

ИНГИБИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИРИТА С АММИАЧНОСЕЛИТРЕННЫМИ ВЗРЫВЧАТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

И. Л. Коваленко

Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный
химико-технологический университет»

просп. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49000, Украина.

E-mail: il-kovalenko@mail.ru

В. П. Куприн

ООО «Экком»

ул. В. Дубинина, 69, г. Днепропетровск, 49000, Украина.

E-mail: kuprinvp@mail.ru

Показана недостаточная эффективность использования карбамида и уротропина для ингибирования реакций пирита с аммиачной селитрой. Установлено, что исключить самопроизвольное разложение взрывчатого вещества при контакте с пиритом можно при использовании слабощелочных эмульсий (рН более 7,2), не содержащих гранулированную аммиачную селитру или ANFO. Технология сенсibilизации взрывчатого вещества не должна предусматривать подкисления до рН = 1–3 и высокой температуры.

Ключевые слова: аммиачная селитра, пирит, ингибирование.

ИНГІБІРУВАННЯ РЕАКЦІЙ ПІРИТУ З АМІАЧНОСЕЛІТРЕННИМИ ВИБУХОВИМИ РЕЧОВИНАМИ

І. Л. Коваленко

Державний вищий начальний заклад «Український державний хіміко-
технологічний університет

просп. Гагарина, 8, м. Дніпропетровськ, 49000. Україна.

E-mail: il-kovalenko@mail.ru

В. П. Купрін

ТОВ «Екком»

вул. В. Дубініна, 69, м. Дніпропетровськ, 49000. Україна.

E-mail: kuprinvp@mail.ru

Показана недостатня ефективність використання карбаміду та уротропіну для інігібування реакцій піриту з аміачною селітрою. Встановлено, що виключення самочинного розкладу вибухової речовини при контакті з піритом можливе при використанні слабколужних емульсій (рН понад 7,2), які не містять гранульовану аміачну селітру або ANFO. Технологія сенсibilізації вибухової речовини не повинна передбачати підкислення до рН=1–3 і високої температури.

Ключові слова: аміачна селітра, пірит, інігібування.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Известно, что контакт агрессивных сульфидных пород с аммиачной селитрой и аммиачно-селитренными взрывчатыми ве-

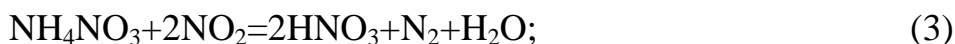
НОВІ ВИБУХОВІ РЕЧОВИНИ Й ЕФЕКТИВНІСТЬ ЇХНЬОГО ВИКОРИСТАННЯ ПРИ РУЙНУВАННІ ГІРСТКИХ ПОРІД

ществами (ВВ) может привести к неуправляемым экзотермическим процессам и несанкционированному разложению скважинных зарядов. Основную опасность для применяемых взрывчатых материалов представляет пирит, которым представлено большинство сульфидных включений. Кроме того, пирит обладает наибольшей химической активностью по сравнению с пирротином, халькопиритом, борнитом и т.д.

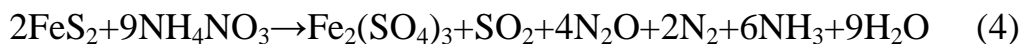
Цель работы – исследовать возможность предотвращения самопроизвольного экзотермического разложения взрывчатых систем за счет ингибирования химических реакций взаимодействия пирита с аммиачной селитрой.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. *Методика эксперимента и материалы.* Термический анализ осуществляли с помощью установки для дифференциально-термического анализа TERMOSKAN–2 (НПП «Аналитприбор», г. Санкт-Петербург), исследование кинетики выделения газов – с помощью газоанализатора Дозор–СМ (НПО «Орион», г. Харьков). В исследуемые системы вводили 1–5 % природного пирита, измельченного на воздухе, полифракционного состава с дисперсностью более 100 мкм.

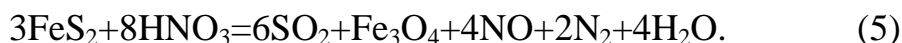
Согласно многочисленным исследованиям экзотермическая деструкция аммиачной селитры (АС) описывается комплексом последовательно-параллельных реакций. В интервале температур 200–250 °С реакция идет преимущественно с образованием N₂O и NO, а при температурах выше 260 °С приобретает автокаталитический характер. Катализатором термолиза нитрата аммония является оксид азота(IV) [1], образующийся при термическом разложении азотной кислоты:



Существенное увеличение температуры в скважине, необходимое для преодоления активационного барьера и реализации самоускоряющегося циклического механизма разложения, может происходить в результате непосредственного взаимодействия пирита (FeS₂) с аммиачной селитрой (стандартный тепловой эффект: Q_p=4810 кДж на 1 кг пирита):



Однако наиболее вероятным источником саморазогрева системы является взаимодействие пирита с азотной кислотой (Q_p=6320 кДж на 1 кг пирита) [2]:

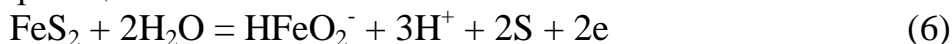


Известно, что пластовые воды в пиритсодержащих породах имеют кислую реакцию (рН=1–2), что неизбежно приводит к образованию азотной кислоты и нитрозилсульфата при формировании заряда ВВ и пребывании его в массиве.

Измерения показали, что введение 1 % пирита в слабоминерализованную воду (0,1 % NaCl) снижает ее водородный показатель рН с 7,2 до 2,0. При этом стационарный электродный потенциал пирита приобретает значение E=0,21 В (относительно нормального водородного электрода) [2].

НОВІ ВИБУХОВІ РЕЧОВИНИ Й ЕФЕКТИВНІСТЬ ЇХНЬОГО ВИКОРИСТАННЯ ПРИ РУЙНУВАННІ ГІРСТКИХ ПОРІД

Как следует из диаграммы Пурбэ, для пирита и пирротина [3] поверхность сульфидных минералов при указанных значениях E и pH 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].

Анализ термического поведения аммиачной селитры в присутствии пирита говорит о каталитическом влиянии FeS_2 (рис. 1,а). Аналогичная картина наблюдается и при введении пирита в ANFO (гранулированная пористая аммиачная селитра омасленная горючим компонентом). При этом анализ выделяющихся газов показывает значительные концентрации оксидов азота, аммиака (рис. 1,б), а также сероводорода и диоксида серы. Такие продукты реакции характерны для взаимодействия разбавленной азотной кислоты с различными восстановителями, в частности с пиритом. Следует отметить, что даже незначительное увлажнение селитры (до 0,5 %) значительно интенсифицирует процесс – высота экзотермического максимума возрастает на 35 %, а общее количество выделившегося тепла – на 61 %.

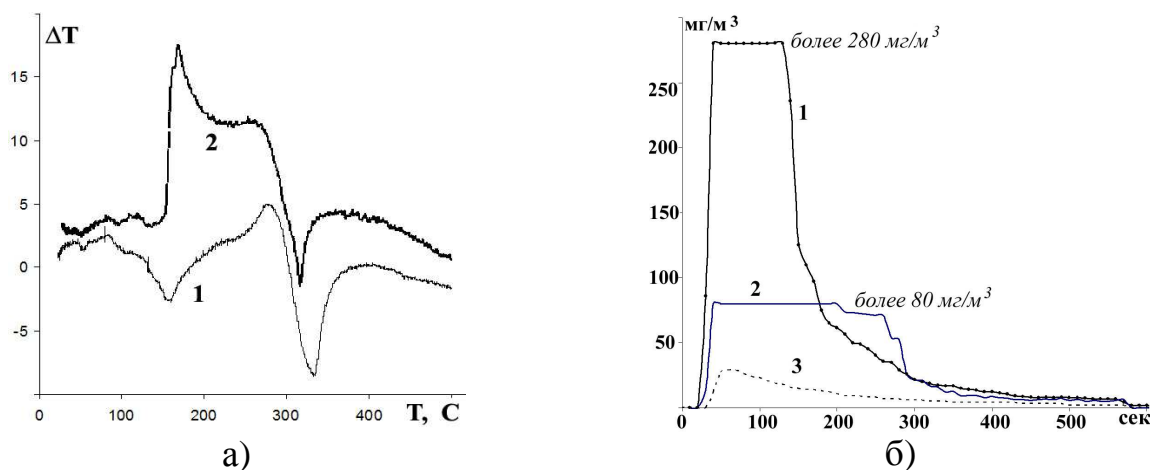
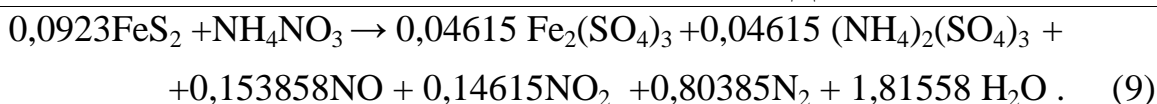


Рисунок 1 – Термограммы систем: а) 1– аммиачная селитра (АС), 2– АС/пирит; б) выделение газов при контакте увлажненной аммиачной селитры (0,5 % воды) с пиритом (40 °С): 1– NO_2 , 2 – NO , 3– NH_3 .

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет предположить следующее суммарное уравнение взаимодействия [2]:

НОВІ ВИБУХОВІ РЕЧОВИНИ Й ЕФЕКТИВНІСТЬ ЇХНЬОГО ВИКОРИСТАННЯ ПРИ РУЙНУВАННІ ГІРСТКИХ ПОРІД



Следует отметить, что реакции (4), (5), (9) реализуются не только при использовании смесевых ВВ, содержащих гранулированную аммиачную селитру (игданит, ANFO, граммонит, гранулиты и т.п.), но и в случае контакта пирита с аммиачно-селитренными эмульсионными ВВ (ЭВВ).

Традиционно [5], для предотвращения взаимодействия пирита с эмульсионными ВВ в их состав вводят мочевины (карбамид) и уротропин (гексаметилен-тетрамин), которые получили статус ингибиторов, обеспечивающих безопасность применения ВВ в сульфидных породах.

Действительно, введение карбамида в систему АС/пирит смещает начало экзотермической реакции в область более высоких температур (рис. 2,а). Стабилизирующее действие карбамида обусловлено связыванием оксидов азота как самим карбамидом, так и продуктами его разложения – биуретом и аммиаком [6].

Экспериментально установлено [5], что предельная концентрация карбамида в ВВ ограничена 4 % масс. Дальнейшее увеличение концентрации карбамида резко снижает энергетические и детонационные характеристики ВВ, что связано с торможением термодеструкции аммиачной селитры как окислителя ВВ за счет встречных эндоэффектов термолиза (рис. 2,б).

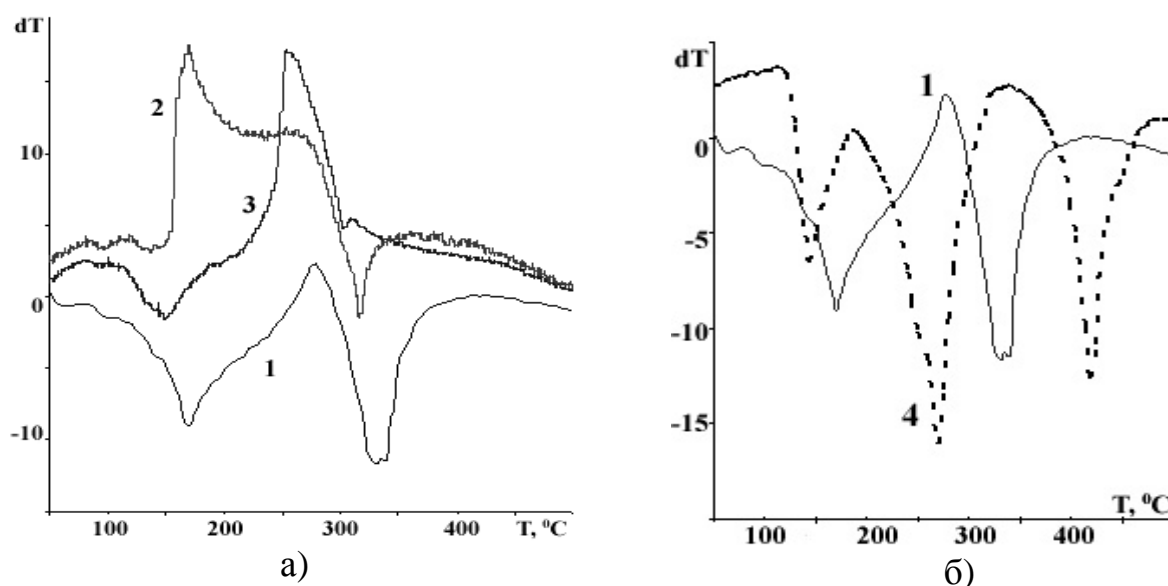


Рисунок 2 – Термограммы систем: 1– аммиачная селитра (АС); 2 – АС/пирит; 3 – АС/пирит/ карбамид (4 % масс.); 4–карбамид

Однако в указанных концентрационных пределах карбамид не обеспечивает необходимой степени безопасности, и продолжительность его защитного действия в зависимости от обводненности, проточности и рН пластовых вод, может составлять от десятка минут до нескольких часов.

В отличие от карбамида уротропин (гексаметилен-тетрамин) не оказывает флегматизирующего действия на термолиз аммиачной селитры как окислителя

НОВІ ВИБУХОВІ РЕЧОВИНИ Й ЕФЕКТИВНІСТЬ ЇХНЬОГО ВИКОРИСТАННЯ ПРИ РУЙНУВАННІ ГІРСТКИХ ПОРІД

и за счет термоокисления положительно влияет на экзотермичность процесса (рис. 3,а). При этом введение 4 % уротропина в систему АС/пирит оказывает значительно больший ингибирующий эффект, чем карбамид (рис. 3,б).

Уротропин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ как органическое основание (третичный амин) способен нейтрализовывать накапливающуюся кислоту, и в кислых средах способен гидролизовать [7] с образованием формальдегида.

При нагревании уротропина с серосодержащими материалами образуется сероводород, при контакте которого с горячими растворами уротропина и продукта его гидролиза – формальдегида – образуются тритиан и метатиоформальдегид [17] – устойчивые, инертные вещества нерастворимые в воде. Эти вещества способны блокировать поверхность пирита и предотвращать контакт с аммиачной селитрой.

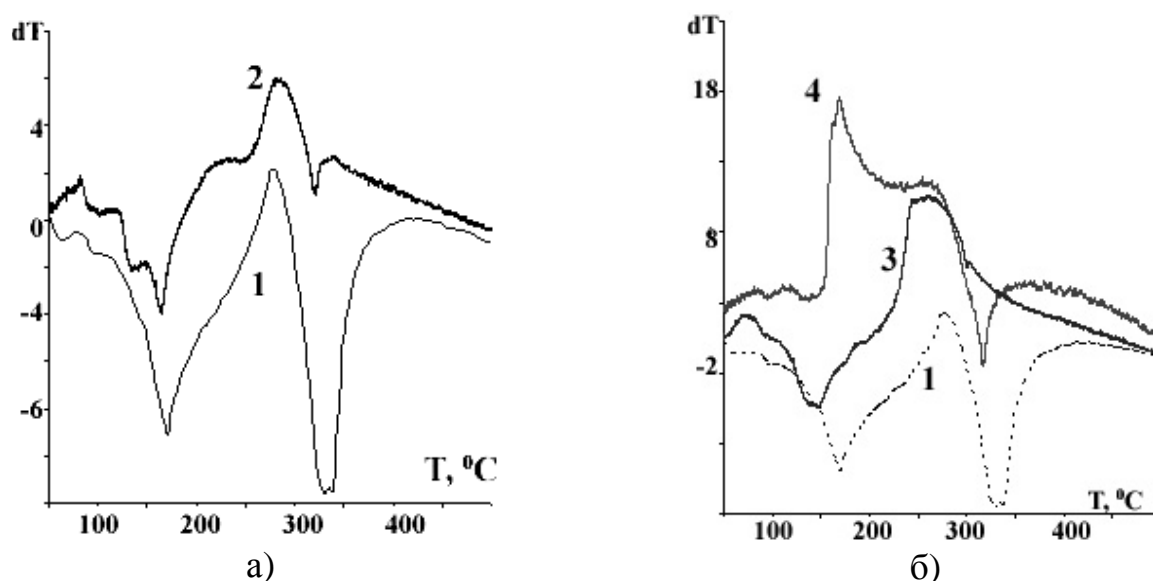


Рисунок 3 – Термограммы систем: 1– аммиачная селитра (АС);
2– АС/уротропин (4 % масс.); 3– АС/пирит/ уротропин (4 % масс.);
4– АС/пирит

Однако следует отметить, что механизм ингибирующего действия уротропина, как и карбамида, базируется на собственном гидролизе и разложении. При этом уротропин, являясь восстановителем, во взрывчатой системе выступает как горючий компонент, и увеличение его концентрации выше 4 % масс. невозможно из-за нарушения стехиометричности состава (кислородного баланса).

Экспериментально установлено, что введение 4 % масс. уротропина не может обеспечить продолжительного ингибирования реакций пирита с аммиачно-селитренными ВВ.

По результатам комплекса термодинамических расчетов и кинетических исследований можно с уверенностью констатировать, что одним из главных факторов, определяющих опасность самопроизвольной деструкции аммиачной селитры при контакте с сульфидами, является степень кислотности системы (рН). Чем меньше значение рН, тем выше термодинамическая вероятность самоускоряющегося процесса разложения нитрата аммония. Наибольшая инертность

НОВІ ВИБУХОВІ РЕЧОВИНИ Й ЕФЕКТИВНІСТЬ ЇХНЬОГО ВИКОРИСТАННЯ ПРИ РУЙНУВАННІ ГІРСТКИХ ПОРІД

природных сульфидов наблюдается только в нейтральных либо слабощелочных средах, что обусловлено отсутствием иницирующих факторов и практически полной пассивацией поверхности сульфидных минералов.

Установлено, что исключить вероятность самопроизвольного взаимодействия с сульфидсодержащими породами можно при использовании эмульсионных ВВ, в которых раствор окислителя и сама эмульсия имеет слабощелочную реакцию и не содержит гранулированную аммиачную селитру и/или ANFO. Кроме того, технология получения ЭВВ должна предусматривать такой способ сенсibilизации, который не требует подкисления до $\text{pH} = 1-3$ и высокой температуры.

Указанный подход был реализован при разработке эмульсионного ВВ Украинит ПП-2 (ТУ У 20.5-32613399-002:2012), основа которого представляет обратную эмульсию бинарного раствора кальциевой и аммиачной селитр в горючем компоненте. Для сенсibilизации эмульсионной основы был разработан так называемый «пероксидный способ» – в эмульсию в процессе заряжания впрыскивается 1 %-ный водный раствор неорганического пероксида, который, разлагаясь, насыщает эмульсию микропузырьками кислорода. Украинит ПП-2 не содержит гранулированную аммиачную селитру и имеет слабощелочную реакцию ($\text{pH} = 7,8-8,4$). Термические исследования действия измельченного природного пирита на Украинит ПП-2 показали его высокую стабильность и полное отсутствие саморазогрева [2].

Для оценки реакционной активности и способности к саморазложению ЭВВ при контакте с пиритом были проведены сравнительные испытания Украинита ПП-2 и ЭВВ, применяемых в России для дробления сульфидсодержащих пород: Фортис-80 (Dyno Nobel, Orica) – содержит 20 % гранулированной аммиачной селитры; Фортис С-80 – содержит дополнительно до 6 % масс. карбамида; Тован-60 (ЕТІ) – содержит 40 % ANFO; Поремит-С (ОАО «ГосНИИ «Кристалл») – содержит 4-6 % масс. карбамида.

Результаты испытаний работоспособности, термической устойчивости, анализ состава и количества, выделяющихся при контакте с пиритом газов, показали, что разработанный подход к созданию эмульсионных ВВ повышенной безопасности для использования в пиритсодержащих массивах, обеспечивает получение ВВ, которое по безопасности и детонационным параметрам превосходит аналоги ведущих зарубежных фирм (табл. 1, 2).

Таблица 1– Количество газов, выделяющихся при контакте эмульсионных ВВ с пиритом (40 °С)

ЭВВ	pH	Количество газов, мг/ кг ВВ			
		NO	NO ₂	H ₂ S	SO ₂
Фортис-80 (без мочевины) – Dyno Nobel, Orica	2,0-3,0	128,52	70,60	52,11	2,75
Фортис С-80 (с мочевиной) – Dyno Nobel, Orica	2,0-3,0	95,75	1,056	19,94	0
Тован 60-ЕТІ	4,0-5,0	153,53	129,91	7,68	0
Украинит ПП-2	7,8-8,4	5,94	0	1,01	0

НОВІ ВИБУХОВІ РЕЧОВИНИ Й ЕФЕКТИВНІСТЬ ЇХНЬОГО ВИКОРИСТАННЯ ПРИ РУЙНУВАННІ ГІРСТКИХ ПОРІД

Таблица 2 – Скорость детонации открытого заряда (100 мм)

ЭВВ	Скорость детонации, м/с
Украинит ПП-2	5107–5211
Фортис С- 80 (с мочевиной) – Dyno Nobel, Orica	4878–4886
Тован 60-ЕТІ	4300–4500
Поремит С (с мочевиной) – ОАО «ГосНИИ «Кристалл»	4800–5000

ВЫВОДЫ. Применяемые в настоящее время «ингибиторы» взаимодействия пирита с аммиачной селитрой (карбамид и уротропин) не обеспечивают достаточного торможения процесса. Исключить вероятность самопроизвольного разложения ВВ при контакте с пиритом можно при использовании слабощелочных или нейтральных ЭВВ (рН более 7,2), не содержащих гранулированную аммиачную селитру и/или ANFO. Сенсбилизация ВВ не должна предусматривать подкисления до рН =1–3 и высокой температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kovalenko I., Kuprin A. Features of thermal decompositions of nitrate of ammonium in open systems // *New trends in research of energetic materials – Pardubice, the Czech Republic, 2009.* – Р. II. – PP. 678–683.
2. Коваленко И.Л., Куприн В.П. Взаимодействие эмульсионных взрывчатых веществ и их компонентов с сульфидными минералами // *Взрывное дело: научн.-техн. сб.* – М.: ЗАО «МВК по взрывному делу при АГН», 2010. – Вып. № 103/60. – С. 154–170.
3. Радюшкина К.А., Вигдергауз В.Е., Тарасевич М.Р., Чантурия В.А. Электрохимия сульфидных минералов. Электрохимические процессы на поверхности пирита и пирротина в водных растворах электролитов // *Электрохимия.* –1986. – Т. XXII, вып. 10. – С. 1394–1398.
4. Кудайкулова Г.А., Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Электрохимическое восстановление диоксида кислорода на пирите // *Электрохимия.* – 1990. – Т. XXVI, вып. 8. – С. 1025–1030.
5. Колганов Е.В., Соснин В.А. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества. В 2 кн.; кн. 1. Составы и свойства. – Дзержинск: ГосНИИ «Кристалл», 2009. – 592 с.
6. Коваленко И.Л., Куприн А.В., Штеменко А.В. Влияние карбамида на термическое разложение нитрата аммония // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2010. – № 4. – С. 128–130.
7. Уоккер Дж.Ф. Формальдегид. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. л-ры, 1957. – 608 с.
8. Kovalenko I., Kuprin A. Emulsive Explosive Sensitized by Inorganic Peroxides // *New trends in research of energetic materials.* – IX International sem. / Pardubice (the Czech Republic) – 2006. – PP. 652–657.

**INHIBITION OF REACTIONS BETWEEN PYRITE
AND AMMONIUM NITRATE BASED EXPLOSIVES**

I. Kovalenko

Ukrainian State University of Chemical Technology
prosp. Gagarina, 8, 49000, Dnepropetrovsk, Ukraine.
E-mail: il-kovalenko@mail.ru

V. Kuprin

Eccom Ltd
vul. V. Dubinina, 69, 49000, Dnepropetrovsk, Ukraine.
E-mail: kuprinvp@mail.ru

The insufficient efficiency of a carbamide and urotropin for inhibition of reactions of pyrite with ammonium nitrate was shown. It was found that emulsions with $\text{pH} > 7,2$, which do not contain granular ammonium nitrate or ANFO, have the greatest inertness to pyrite and resistance to thermal self-decomposition. The sensitization technology of explosives should not include acidation to $\text{pH} = 1-3$ and high temperatures.

Key words: ammonium nitrate, pyrite. inhibition.

REFERENCES

1. Kovalenko I., Kuprin A. Features of thermal decompositions of nitrate of ammonium in open systems// *New Trends in Research of Energetic Materials*. – Pardubice, the Czech Republic, 2009. – P. II. – PP. 678–683. [in English]
2. Kovalenko I.L. Kuprin V.P. Reactions of emulsion explosives and their components with sulphidic minerals // *Vzryvnoe Delo*. – M.: ZAO MVK Po Vzryvnomu Delu pri AHN, 2010. – № 103/60. – PP. 154–170. [in Russian]
3. Electrochemistry of sulphidic minerals. Electrochemical processes on a pyrite's and pyrrhotine's surface in water solution of electrolytes / Radyushkina K.A., Vigdergauz V. E. Tarasevich M.R., Chantury V.A. // *Elektrokhimiya*. – 1986. – Vol. XXII, № 10. – PP. 1394–1398. [in Russian]
4. Kudaykulova G. A. Tarasevich M.R., Radyushkina K.A. Electrochemical reduction of double oxygen on pyrites// *Elektrokhimiya*. – 1990. – Vol. XXVI, № 8. – PP. 1025–1030. [in Russian]
5. Kolganov E.V. Sosnin V.A. Industrial Emulsion Explosives. In 2 books, B.1. Structures and Properties. – Dzerzhinsk. : Hos NII "Kristall", 2009. – 592 p. [in Russian]
6. Kovalenko I.L. Kuprin A.V. Shtemenko A.V Influence of a carbamide on thermal decomposition of ammonium nitrate // *Voprosy Khimii I Khimicheskoy Tekhnologii*. – 2010. – № 4. – PP. 128–130. [in Russian]
7. Uokker J.F. Formaldehyde. – M.: Hosudarstvennoe Nauchno-Tekhnicheskoe Izdatelstvo Khimicheskoi literatury, 1957. – 608 p. [in Russian]
8. Kovalenko I., Kuprin A. Emulsive Explosive Sensitized by Inorganic Peroxides// *New Trends in Research of Energetic Materials* – Pardubice, the Czech Republic, 2006. – P. II. – PP. 652–657. [in English]

Стаття надійшла 24.07.2012.