



Разработка промышленного взрывчатого вещества, снижающего техногенную нагрузку на окружающую среду

В работе представлены исследования по разработке нитратаммониевого промышленного взрывчатого вещества (ПВВ), снижающего техногенную нагрузку на окружающую среду при добычании полезных ископаемых. Для обеспечения водостойкости гранулы нитрата аммония капсулировали нитратами целлюлозы или конверсионными порохами, не пригодными к дальнейшему применению по прямому назначению. Термодинамическими расчетами установлено соотношение нитрата аммония и капсулирующего покрытия ПВВ, обеспечивающего отсутствие в продуктах взрыва токсичных газообразных продуктов. Введение в состав покрытия поверхностно-активных веществ позволило устранить электризуемость ПВВ и сделать его безопасным при пересыпании и зарядании скважин даже пневмотранспортом. Новое ПВВ имеет хорошую водостойкость, не образует токсичных газов при взрывчатом превращении, не электризуется при пересыпании и транспортировании, что обеспечивает экологическую безопасность его применения. Ил. 2. Табл. 1. Библиогр.: 6 назв.

Ключевые слова: экологическая безопасность, промышленное взрывчатое вещество, газообразные продукты взрыва, водостойкость, электризуемость

Development studies of nitrateammonium industrial explosive (IE) reducing man-caused impact on the environment during mining are presented. For providing of waterproofness, ammonium nitrate prills were primed by nitrate cellulose or conversion blasting powder, not suitable for further usage for the purpose specified. By thermodynamic calculation it was stated the correlation of ammonium nitrate and primed coating of commercial explosive, providing the absence of toxic fumes in explosion products. Introduction of coating of surface-active materials allowed to eliminate static characteristic of industrial explosive and to make it save at spilling and loading of chinks even by pneumatic transport. New industrial explosive is waterproof, does not form toxic gases at explosive conversion, does not electrify at spilling and transportation, that provides ecological security of its usage.

Keywords: ecological security, industrial explosive, gaseous products of explosion, waterproofness, static characteristic

Обеспечение экологической безопасности, при применении промышленных взрывчатых веществ, для добычи полезных ископаемых, является актуальной задачей в горнорудной промышленности во всем мире. Производственная деятельность горнопромышленного комплекса оказывает значительное воздействие на окружающую среду. При взрывчатом превращении высокоэнергетических систем в атмосферу выбрасываются миллионы тонн вредных веществ, в водоемы сбрасывается миллионы кубометров загрязненных сточных вод, а на поверхности земли складывается огромное количество твердых отходов.

Основными промышленными взрывчатыми веществами, применяемыми как в Украине, так и за рубежом являются нитратаммониевые и тротилсодержащие. При применении тротилсодержащих (ПВВ) образуется до 115 л/кг оксида углерода [1, 2]. Это вещество очень токсично, так как представляет опасность не только для воздушной экосистемы, но и для человека. При контакте рабочего персонала с небольшой концентрацией оксида углерода на протяжении

длительного времени возможно отравление, которое может привести к обмороку. Оксид углерода поражает кору головного мозга человека, вызывает необратимые расстройства нервной системы. Кроме того тротил, входящий в состав в качестве покрытия гранул нитрата аммония таких ПВВ как граммонит 79/21 ГС, является диэлектриком. Пневматическое зарядание гранулированных ПВВ, содержащих тротил, сопровождается интенсивной электризацией потока ПВВ, энергия электростатического поля при этом достигает 52,8 мДж при минимальной энергии воспламенения граммонитов 1,05 мДж. Поэтому явление электризации необходимо учитывать при изготовлении и применении взрывчатых веществ, так как это может привести к возникновению искры и незапланированному взрыву при эксплуатации ПВВ.

Анализ существующих литературных источников показал, что существующие промышленные взрывчатые вещества на основе нитрата аммония имеют следующие недостатки:

– загрязняют атмосферу токсичными газами, превышающими нормы экологически допустимой концентрации;

- низкая водостойкость (кроме эмульсионных ПВВ), сопровождающая загрязнением грунтовой экосистемы нитратами аммония;

- не высокие энергетические характеристики;

- низкая химическая и физическая стабильность;

- гранулированные ПВВ склонны к электризации, что повышает возможность взрывов при их хранении, применении и транспортировке;

- эмульсионные ПВВ применяются для зарядки скважин только в горячем состоянии, что обуславливает их использование сразу после изготовления;

- гранулированные ПВВ с покрытием - хрупкие, легко разрушаются, пылят, увеличивая техногенную нагрузку на окружающую среду.

Создать баланс между экологическими аспектами и повышенными взрывчатыми характеристиками ПВВ возможно за счет создания нового водостойкого нитратаммониевого ПВВ, которое не имело бы указанных недостатков. Поэтому для экологической безопасности, обеспечения высокой водостойкости, энергетических характеристик и отсутствия токсичных продуктов взрыва и электризации при применении, обеспечении высокой прочности в качестве покрытия гранул нитрата аммония выбран высокоэнергетический материал - нитраты целлюлозы [3].

На данном этапе развития промышленности утилизация непригодных к дальнейшему применению боеприпасов [4] осуществляется в большинстве случаев методом сжигания на открытых площадках, что сопровождается выбросом большого количества окислов азота и углерода в окружающее пространство. Создание ПВВ на основе нитрата аммония и конверсионных нитратцеллюлозных порохов обеспечит не только водостойкость и высокие взрывчатые характерис-

тики, но и позволит снизить техногенную нагрузку на окружающую среду путем переработки утилизируемых порохов в экологически чистое промышленное взрывчатое вещество.

В работе представлены исследования по применению коллоксилинов, конверсионных пироксилиновых и баллиститных порохов, а также баллиститных ракетных топлив в составе нитратаммониевого ПВВ. Для снижения загрязнения атмосферы токсичными продуктами взрыва ПВВ предварительно рассчитали кислородный баланс (КБ) системы. Для расчета КБ смеси рассчитали молекулярную массу компонентов:

- нитрата аммония (НА) (NH_4NO_3) с молекулярной массой 80 и КБ +20 %;

- БП НДТ-3 ($\text{C}_{23,00}\text{H}_{30,00}\text{N}_{10,00}\text{O}_{34,00}$) с молекулярной массой 990,00 и КБ минус 44 %;

- ПП ($\text{C}_6\text{H}_{7,55}\text{N}_{2,45}\text{O}_{9,9}$) с молекулярной массой 272,25 и КБ минус 38 %.

Рецептуры нитратаммониевых ПВВ с нулевым кислородным балансом содержат: 66 % НА и 34 % ПП; 69 % НА и 31 % БП или баллиститного ракетного топлива РСИ-12К. Разрабатываемое промышленное взрывчатое вещество названо аммопором-В [5]. С целью определения количества газов и термодинамических характеристик, которые выделяются при взрывчатом превращении ПВВ, были исследованы по многоцелевой программе «Астра» - «Моделирование химических и фазовых равновесий при различных температурах» и Авакяна. В основу программы «Астра» положен универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия гетерогенных систем, которые основаны на фундаментальном принципе максимума энтропии. Программа позволяет проводить расчет количества и состава газообразных продуктов сгорания. Результаты исследования представлены в таблице.

Таблица. Термодинамические характеристики и газовый состав ПВВ

Наименование показателя	Значения	
	Аммопор-В	Тротилсодержащие ПВВ
Энтальпия H_f , кДж/кг	952,96	44,49
Кислородный коэффициент, А	101,58	36,36
Коэффициент реализации, К %	0,97	0,76
Кислородный баланс, %	0,91	-74,01
Теплоемкость, кал/моль	149,18	86,68
Теплота взрыва, ккал/кг	916-925	985
Объем газов, л/кг	909-920	785
Температура взрыва, К	2642-2705	2869
Фугасность, мл	316	307
Скорость детонации, м/с	5400	4250
Давление ДВ, кг/см ²	59509	58282
Состав газов	Количество газов, моль/кг	
	Аммопор-В	Тротилсодержащие ПВВ
H ₂ O	21,91	20,36
CO ₂	5,25	6,38
CO	0,00	14,78
C	0,00	14,41
H ₂	0,01	2,66
N ₂	6,86	10,56
O ₂	2,2	1,91
NO	0,4	3,06

Расчеты показали, что аммопор-В имеет высокие взрывчатые характеристики, а также при его взрыве практически не образуются токсичные газы. Газовый состав продуктов взрыва представлен в основном парами H_2O , диоксидом CO_2 и N_2 , что обеспечивается нулевым кислородным балансом.

При применении большинства нитратаммониевых взрывчатых веществ в обводненных скважинах происходит вымывание и накопление НА в подземных водах и в трещинах добываемой породы, загрязняя их. Для снижения техногенного воздействия на окружающую среду с помощью аппарата с псевдоожиженным слоем наносили лак на основе утилизируемых порохов, растворенных в этилацетате, на гранулы нитрата аммония для образования прочной водонепроницаемой оболочки. Внешний вид промышленного взрывчатого вещества и разрез гранулы аммопора-В представлены на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид ПВВ (а); разрез гранулы аммопора-В (б), $\times 120$

Для определения степени водонепроницаемости покрытия разработана специальная методика [6]. Метод позволяет определять водостойкость пленок при различном давлении от атмосферного до 2 кг/см^2 , а также в диапазоне температур от 18°C до 40°C . Это связано с необходимостью применения ПВВ в подземных условиях, где возможно повышенное давление и температура. Повышенное давление также имитирует проточность воды.

Исследование характеристик покрытия на гранулах нитрата аммония затруднительно. Поэтому при технологических режимах получения ПВВ нитратцеллюлозный лак наносили на стеклянные или пластиковые пластины для получения пленки в виде листового материала. Для большей достоверности данных определяли плотность покрытия и пленки. Плотность нитратцеллюлозной пленки и покрытия ПВВ, определенные объемно-весовым методом, одинакова и составила $1,46 (\pm 0,01) \text{ г/см}^3$.

Результаты исследования представлены в виде графических зависимостей на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что повышение температуры и давления способствует ускорению диффузионных процессов проникновения молекул воды через НЦ пленку.

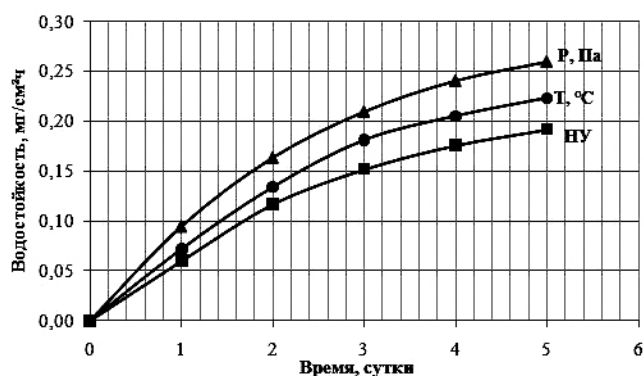


Рис. 2. Зависимость водостойкости НЦ пленки от времени выдержки в воде: ■ – при атмосферном давлении и температуре 18°C ; ● – при атмосферном давлении и температуре 40°C ; ▲ – при давлении $1,5 \text{ кг/см}^2$ и температуре 18°C

Штатное ПВВ граммонит 79/21 ГС имеет покрытие на основе тротила с низкими прочностными характеристиками до $1,2 \text{ кг/см}^2$. Покрытие может растрескиваться при соприкосновении гранул друг с другом, разрушаться и отшелушиваться в процессе эксплуатации, что создает техногенную опасность при применении граммонита 79/21, учитывая его высокую электризуемость. Нитроцеллюлозное покрытие аммопора-В имеет прочность до 20 кг/см^2 , поэтому при эксплуатации не разрушается. Для снижения электризуемости в состав покрытия вводили 0,1-0,2 % поверхностно-активных веществ, типа полиоксиэтиленовых эфиров алкилфенолов марок ОП-4, ОП-7 или ОП-10. Удельное объемное электрическое сопротивление ПВВ снизилось с величины $10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ до $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, то есть аммопор-В из диэлектрика переведен в проводника электрического тока. Отсутствие электризуемости аммопора-В обеспечивает его безопасную эксплуатацию даже при пневмотранспортировании и при пневмозарядании скважин, что особенно актуально при проведении взрывных работ по добыче железной руды в подземных условиях Криворожского региона.

Разработанное нитратаммониевое промышленное взрывчатое вещество снизит техногенную нагрузку на окружающую среду за счет:

- переработки конверсионных порохов, баллистических порохов и ракетных топлив, накопившихся в Украине и создающих экологическую угрозу природной среде;
- снижения растворимости нитрата аммония, что обеспечит снижение загрязнения земельно-водной экосистемы при взрывных работах;
- уменьшения выделения токсичных газообразных продуктов при проведении взрывных работ по добыче полезных ископаемых;
- обеспечения накопления зарядов статического электричества на поверхности ПВВ, исключая техногенные катастрофы при пересыпании, перевозке и зарядке скважин.

Библиографический список

1. Поздняков З. Г. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания / З. Г. Поздняков, Б. Д. Росси. – М.: Недра, 1977. – 253 с.

2. Калякин С. А. Разработка граммотола 1-1 для замены тротилсодержащих граммонитов / С. А. Калякин, Н. А. Новикова // Сучасні технології в машинобудуванні, транспорті та гірництві. – 2012. – № 1(72). – С. 78-82.

3. Гиндич В. И. Производство нитратов целлюлозы / В. И. Гиндич, Л. В. Забелин, Г. Н. Марченко. – М.: ЦНИИНТИ, 1984. – 360 с.

4. «Государственная целевая оборонная программа утилизации обычных видов боеприпасов, непригодных для дальнейшего использо-

вания и хранения, на 2008-2017 г.», утв. постановлением Кабинета Министров Украины от 22 октября 2008 г., № 940.

5. Пат. 72202 У Україна МПК⁶ С 06 В 31/28. Промислова вибухова речовина / В. П. Купрін, В. Р. Закусило, А. О. Єфименко, О. В. Купрін. – № 01085; заявл. 02.02.2012; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 15.

6. Пат. 85425 Україна МПК⁶ G 01 N 9/32. Спосіб визначення водопроникності плівкових матеріалів / В. Р. Закусило, А. О. Єфименко. – № 02657; заявл. 04.03.2013; опубл. 25.11.2013, Бюл. № 22.

Поступила 03.07.2014



УДК 628.162.4: 621.359.7

Наука

Трус И. Н., Гомеля Н. Д. /д. т. н./,

Шаблій Т. А. /д. т. н./

НТУУ «КПИ»

Разделение хлоридов и сульфатов при ионообменном обессоливании воды

Целью работы стало изучение процессов ионообменного разделения хлоридов и сульфатов на высокоосновном анионите АВ-17-8 в Cl- форме. Проведенные исследования показали, что эффективность разделения хлоридов и сульфатов возрастает с увеличением высоты слоя ионита и снижением солесодержания в воде. Изучены процессы регенерации анионита и разработан способ их восстановления с целью повторного использования. Предложена принципиальная технологическая схема деминерализации шахтных и сточных вод, что позволяет получать воду с минерализацией < 1000 мг/дм³, жесткостью < 2,3 мг-экв/дм³ при полной переработке образующихся отходов. Ил. 5. Библиогр.: 9 назв.

Ключевые слова: ионообменное разделение, анионит, хлориды, сульфаты, регенерация

The aim of this work is to study the processes of ion-exchange separation of chlorides and sulfates on high-basic anion exchange resin AV-17-8 of Cl- form. Fulfilled researches showed that the efficiency of chlorides and sulfates separation increases with the increase of bed depth of ion-exchange resin and with decrease of water salinity. The processes of anion exchange resin regeneration are studied and method of its recovery for recycling is developed. The process flow scheme of shaft and waste waters demineralization is suggested. This will allow to obtain the water with salinity < 1000 mg/dm³, hardness < 2,3 mg-ekv/dm³ at full processing of generated wastes.

Keywords: ion-exchange separation, anion exchange resin, chlorides, sulfates, regeneration

Введение

В последнее время в южных и восточных регионах Украины ощущается острая нехватка чистой пресной воды для питьевого водоснабжения. Потребности в качественной питьевой воде в данных регионах не обеспечиваются местными источниками водоснабжения. Солесодержание воды в реках, протекающих на территории Донбасса, повысилось до таких величин, что вода в этих реках уже является непригодной для использования в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения. Ситуация усложняется за счет чрезмерного сброса высокоминерализованных (до 20 г/дм³) кислых (рН 5-6) шахтных вод с высоким содержанием сульфатов (до 5000 мг/дм³) и железа (до 1500 мг/дм³) [1]. Для решения данной проблемы необходимо разработать техно-

логию деминерализации шахтных вод с одновременным решением проблемы утилизации образующихся в процессе обессоливания концентрированных рассолов. На сегодняшний день при очистке вод с высоким содержанием хлоридов и сульфатов предпочтение отдается методам обратного осмоса. При этом в концентрате происходит накопление сульфатов и хлоридов, что осложняет их дальнейшую переработку. В работах [2-4] представлены методы переработки сульфатсодержащих концентратов методами электролиза, что позволяет получить обессоленный концентрат, щелочь и серную кислоту. При наличии в концентрате хлорид анионов и карбонатов возможна его переработка методами электролиза с получением таких товарных продуктов, как щелочь, соляная кислота и гипохлорит [5, 6]. Поэтому решение проблемы разделения хлоридов и сульфатов является актуальной.