

**В.П. Куприн, И.Л. Коваленко**

## **О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДОНАПОЛНЕННЫХ АММИАЧНОСЕЛИТРЕННЫХ ВВ ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД**

*Рассмотрено взаимодействие горячельющихся и эмульсионных аммиачноселитренных ВВ с природным пиритом. Показана опасность применения горячельющихся и эмульсионных ВВ, сенсibilизированных нитритами или содержащих гранулированную селитру, для разрушения сульфидных руд. Контакт таких ВВ с пиритом характеризуется значительным экзотермическим эффектом и сопровождается выделением большого количества токсичных газов.*

*Ключевые слова: сульфидные руды, эмульсионные ВВ, плавы аммиачной селитры.*

**Семинар № 4**

**С**ульфиды – наиболее важная группа рудных материалов, содержащих большую часть мировых запасов цветных металлов. Сульфидная минерализация характерна и для железных руд ряда месторождений Урала, КМА и Кривбасса.

При использовании плавов аммиачной селитры (АС), как основы горячельющихся (акватор ГЛТ-20) и ряда эмульсионных ВВ, необходимо учитывать возможность их взаимодействия с горной породой.

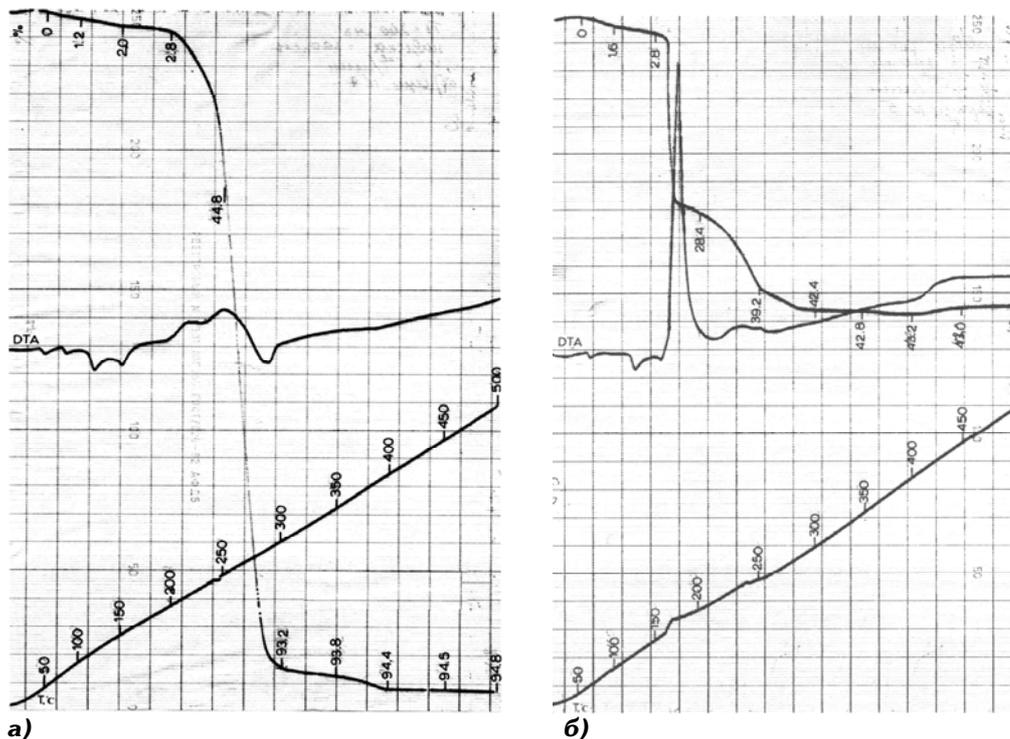
Известны случаи несанкционированных взрывов, обусловленных самопроизвольным экзотермическим разложением скважинных зарядов ГЛТ-20 при их контакте с буровым шламом, содержащим пирит [1, 2].

Термодинамические расчеты вероятности взаимодействия плава аммиачной селитры и тринитротолуола с пиритом, выполненные в [3] показывают, что такое взаимодействие возможно даже при стандартных условиях, однако, в силу кинетических затруднений (высокая энергия активации процесса) осуществляется, как правило, только при повышенных температурах.

Так, введение в матрицу ГЛТ-20 ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 90% масс,  $\text{H}_2\text{O}$  – 10%) пирита начиная с 1%, принципиально изменяет характер кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) (рис. 1). В присутствии пирита наблюдается снижение температуры начала термического разложения селитры на (50–60) °С. Термолиз сопровождается выделением большого количества тепла и происходит в узком температурном интервале (150–180) °С.

Установлено, что в отличие от АС тринитротолуол способен взаимодействовать с пиритом при стандартных условиях. Как следует из данных спектрофотометрических измерений (рис. 2) УФ-спектры водных растворов 2,4,6-тринитротолуола после контакта с пиритом претерпевают необратимые изменения. Оптическая плотность раствора возрастает в несколько раз при изменении характеристических частот в спектре поглощения.

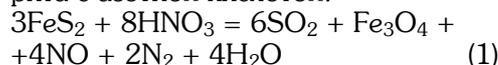
Расчеты показывают, что химическое взаимодействие тротила и пирита сопровождается выделением значительного количества тепла ( $Q_p \approx 2000$  кДж/моль) [4] и может обеспечить



**Рис. 1. Термограмма (дериватогрaф Paulig& Erdey) матрицы ГЛТ-20 (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> - 90% масс., H<sub>2</sub>O - 10%): а) без добавок; б) с добавкой 5 % пирита**

возникновение локальных очагов разогрева, инициирующих термическое разложение всей массы заряда.

Самопроизвольное повышение температуры в скважине, необходимое для преодоления энергии активации реакций термодеструкции АС возможно и при взаимодействии пирита с азотной кислотой:

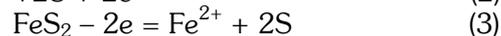


Реакция (1) характеризуется следующими термодинамическими параметрами: изменение стандартной свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{298}^0 = -1760,6$  кДж; тепловой эффект  $Q_{p, 298}^0 = 2275,7$  кДж. Азотная кислота в матрице ГЛТ образуется в результате гидролиза горячих растворов АС.

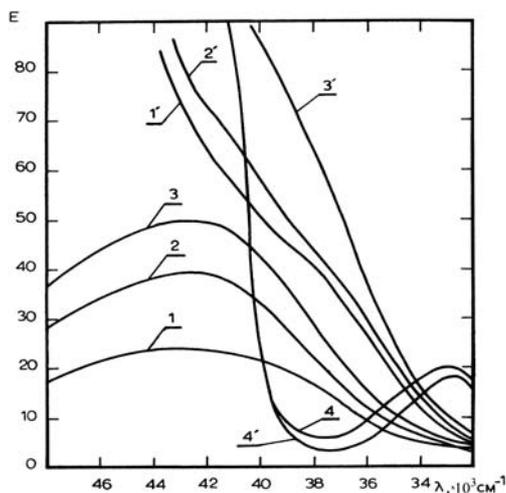
Кроме того, как известно [5], пластовые воды, контактирующие с пи-

ритсодержащими породами, имеют кислую реакцию. 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).

Как следует из диаграммы Пурбэ для пирита и пирротина [5] поверхность сульфидных минералов при указанных значениях  $E$  и рН частично покрыта серой, образующейся по реакциям [6]:



Однако полной пассивации поверхности пирита серой в кислых



**Рис. 2** Спектрофотометрические кривые (спектрофотометр *Specord-M-40*) до и после контакта с пиритом: 1, 2, 3- водные растворы тринитротолуола ( $C = 4 \cdot 10^{-6}$ ,  $6 \cdot 10^{-6}$ ,  $8 \cdot 10^{-6}$  моль/л, соответственно); 4- раствор аммиачной селитры ( $C = 10^{-5}$  моль/л); 1', 2', 3', 4' - соответствующие спектрофотометрические кривые после контакта с пиритом

растворах не происходит из-за обратимых процессов ее восстановления:

$$S + 2H^+ + 2e = H_2S \quad (4)$$

Практически полная пассивация сульфидов железа происходит лишь в нейтральных и слабощелочных средах, когда их поверхность покрыта не только серой, но и оксидами железа (III) [7].

Таким образом, при контакте горячельющихся акваторов с обводненными сульфидными породами неизбежно образуется азотная кислота, которая, по-сути, является катализатором процессов термодеструкции как тротила, так и аммиачной селитры. Из выше изложенного очевидно, что применение акваторов для разрушения сульфидных руд недопустимо.

Альтернативой акваторам при дроблении крепких и весьма крепких пород являются эмульсионные взрывчатые вещества (ЭВВ). Все ЭВВ представляют собой обратные эмульсии высококонцентрированных растворов селитр в топливном компоненте, сенсибилизированные газовыми пузырьками или микросферами.

Для разрушения сульфидных руд в России нашли применение два базовых состава наливных ЭВВ: Фортис-С («Дино Нобель Раша») и Фрагмайт («ЕП», Канада).

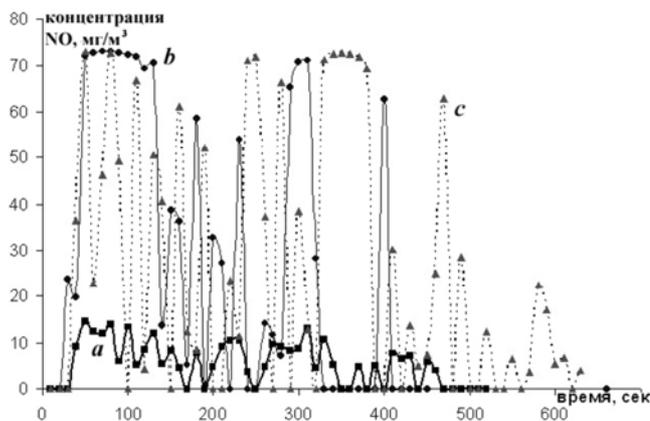
В Украине на Ингулецком ГОКе, горные породы которого характеризуются значительным содержанием сульфидных минералов, используют ЭВВ марки «Украинит».

ЭВВ Фортис представляет собой традиционный состав на основе монораствора АС, регулятора рН (кислота), эмульгатора и индустриального масла. Для сенсибилизации эмульсии применяют водный раствор нитрита и роданида натрия. В состав ЭВВ может быть введено от 5% до 40% пористой аммиачной селитры (ПАС).

Фортис-С отличается тем, что часть АС в растворе окислителя заменяют мочевиной (до 4%). Поскольку в горячих растворах идет интенсивный гидролиз мочевины, сопровождающийся ростом рН, ее введение, по мнению разработчиков, должно снижать вероятность экзотермических взаимодействий сульфидов с раствором АС.

Анализ интенсивности газовой выделения при контакте ЭВВ Фортис с пиритом показывает, что введение мочевины в раствор окислителя существенно снижает количество образовавшегося NO. Однако, при добавлении в эмульсию ПАС (Фортис-80) ингибирующее действие мочевины существенно ослабляется (рис. 3).

Для сравнения на рис. 3 приведена интенсивность выделения NO при контакте ЭВВ Украинит-ПП-2Б с пиритом. Окислитель ЭВВ Украинит

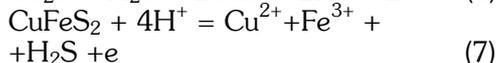
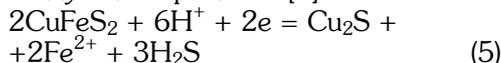


**Рис. 3. Динамика выделения токсичных газов (NO) при контакте с пиритом: а) Украинит-ПП-2Б; б) Фортис С 80 (с мочевиной) (20% гран. АС); в) Фортис- 80 (20% гран. АС)**

представляет собой раствор аммиачной и кальциевой селитры и имеет нейтральную реакцию (pH=7,6 – 8,2). Газогенерация осуществляется водным раствором пероксида водорода. Украинит-ПП-2 не содержит твердых добавок в виде АНФО или ПАС.

Как видно из рис. 3, вероятность несанкционированного разложения зарядов ЭВВ Фортис при контакте с сульфидами несоизмеримо выше, чем нейтрального, чисто эмульсионного ЭВВ марки Украинит. Последнее подтверждается и данными термического анализа (рис. 4).

Поскольку в любом случае Фортис-С имеет кислую реакцию, то на поверхности халькопирита и других сульфидов меди происходят следующие процессы [8]:



Аналогичные процессы протекают на поверхности борнита ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) и обусловлены окислением-восстановлением сульфидов меди [8]. Только в

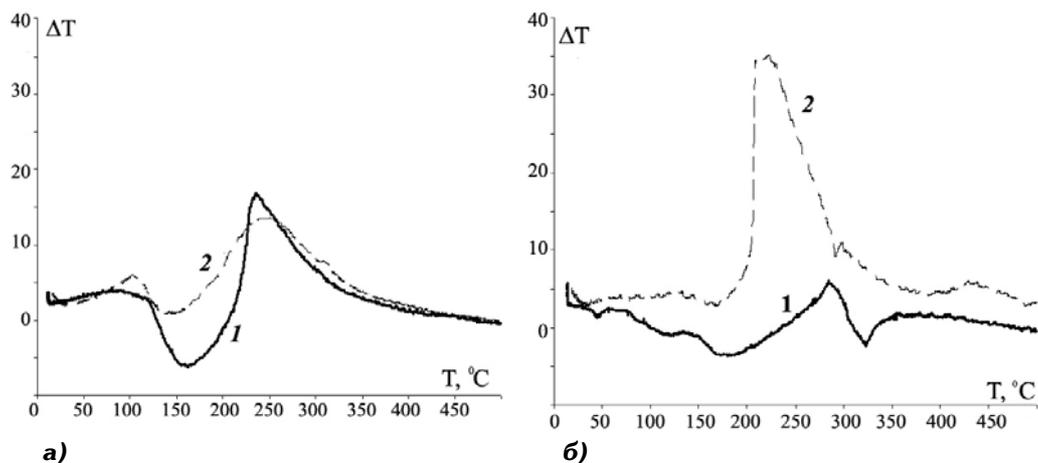
нейтральных средах на поверхности халькопирита образуется пленка оксида меди и гидроксида железа, предохраняющая минерал от дальнейшего окисления [9].

Реакции (5–7) приведены без учета редокс процессов взаимодействия сульфидов меди с азотной кислотой, образующейся в растворе окислителя ЭВВ Фортис-С и выполняющей роль катализатора разложения эмульсии при контакте с сульфидами.

Казалось бы, логичный подход к разработке ЭВВ для разрушения сульфидных руд реализован компанией «ЕП».

В состав окислителя ЭВВ Фрагмайт, применяемом на Лебединском ГОКе, помимо аммиачной селитры вводят кальциевую или натриевую селитру. Как известно [10], кальциевая селитра не только существенно снижает температуру кристаллизации раствора окислителя, но и предотвращает накопление азотной кислоты. Так, даже при длительном хранении бинарного раствора окислителя его водородный показатель находится в пределах pH=6,8 – 7,5, в то время как горячий монораствор АС уже через два часа имеет pH≤5. Для sensibilлизации эмульсии используют стеклянные микросферы, что также должно обеспечивать безопасное применение ЭВВ.

Однако, анализ интенсивности газовыделения при контакте ЭВВ Фрагмайт, содержащего 40% АНФО, с пиритом, показывает, что по количеству образовавшегося NO Фрагмайт значительно превосходит не только ЭВВ Украинит (рис. 5), но и Фортис-С (рис. 4).



**Рис. 4. Термограммы (Термоскан-2, НПП «Аналитприбор») эмульсионных ВВ без добавок (кривая 1) и с добавкой 5% пирита (кривая 2): а) Украинит-ПП-2Б; б) Фортис С-80 (20% АС)**

Вероятно, повышенная реакционная способность Фрагмайта обусловлена большим количеством АНФО в его составе.

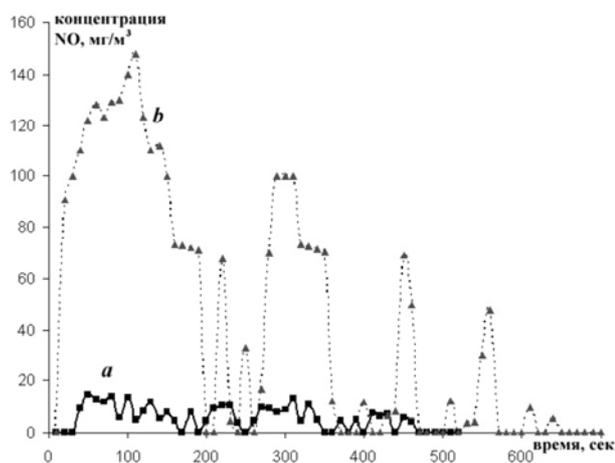
Известно [11], что введение АНФО или ПАС в состав эмульсионных ВВ приводит к существенному снижению их стабильности, водоустойчивости, а в ряде случаев и ухудшению де-

тонационных характеристик. Чем больше гранул селитры содержится в составе ЭВВ, тем выше вероятность их взаимодействия с кислыми пластовыми водами с образованием азотной кислоты.

Сравнительные данные по суммарному газовыделению исследованных ЭВВ и их базовых эмульсионных систем при контакте с пиритом (табл. 1) подтверждают этот вывод.

Измерения выделения вредных газов проводили посредством газоанализатора Дозор-СМ-5 (НПО «Орион») при температуре 40 °С непосредственно после введения в эмульсионную матрицу или ЭВВ 5% измельченного на воздухе природного пирита.

Следует заметить, что выделение большого количества NO<sub>2</sub>, который является очень сильным окислителем, маскирует фиксацию прибором газа H<sub>2</sub>S, за счет вторичных редокс



**Рис. 5. Динамика выделения токсичных газов (NO) при контакте с пиритом: а) Украинит-ПП-2Б; б) Фрагмайт 60 (40% АНФО)**

**Количество токсичных газов выделяющихся при контакте с пиритом**

Эмульсионная система	Количество газов, г/ кг ВВ			
	NO	NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>
<b>Базовые эмульсионные матрицы (БЭМ)</b>				
БЭМ Фортис (без мочевины)	22,36	5,65	10,28	0
БЭМ Фортис-С	2,00	0	3,21	0
БЭМ Фрагмайт	6,05	13,08	8,37	0
БЭМ Украинит	0,087	0	1,36	0
<b>Эмульсионные ВВ</b>				
Фортис 80 (без мочевины) (20% гран АС)	27,73	16,91	42,09	0,55
Фортис-С-80 (20% гран АС)	15,98	0,02	3,88	0
Фрагмайт-60 (40% АНФО)	более 52	151,54	0	0
Украинит-ПП-2	1,81	0	0,61	0

процессов в газовой фазе (таблица).

Исходя из вышеизложенного можно сформулировать некоторые требования к ЭВВ, применяемым для дробления сульфидных минералов:

- эмульсионные ВВ не должны содержать добавок АНФО и ПАС;
- раствор окислителя должен иметь нейтральную или слабощелочную реакцию (рН=7 – 8);
- эмульсия должна обладать высокой стабильностью при пониженных

температурах и давать возможность изготавливать ЭВВ на «холодной» эмульсии (20±10) °С.

Как следует из приведенных данных, наиболее полно перечисленным требованиям отвечает ЭВВ украинит-ПП-2. Высокая стабильность и детонационные характеристики ЭВВ Украинит-ПП-2 [12] позволяют использовать его для дробления сульфидосодержащих пород как на открытых, так и подземных горных работах.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Подозерский Д.С., Едигарев С.А., Власова Е.А. и др. Перспективы совершенствования составов водосодержащих взрывчатых веществ//Взрывное дело.-1999.- □92/46.- С.117-119.
2. Галкин В.В., Ветлужкин В.Л., Павлютенков В.М. Причины разложения и отказов заряда аквагола//Безопасность труда в промышленности.-1988.-№10.- С.47-49.
3. Коваленко И.Л. Разработка и исследование гетерогенных систем на основе нитратов кальция и аммония/Автореферат дисс. на соиск. уч.ст. канд.тех.наук Дн-ск: УГХТУ, 2002.-
4. Коваленко И.Л., Куприн В.П. Исследование причин самопроизвольного разложения аммиачноселитренных горячельющихся ВВ на пиритсодержащих рудах//Матеріали I Всеукраїнської науково-практ. конф., Україна наукова-2001". -Т.9. Дн-ськ, 2001.- С.43-50.
5. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов.- М.:Мир.-1981.- 575 с.
6. 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.ХХІІ, вып.10.- С.1394-1398.
7. Кудайкулова Г.А., Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Электрохимическое восстановление диоксида на пирите //Электрохимия.- 1990.- Т.ХХVІ, вып.8.- С.1025-1030.
8. Кудайкулова Г.А., Радюшкина К.А., Тарасевич М.Р. Электрохимия сульфидных минералов. Редокс-превращения борнита//Электрохимия.- 1989.-Т.ХХV, вып.5.- С.627-631.
9. Абрамов А.А. Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд.-М.:Недра.-1978.- С.

10. *Куприн В.П., Крысин Р.С.* Теоретические основы разработки рецептур эмульсионных ВВ, не сенсibiliзируемых аэраторами// Взрывное дело: Сборник научных трудов. М.: Изд-во «Мир горной книги».-2007.- Вып.5.- С.249-263.

11. Патент РФ №2326725 С2. Эмульсионная фаза, обладающая повышенной стабильностью. Оpubл. 20.06.2008.

12. *Горинов С.А., Куприн В.П., Коваленко И.Л.* Оценка детонационной способности эмульсионных взрывчатых веществ// Высокоэнергетическая обработка материалов: Сборник научных статей.- Днепропетровск. НГУ:Арт-Пресс.-2009.- С.18-26. **ГИАБ**

### Коротко об авторах

*Куприн В.П.* – доктор химических наук, профессор,  
*Коваленко И.Л.* – кандидат технических наук, доцент,  
Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
e-mail: [kuprinvp@mail.ru](mailto:kuprinvp@mail.ru), [arragon@rambler.ru](mailto:arragon@rambler.ru), [ooo-ekkom@mail.ru](mailto:ooo-ekkom@mail.ru)



---

## РУКОПИСИ, ДЕПОНИРОВАННЫЕ В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ГОРНОГО УНИВЕРСИТЕТА

**Зульфугарзаде Т.Э.**, к.ю.н, профессор, заведующий кафедрой государственно-правовых и криминологических дисциплин факультета политологии и права ГОУ ВПО «Российская экономическая академия имени Г.В. Плеханова»

МЕЖДУНАРОДНО-ПРАВОВЫЕ ОСНОВЫ И РАЗВИТИЕ КОНЦЕПЦИИ БЕЗОПАСНОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ (769/08-10 от 07.06.10),

*Рассматриваются основы международного и национально-правового регулирования безопасного производства и распространения наноматериалов; вносятся предложения по совершенствованию законодательной регламентации и стандартизации nanoиндустрии в странах с интенсивно-развивающейся экономикой.*

*Ключевые слова: эколого-правовое регулирование выпуска наноматериалов, концептуальные подходы к международно-правовому регулированию нанотехнологий, правовое обеспечение производства и распространения наноматериалов, nanoпродукция, nanoиндустрия, «FramingNanoRu», «Наноформат-Россия»*

**Zulfugarzade T.E.**, Doctor of Law, Professor, Head, Chair of Law and Criminology, Department of Political Science and Law, Plekhanov Russian Academy of Economics

AN INTERNATIONAL LEGAL FRAMEWORK AND NANOTECH'S SAFETY CONCEPT EVOLUTION IN RUSSIA

*The paper covers the framework of international and national regulation on nanomaterials safe production and distribution; makes suggestions for improving a legal regulation and standardization of nanotechnology in countries with rapidly-growing economies.*

*Key words: ecological and legal regulation of nanomaterials, conceptual approaches to an international legal regulation of nanotechnology, legal assurance in the manufacturt and distribution of nanomaterials, nanoproducts, nanoindustry, "FramingNanoRu", "Nanoformat-Russia".*