5–2,2 раза, скорость подъема дифференциальной температуры – в 4,0–6,5 раз. Однако начало экзотермического разложения снижено относительно системы с аммоний нитратом на 30 градусов.

Таким образом, с пиритом активно взаимодействуют системы как на основе монорастворов аммиачной селитры, так и на основе бинарных растворов нитратов.

Существенными факторами влияющим на интенсивность взаимодействия пирита с эмульсионными ЭКС являются температура и рН, которые определяются характером химической сенсibilизации эмульсии.

В настоящее время, существуют три основных типа аэрационной сенсibilизации эмульсионных ЭКС [7] – введение полых микросфер (стеклянных или полимерных), нитритная и пероксидная сенсibilизации.

Нитритная сенсibilизация является одной из наиболее распространенных способов повышения чувствительности эмульсионных систем, и предполагает введение газогенерирующих добавок на основе водных растворов натрия нитрита, что требует снижения рН эмульсии до 2,0–2,5. При более высоких значениях рН скорость газогенерации натрия нитрита резко падает.

Введение полых микросфер не предъявляет дополнительных требований к эмульсии.

Кислотность таких эмульсий обычно находится в пределах 4,0–5,0 и обусловлена гидролизом аммоний нитрата.

При сенсibilизации водными растворами пероксида водорода, в эмульсию вводят регуляторы кислотности, которые обеспечивают значение рН на уровне 7,8–8,4.

Было исследовано взаимодействие пирита с эмульсионными ЭКС при различной природе сенсibilизации. В качестве объектов были выбраны эмульсионные основы следующих марок промышленных взрывчатых веществ, применяемых для открытых горных разработок: Фортис (Orica, США, Австралия), Тован (ETI, Канада) и Украинит-ПП-2Б (Украина). В табл. 2 приведены основные параметры выбранных объектов и количество газов образующиеся при введении в эмульсионные системы 5 мас.% пирита.

Из данных табл. 2 видно, что в случае пероксидной сенсibilизации взаимодействие ЭКС с пиритом минимально.

Как показано в [7] при сенсibilизации эмульсии растворами пероксида водорода около 30% пероксида остается в неразложившемся состоянии. Очевидно, при контакте со слабощелочной эмульсией Украинита-ПП-2Б происходит пассивация поверхности пирита за счет окисления пероксидом водорода и образованием на поверхности труднорастворимых гидроксосульфатов феррума(III). Низкая чувствительность Украинита-ПП-2Б к пириту подтверждается результатами термического анализа (рис. 2).

Выводы

Использование в составе окислителя эмульсионных энергоконденсированных систем нитратов натрия и кальция не способствует сниже-

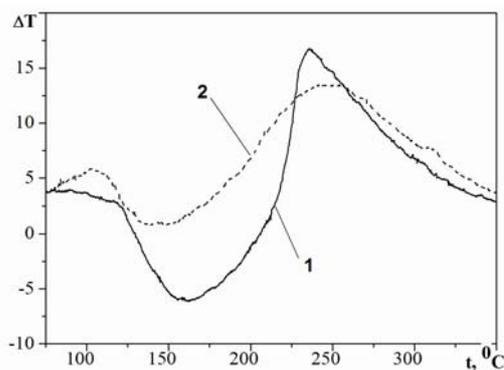


Рис. 2. Термограммы разложения систем:
1 – Украинит-ПП-2Б; 2 – Украинит-ПП-2Б/пирит

нию чувствительности систем к агрессивному воздействию пирита. Определяющим фактором получения эмульсионных ЭКС, для безопасного применения в сульфидсодержащих породах, является химическая природа сенсibilизации эмульсии. Эмульсионные системы с рН 7,8–8,4 сенсibilизированные растворами пероксида водорода являются наиболее инертными по отношению к пириту.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко И.Л., Куприн В.П. Взаимодействие эмульсионных взрывчатых веществ и их компонентов с сульфидными минералами // Взрывное дело. – 2010. – № 103/60. – С.154-170.
2. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов, – М.: Мир, 1981. – 575 с.
3. Электрохимия сульфидных минералов. Электрохимические процессы на поверхности пирита и пирротина в водных растворах электролитов / К.А. Радюшкина, В.Е. Вигдергауз, М.Р. Тарасевич, В.А. Чантурия // Электрохимия. – 1986. – Т.ХХІІ. – Вып.10. – С.1394-1398
4. Кудайкулова Г.А., Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Электрохимическое восстановление дикислорода на пирите // Электрохимия. – 1990. – Т.ХХVІ. – Вып.8. – С.1025-1030.
5. Коваленко И.Л., Куприн В.П. Ингибирование взаимодействия пирита с аммиачноселитренными ВВ // Сучасні ресурсоенергозберігаючі технології гірничого виробництва. – 2013. – Вип. 1(11). – С.84-91.
6. Дубнов Л.В., Бахаревиц Н.С., Романов И.А. Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1987. – 358 с.
7. Розробка і впровадження емульсійних вибухових речовин на кар'єрах України / Під ред. В.П. Куприна, І.Л. Коваленка. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2012. – 243 с.

Поступила в редакцию 01.09.2014

INTERACTION OF PYRITE WITH ENERGY CONDENSED EMULSION SYSTEMS. INFLUENCE OF CHEMICAL NATURE OF OXIDIZER AND SENSITIZER

I.L. Kovalenko

Ukrainian State University of Chemical Technology,
Dnipropetrovsk, Ukraine

An interaction of ammonium nitrate and binary systems «ammonium nitrate/sodium nitrate» and «ammonium nitrate/calcium nitrate» with powdered natural pyrite is considered in the present paper. The presence of calcium and sodium nitrate during the thermal decomposition of moistened systems was shown to reduce the total heat release 1.5–2.2 times; the rate of differential temperature is simultaneously rising 4.0–6.5 times, at the same time the temperature of the beginning of system exothermic decomposition falls 30 degrees. The influences of pH and the chemical nature of energy condensed emulsion systems sensitization on the reaction intensity with pyrite have been shown. It was established that the emulsions with pH 7.8–8.4, sensitized with solutions of hydrogen peroxide, have the lowest sensitivity to pyrite. It is concluded that the chemical nature of the emulsion sensitizer is a main factor in producing of energy condensed emulsion systems for safe use in sulfide rocks.

Keywords: emulsion; pyrite; ammonium nitrate; decomposition; sensitization; hydrogen peroxide.

REFERENCES

1. Kovalenko I.L. Kuprin V.P. Vzaimodeistvie emulsiynykh 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).
2. Vohan D., Kreyh J., *Khimiya sulfidnykh mineralov* [Chemistry of sulfide minerals]. Mir, Moscow, 1981. 575 p. (in Russian).
3. Radyushkina K.A., Vigdergauz V.E., Tarasevich M.R., Chantury V.A. Elektrokhemiya sulfidnykh mineralov. Elektrokhemicheskie protsessy piritu i pirrotina v vodnykh rastvorakh elektrolitov [Electrochemistry of sulphidic minerals. Electrochemical processes on a pyrite's and pyrrotine's surface in water solution of electrolytes]. *Elektrokhemiya*, 1986, vol. 22, no. 10, pp. 1394-1398. (in Russian).
4. Kудайкулова Г.А., Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Elektrokhemicheskoye vosstanovleniye dikisloroda na piritе [Electrochemical reduction of di-oxygen on pyrites]. *Elektrokhemiya*, 1990, vol. 26, no. 8, pp. 1025-1030. (in Russian).
5. Kovalenko I.L., Kuprin V.P. Inhibirovaniye vzaimodeystviya piritu s ammiachnoselitrennyimi VV [Inhibition of reactions between pyrite and ammonium nitrate based explosives]. *Suchasni Resursoenergozberihaiuchi Tekhnologii Hirnychoho Vyrobnystva*, 2013, vol. 1 (11), pp. 84-91 (in Russian).
6. Dubnov L.V., Bakharevich N.S., Romanov I.A., *Promyshlennyye vzryvchatye veshchestva* [Industrial explosives]. Nedra, Moscow, 1987. 358 p. (in Russian).
7. Kuprin V.P., Kovalenko I.L., *Rozrobka i vprovadzhennya emulsiynykh vybukhovyykh rehovyn na karerakh Ukrainy* [Development and implementation of emulsion explosives in quarries of Ukraine], Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, 2012. 243 p. (in Ukrainian).