

УДК 661.52:662.2

І.Л. Коваленко, В.П. Купрін

**ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОЇ ПІДГОТОВКИ НА ВБИРАЮЧУ ЗДАТНІСТЬ
І МІЦНІСТЬ ГРАНУЛ АМІАЧНОЇ СЕЛІТРИ МАРКИ Б**

The retention capacity of granulated ammonium nitrate grade B with respect to the liquid fuel due to pretreatment of the granules has been increased, and energy-condensed systems for mining have been developed. Processing technology including opening of hard shell of granules without formation of through pores and creating a rigid framework of slightly soluble compounds in the pores. It has been found, that treatment with a solution of iron (III) chloride and further heating provides formation of iron (III) hydroxyl compounds framework with the developed surface in the pores of granules. It increases the retention capacity of saltpeter with respect to the liquid fuel from 2.5 to 6 % by weight while maintaining the strength of the granules. Introduction of stearin, which is surface active and binds chemically with iron (III) compounds, into the liquid fuel increases the retention capacity of granules over 7 %. The technology enables to create energy-condensed systems containing an oxidation catalyst of fuel directly on the surface of saltpeter granules. Based on research a high-performance and secure energy-condensed system for rock breaking in underground conditions Ukrainit–ANFO has been obtained.

Keywords: ammonium nitrate, retention capacity, fuel, energy-condensed system.

Вступ

Аміачна селітра (АС) широко використовується у гірничодобувній промисловості як основний компонент енергоконденсованих систем – сумішевих промислових вибухових речовин (ВР) [1]. Найбільш розповсюдженими серед них є системи, які містять 6 % мас. дизельного палива та 94 % мас. аміачної селітри (Ігданіти, АС-ДТ, грануліти, АНФО тощо) [2].

Проте під час оброблення гранульованої аміачної селітри сільськогосподарського призначення дизельне паливо погано проникає в гранули селітри і стікає з її поверхні, що призводить до зниження ефективності дії промислових вибухових речовин. Ця проблема може бути вирішена за рахунок використання пористої гранульованої аміачної селітри (ПАС), яка характеризується підвищеною здатністю до вбирання та утримання рідкого палива.

Однак в Україні виробництво пористої АС відсутнє. При цьому потреби гірничодобувної галузі України у ПАС не перевищують 20–30 тис. т/рік, тому організація випуску такого продукту вітчизняними підприємствами азотної промисловості економічно недоцільна.

Крім того, гранули пористої аміачної селітри при високих показниках вбирання палива мають недостатню статичну міцність (4,0–5,0 Н/гранулу). Використання селітри зниженої міцності у складі ВР призводить до руйнування гранул ПАС при заряджанні (особливо при пневматичному заряджанні у підземних умовах), що значно підвищує небезпеку поводження з ВР та погіршує умови праці робітни-

ків. При цьому вітчизняна АС сільськогосподарського призначення (марка Б), яка виробляється за ДСТУ 7370:2013, має достатню міцність у межах 7,0–10,0 Н/гранулу, але характеризується низькою здатністю до утримання рідкого палива (2,5–3,0 % мас.).

Таким чином, створення технології, яка дасть можливість підвищити утримуючу здатність вітчизняної гранульованої АС відносно рідкого палива при збереженні достатньої статичної міцності гранул, є надзвичайно актуальним, і дасть змогу одержувати високоефективні енергоконденсовані системи (сумішеві ВР) на основі звичайної товарної аміачної селітри сільськогосподарського призначення за ДСТУ 7370:2013.

Постановка задачі

Метою роботи є дослідження впливу попередньої обробки гранульованої АС марки Б за ДСТУ 7370:2013 на статичну міцність гранул і утримуючу здатність селітри відносно рідкого палива та розроблення на цій основі енергоконденсованих систем для гірських розробок зі стабільними фізико-хімічними і детонаційними характеристиками.

Основні результати досліджень

Одним зі способів вирішення проблеми підвищення утримуючої здатності АС відносно рідкого палива є поризація гранул селітри за допомогою їх сушіння, яке супроводжується модифікаційними переходами в структурі та зміною питомого об'єму гранул [3, 4]. У подаль-

шому, згідно з [4], для збільшення утримання рідкого палива гранулами АС до 6 % мас., поризовані гранули просочують дизельним паливом під надлишковим тиском до 0,5 МПа з отриманням промислової енергоконденсованої речовини “Ігданіт високого тиску” (ІВД-5).

Відомо, що гранули АС являють собою капілярно-пористе тіло, вкрите твердою оболонкою з найбільш легких кристалів [5, 6] при загальній пористості від 6,0 до 8,2 % мас. При цьому спостерігається бімодальний характер розподілу пор: макропори з максимумом 10^4 нм та перехідні пори з максимумом 10–100 нм [6].

Варто зазначити, що утримання рідкого палива аміачною селітрою можливе тільки за рахунок вбирання макропорами і поверхнею гранул. Проникнення палива в пори радіусом 10–100 нм ускладнене за рахунок капілярного ефекту. Оцінити надлишковий тиск у капілярах з остаточною вологістю, який треба подолати для просочення рідким паливом, можна за рівнянням Лапласа.

Згідно з рівнянням Лапласа надлишковий тиск у капілярі радіусом $r = 10$ нм, заповненим водою (поверхневий натяг $\sigma = 72,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м), яка повністю змочує селітру (крайовий кут змочування θ дорівнює нулю), становить

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} = \frac{2 \cdot 72,8 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-9}} = 14,56 \text{ МПа.}$$

Відповідно, для капілярів з радіусом 100 нм надлишковий тиск буде становити 1,456 МПа, тобто втричі вищий, ніж запропоновано в технології отримання ІВД-5 [4].

Для одержання продукту з необхідними показниками міцності й утримуючої здатності гранул технологія попередньої обробки АС перед насиченням рідким паливом має передбачати розкриття твердої оболонки гранул, максимальне видалення капілярної вологи без утворення наскрізних пор, які знижують статичну міцність гранул селітри. Для підвищення механічної міцності гранул технологія має включати метод створення жорсткого каркасу [5], при якому кожна група кристалів у гранулі АС поміщена у комірку з нерозчинних або менш розчинних у воді, ніж аміачна селітра, речовин.

Було проведено дослідження впливу попередньої обробки гранул аміачної селітри на статичну міцність та утримуючу здатність відносно рідкого палива. Статичну міцність гранул визначали за ГОСТ 21560.2-82, утримуючу

здатність по рідкому паливу – гравіметрично [7]. Вологу селітри визначали методом сушіння.

Дослідження виконували на гранульованій аміачній селітрі марки Б першого сорту з доломітною добавкою (ДСТУ 7370:2013) виробництва Северодонецького ПО “Азот” та пористій АС виробництва компанії “Уралхим” (Росія) (ТУ 2143-029-00203795-2005). Як рідке паливо використовували так званий біодизель (ефіри метилові жирних кислот для дизельних двигунів, ДСТУ 6081:2009).

Відмова від використання дизельного палива як паливного компонента енергоконденсованих систем зумовлена високою небезпекою поведінки в умовах підземних гірських розробок. При пневматичному заряджанні таких систем дизельне паливо віддувається з поверхні гранул і створює вибухонебезпечні пароповітряні суміші. Крім того, застосування при підземних роботах дизельного палива в умовах ускладненої вентиляції призводить до погіршення умов праці та стану здоров'я працівників. Біодизель, на відміну від дизельного палива, має температуру спалаху понад 120 °С (ДСТУ 6081:2009) і не створює під час пневмозаряджання вибухонебезпечних пароповітряних сумішей.

Згідно з [3, 8], для поризації гранул АС їх необхідно нагріти до температури понад 32,3 °С (модифікаційний перехід III–IV). Враховуючи, що кондиціонуючі добавки в гранульованій АС збільшують температуру переходу до 40–50 °С, а присутність вологи збільшує швидкість фазових перетворень та теплообмін [6], нагрівання гранул проводили при різних температурах і вихідній вологості селітри. Гранули АС попередньо обробляли розчинами солей, які утворюють міцні кристалогідрати: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Як видно з наведених даних (табл. 1), нагрівання селітри без попередньої підготовки понад температуру модифікаційного переходу не призводить до істотного зростання утримуючої здатності та супроводжується різким зниженням статичної міцності гранул. Це, вочевидь, пов'язано з утворенням наскрізних пор і відкриттям усадкової раковини гранули.

Інше спостерігається при обробленні гранул розчином хлорного заліза і подальшим нагріванням. У цьому випадку спостерігалось повне просочення гранул розчином. Повноту просочення контролювали по екваторіальному розрізу гранул за допомогою мікроскопа Bresser

Таблиця 1. Вплив попередньої підготовки гранул аміачної селітри на утримуючу здатність та статичну міцність гранул

Селітра, вид попередньої підготовки	Масова вологість селітри, %	Масова утримуюча здатність по рідкому паливу, %	Статична міцність гранул, Н/гранулу
АС марки Б без попередньої обробки	0,40	2,5	9,3
АС, нагрівання до 40 °С	0,25	3,0	3,9
АС, нагрівання до 50 °С	0,20	3,5	3,2
АС, обробка 50 %-м водним розчином FeCl ₃ (0,5 % мас.), нагрівання до 40 °С	0,6	4,5	5,4
АС, обробка 50 %-м водним розчином FeCl ₃ (1,0 % мас.), нагрівання до 40 °С	0,80	5,0	6,5
АС, обробка 50 %-м водним розчином FeCl ₃ (1,0 % мас.), нагрівання до 40 °С	0,65	5,0	7,7
АС, обробка 50 %-м водним розчином FeCl ₃ (1,0 % мас.), нагрівання до 120 °С	0,1	6,0	7,2
АС, обробка H ₂ O (1,0% мас.), нагрівання до 40 °С	0,80	4,6	2,1
АС, обробка 40 %-м водним розчином Ca(NO ₃) ₂ (1,0 % мас.), нагрівання до 40 °С	0,60	4,8	3,2
Пориста АС, без попередньої обробки	0,45	5,0	4,2
Пориста АС, нагрівання до 40 °С	0,25	5,5	1,5
Пориста АС, обробка 40 %-м водним розчином Ca(NO ₃) ₂ (1,0% мас.), нагрівання до 40 °С	0,65	5,5	2,7
Пориста АС, обробка 50 %-м водним розчином FeCl ₃ (1,0 % мас.), нагрівання до 40 °С	0,72	6,0	4,2

(×64 та ×160). При подальшому нагріванні АС, просоченої розчином феруму(III) хлориду, в порах гранул унаслідок гідролізу утворюються гідроксосополуки феруму(III) аморфної будови з надзвичайно розвиненою поверхнею. Це приводить до підвищення міцності гранул АС (за рахунок утворення жорсткого каркасу), а також до збільшення утримуючої здатності селітри (за рахунок збільшення вбираючої поверхні).

Істотним є те, що досягнута попередньою обробкою утримуюча здатність АС марки Б відносно рідкого палива 5,5–6,0 % мас. забезпечує стехіометричне співвідношення окисник–відновник в отриманій системі лише при використанні дизельного палива. У разі застосування біодизеля (ефірів жирних кислот) стехіометричність вибухового хімічного перетворення енергоконденсованої системи забезпечується лише при утримуючій здатності АС на рівні 6,5–7,0 % мас. Досягнення вказаних значень можливе тільки при повному видаленні капілярної вологи гранул, що мало ймовірно в

реальній технології, або за рахунок введення в систему поверхнево-активних речовин, які змінюють умови змочування.

У табл. 2 наведено дані про вплив добавок парафінового воску (захисний віск парафіновий нафтовий ЯВ-1) і стеарину (стеаринова кислота) на утримуючу здатність поризованої АС.

Як видно з табл. 2, тільки після утворення на поверхні і в порах селітри гідроксосопок феруму(III) та введення до складу рідкого палива стеарину, який здатний змінювати умови змочування і хімічно взаємодіяти зі сполуками феруму(III), можливе досягнення необхідного рівня утримуючої здатності й міцності гранул АС.

Сполуки феруму(III) не тільки створюють жорсткий каркас гранул і забезпечують утримання рідкого палива, але й значно підвищують реалізацію потенційної енергії системи (під час застосування) за рахунок каталітичного впливу на окиснення палива і термомоліз селітри [9].

Таблиця 2. Вплив добавок парафінового воску і стеарину на утримуючу здатність гранул поризованої АС

Селітра, тип підготовки, склад пального	Масова вологість селітри, %	Масова утримуюча здатність по рідкому паливу, %	Статична міцність гранул, Н/гранулу
АС марки Б без попередньої обробки	0,40	2,5	9,3
АС, обробка 50 %-м водним розчином FeCl ₃ (1,0 % мас.), нагрівання до 120 °С, просочення біодизелем із вмістом воску (1 % мас.)	0,10	6,0	6,2
АС, обробка 50 %-м водним розчином FeCl ₃ (1,0 % мас.), нагрівання до 120 °С, просочення біодизелем з 1 % мас. стеарину	0,10	7,2	7,4
АС, обробка H ₂ O (1,0 % мас.), нагрівання до 120 °С, просочення біодизелем з 1 % мас. стеарину	0,10	5,5	2,2

Таким чином, запропонована технологія дає можливість одержувати з вітчизняної аміачної селітри сільськогосподарського призначення стабільну енергоконденсовану систему, яка містить каталізатор окиснення рідкого палива безпосередньо на поверхні гранул селітри.

Отримані результати було покладено в основу технології одержання високоефективної сумішевої вибухової речовини Україніт-АНФО [10, 11] на основі сільськогосподарської аміачної селітри марки Б. Контрольні випробування Україніт-АНФО у ДержНДІ ХП (м. Шостка) підтвердили високі детонаційні характеристики створеної енергоконденсованої системи (швидкість детонації 2,5–3,2 км/с, критичний діаметр відкритого заряду 40–45 мм), що дало змогу одержати дозвіл і успішно здійснювати попередні промислові випробування на підземних гірських розробках.

Висновки

На основі дослідження впливу попередньої обробки гранул аміачної селітри (ДСТУ 7370:2013, марка Б з доломітною добавкою) на статичну міцність та утримуючу здатність відносно рідкого палива встановлено, що оброблення селітри розчином феруму(III) хлориду і подальше

нагрівання забезпечує утворення в порах гранул гідроксосполук феруму(III) аморфної будови з надзвичайно розвиненою поверхнею. Це приводить до збереження статичної міцності гранул АС внаслідок утворення жорсткого каркасу, а також до підвищення утримуючої здатності селітри відносно рідкого палива з 2,5 до 6 % мас. за рахунок збільшення вбираючої поверхні. Введення до складу рідкого палива стеарину, який здатний хімічно взаємодіяти з гідроксосполуками феруму(III), змінюючи умови змочування, дає можливість досягнути утримуючої здатності гранул аміачної селітри понад 7 % мас. з утворенням високоефективної стабільної енергоконденсованої системи, яка містить каталізатор окиснення рідкого палива безпосередньо на поверхні гранул селітри. На основі досліджень розроблено технологію одержання високоефективної сумішевої вибухової речовини Україніт-АНФО для застосування в шахтах, безпечних за газом та пилом.

Одержані результати є основою подальших досліджень, пов'язаних зі зменшенням гігроскопічності сумішевих енергоконденсованих систем на основі аміачної селітри марки Б, і підвищення їх фізичної стабільності в умовах 100 % відносної вологості шахтної атмосфери.

Список літератури

1. Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголуков А.В. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение. – М.: Инфохим, 2009. – 512 с.
2. Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов И.А. Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1987. – 358 с.
3. Кантор В.Х. Новая техника и технология изготовления промышленных взрывчатых веществ с термообработкой гранулированной аммиачной селитры // Взрывное дело. – 2007. – № 98/55. – С. 181–191.

4. *Ефремов Э.И., Римарчук Б.И., Шварцер В.Я.* Совершенствование простейших взрывчатых смесей на основе аммиачной селитры и нефтепродуктов // Вісник КДПУ. – 2006. – Вип. 2 (37), ч. 2. – С. 81–84.
5. *Курин Н.П.* Теория процесса слеживания гранулированной аммиачной селитры и возможные пути борьбы со слеживаемостью // Изв. Томск. политехн. ун-та. –1952. – **71**. –С. 25–51.
6. *Производство аммиачной селитры в агрегатах большой мощности / М.Е. Иванов, В.М. Олевский, Н.Н. Поляков и др.* – М.: Химия, 1990. – 288 с.
7. *Ковтун Ю.В.* АНФО и Игданиты – без знака равенства // Взрывное дело. – 2012. – № 107/64. – С. 168–180.
8. *Патент 2452719 RU:* МПК С 06 21/00, С01С1/01, С06В 31/28. Устройство для получения пористой гранулированной аммиачной селитры и способ получения пористой гранулированной аммиачной селитры / А.В. Старшинов, А.А. Старшинов, С.С. Костылев (RU) и др.; Заявл 02.06.2010; Оpubл. 10.06.2012.
9. *Коваленко И.Л.* Влияние хлоридов феррума(III) и купрума(II) на термическое разложение энергонасыщенных систем на основе аммиачной селитры // Праці Одеського політехн. ун-ту. – 2013. – Вип. 3. – С. 233–237.
10. *Патент № 79813 Україна* МПК С06В 31/00. Вибухова речовина “Україніт-АНФО” / В.П. Купрін, О.В. Купрін, М.І. Іщенко, М.В. Савченко, І.Л. Коваленко (UA); Заявл. 18.02.2013; Оpubл. 25.04.2013. – Бюл. № 8.
11. *Патент № 85959 Україна* МПК С06В 31/00. Промислова вибухова речовина / І.Л. Коваленко (UA); Заявл. 27.05.2013; Оpubл. 10.12.2013. – Бюл. № 23.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
30 травня 2014 року