УДК 622.235

С.А. Козырев, Е.А. Власова, А.В. Соколов, М.А. Зевакин

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭМУЛЬСИОННОЙ МАТРИЦЫ

Приведен сравнительный анализ и оценка качества сырьевых компонентов эмульсионной матрицы и рассматривается одна из возможных причин приготовления некачественной эмульсионной матрицы, использование которой приводит к проблемам при изготовлении взрывчатого вещества. Показано, что аммиачная селитра для производства эмульсионной матрицы не должна содержать кремний и железо, которые в процессе приготовлении раствора окислителя при определенных условиях способны образовывать нерастворимые гелеобразные осадки большого объема.

Ключевые слова: эмульсионные взрывчатые вещества, газификация эмульсионной матрицы, аммиачная селитра, раствор окислителя, детонационные характеристики.

Свойства эмульсионной матрицы (ЭМ), использующейся для изготовления эмульсионных взрывчатых веществ (ЭВВ) можно разделить на две группы: эксплуатационные и термодинамические. Эксплуатационные – это физическая стабильность, реологические и прочие физико-механические свойства самой матрицы и ЭВВ, а также чувствительность взрывчатого вещества. Термодинамические свойства характеризуют взрывчатую смесь – это кислородный баланс, теплота взрыва, объем газообразных продуктов взрыва, работа взрыва. Эксплуатационные и термодинамические свойства ЭМ определяются компонентным составом смеси (количественным и качественным), а также степенью смешения компонентов. Различия компонентного состава матрицы обусловлены условиями применения ЭВВ – либо для открытых горных работ, либо в подземных условиях, со всеми ограничениями применения, а также возможностью применения по породам и рудам, содержащим сульфиды.

Количественное содержание компонентов эмульсионной матрицы различных заводов изготовителей примерно одинаково: аммиачная селитра 73–80%; топливная фаза 2–10%; вода

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 12. С. 222–224.
© 2016. С.А. Козырев, Е.А. Власова, А.В. Соколов, М.А. Зевакин.

10–15% и небольшое количество других добавок – до 0,4%, в зависимости от специфики условий применения. Основной компонент это аммиачная селитра, которая при небольшой стоимости имеет высокую растворимость, удовлетворительный кислородный баланс и в процессе взрывчатого разложения не образует твердых веществ.

В значительной степени качество ЭМ обуславливается качеством раствора окислителя применяемого для ее изготовления. Для производства раствора окислителя заводы изготовители используют различные типы плотной аммиачной селитры (АС) марок: А – для промышленности; Б – для сельского хозяйства. Как показала практика, эксплуатационные характеристики ЭВВ, изготовленные на селитре марки Б, не всегда являются оптимальными. При изготовлении матрицы образуется большое количество нерастворимого осадка, что приводило к расслоению матрицы, не полному эмульгированию, а при газификации ЭВВ наблюдались отклонения, которые выражались в разной скорости газификации, отличной от таковой для ЭМ, изготовленных на иных марках АС.

Основным условием качественного изготовления ЭВВ является чистота сырьевых компонентов и отсутствие мешающих примесей. Следует отметить, что контроль большинства показателей качества сырьевых компонентов, используемых в производстве ЭМ, проводится путем установления соответствия ГОСТ или другой нормативной документацией значений параметров качества, указанных в сертификатах, поставляемых совместно с каждым сырьевым компонентом.

Качество эмульсионной матрицы также зависит от эмульгаторов, которые обеспечивают стабильность и водостойкость высококонцентрированных обратных эмульсий, содержимое дисперсной фазы которых достигает 90%. Вопрос применения эмульгаторов для изготовления эмульсионной матрицы также широко рассмотрен и описан в научной литературе. Основные требования к эмульгаторам изложены в [1–3].

Требования к жидкому горючему, как компоненту эмульсионной матрицы, обусловлены, прежде всего, ее теплотворной способностью и реологическими характеристиками. Кроме того, жидкое горючее должно иметь температуру вспышки не ниже 70 °С, невысокую стоимость, и быть доступным.

По определению эмульсия это механическая смесь двух не смешивающихся при обычных условиях жидкостей, обычно неорганического и органического происхождения, стабилизи-

рованная добавкой эмульгатора [2, 3]. Чтобы приготовить стабильную эмульсию для изготовления взрывчатой композиции все компоненты смеси должны находиться в жидком состоянии. В нашем случае это горячий раствор окислителя и подогретая топливная фаза, состоящая из жидкого углеводородного горючего и эмульгатора. Эмульгатор перед приготовлением эмульсии находится в топливной фазе, т.к. у нас рассматривается «обратная эмульсия» или «вода в масле». В процессе приготовления эмульсии в смесителе температура компонентов падает, поэтому изначально они берутся с более высокой температурой, обеспечивающей жидкое состояние. С топливной фазой при падении температуры фазовых изменений не происходит. Все проблемы возникают с неорганическим компонентом. При охлаждении насыщенного раствора аммиачной селитры неизбежно начинается процесс кристаллизации – образования твердой фазы. В таком случае приготовить эмульсию становится невозможно. Даже только приготовить, не говоря о получаемом качестве эмульсии. Поэтому важно, чтобы компонент эмульсии аммиачная селитра был чист, не имел примесей и характеристики его отвечали бы заявленным. Иначе могут быть проблемы, как при изготовлении эмульсии, так и при ее хранении и приготовлении ЭВВ.

При производстве эмульсионной матрицы для изготовления эмульсионных взрывчатых веществ существуют требования технических условий по качеству применяемых для их изготовления компонентов. Показатели качества эмульсионной матрицы следующие: внешний вид; температура и динамическая вязкость. Значение вязкости тесно связано с качеством приготовления раствора окислителя. В первую очередь он должен быть гомогенным и иметь, возможно низкую температуру выпадения кристаллов. Кристаллические включения (содержащиеся в компонентах раствора окислителя или появляющиеся в процессе приготовления раствора по определенным причинам) отрицательно будут сказываться на устойчивости и эмульсионной матрицы и взрывчатого вещества в дальнейшем. Однородность раствора обеспечивается требованием растворимости компонентов в применяемом количестве воды для растворения. Температура раствора окислителя поступающего на эмульгирование должна быть значительно выше температуры кристаллизации составляющих его компонентов при данном содержании воды. Содержание воды лимитируется, т.к. в свою очередь оказывает влияние на длительность хранения эмульсионной мат-

рицы, устойчивость будущего ВВ, его плотность и детонационные свойства.

При приготовлении раствора окислителя в производственных условиях в некоторых случаях происходит образование осадка. С целью изучения причин образования промышленного осадка при изготовлении раствора окислителя сначала были проанализированы нормативные документы сырьевых компонентов, применяемых при изготовлении эмульсионной матрицы. Анализ компонентов начали с аммиачной селитры, как самого массового компонента в эмульсионной матрице. Для анализа были взяты два образца. Образец № 1 – аммиачная селитра произведенная как химическая продукция. Образец № 2 – как минеральное удобрение.

Селитра аммиачная (нитрат аммония) с 1 июля 2014 г выпускается по ГОСТ 2-2013 [4]. В зависимости от назначения селитру выпускают двух марок: А – для промышленности; Б – для сельского хозяйства. Также в стандарте [4] (п. 3.2) указано, что допускается применение для промышленных целей селитры марки Б.

В соответствии со стандартом ГОСТ 2-2013 для обеспечения сохранности товарных свойств продукции при транспортировании и хранении селитру марок А и Б выпускают с применением стабилизирующих добавок, содержащих кальций в виде нитрата кальция, магний в виде нитрата магния, сульфат или сульфат в сумме с фосфатом. Селитру марок А и Б с сульфатной и сульфатно-фосфатной добавками выпускают только с применением поверхностно-активных антислеживающих добавок. Содержание соответствующей стабилизирующей добавки в селитре должно составлять:

- для магнийсодержащей добавки массовая доля нитратов кальция и магния в пересчете на MgO – от 0,2% до 0,5%;
- для сульфатной добавки – массовая доля сульфата аммония от 0,3% до 0,7%;
- для сульфатно-фосфатной добавки – массовая доля сульфата аммония в сумме с фосфатом аммония от 0,3% до 0,7%.

На первом этапе проводили химический анализ образцов с определением: суммарной массовой доли нитратного и аммонийного азота в пересчете на NH_4NO_3 в сухом веществе; массовую долю нитратов кальция и магния в пересчете на MgO; массовую долю сульфата аммония и массовую долю фосфата аммония. Результаты анализа приведены в табл. 1.

По результатам анализа был сделан вывод, что в качестве стабилизирующей добавки образцы селитры содержат добавку

Таблица 1

Результаты химического анализа образцов аммиачной селитры

Анализируемый компонент в аммиачной селитре	Содержание компонента в аммиачной селитре		
	образец № 1	образец № 2	ГОСТ 2-2013 (марки А и Б)
Σ NH_4^+; NO_3^-: NH_4NO_3 в сухом веществе, % азот в сухом веществе, %	 99,2 н/н	 н/н 34,8	 не менее 98 не менее 34,4
MgO, %	0,44	0,42	0,2–0,5
$(NH_4)_2SO_4$, %	н/о	н/о	0,3–0,7
$(NH_4)_3PO_4$, %	н/о	н/о	0,3–0,7
Примечание: н/н – не нормируется; н/о – не обнаружено			

нитратов кальция и магния, и в этом случае они не должны содержать поверхностно-активных добавок.

Наличие в образцах поверхностно-активных добавок устанавливали методом хромато-масс-спектрометрии. Определение основано на выделении органических соединений из образцов селитры экстракцией дихлорметаном и исследовании с помощью хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010 фирмы SHIMADZU с программным обеспечением для обработки данных. Идентификацию органических соединений проводили путем сравнения полученных масс-спектров со спектрами, содержащимися в компьютерной библиотеке баз данных NIST 27.

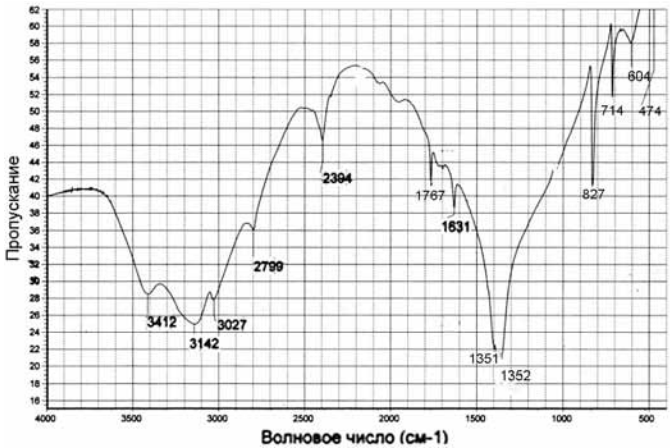

Рис. 1. ИК-спектр образца аммиачной селитры № 1

Пробы готовили ультразвуковой экстракцией из сухих образцов и экстракцией из водных растворов образцов аммиачной селитры. Разделение производили хроматографическим способом на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м с температурной программой 40°/мин (5 мин) – 20°/мин – 300°/мин (5 мин). Температура инжектора 300 °С, температура детектора 290 °С. Показано, что органических соединений в пробах не содержится.

ИК-спектр нитрата аммония характеризуются наличием характерных полос колебаний ионов аммония в области ν = 3335–3030 см$^{-1}$ и δ = 1485–1390 см$^{-1}$ и нитрат иона в области ν = 1410–1340 см$^{-1}$ и δ = 860–800 см$^{-1}$. В ИК-спектрах образцов аммиачной селитры (рис. 1) присутствуют указанные выше полосы характерные ионам аммония и нитрат-ионам.

Присутствия фосфат-иона (ν = 1100–950 см$^{-1}$) и сульфат-ионов (ν = 1130–1080 см$^{-1}$) не обнаружено.

Проведенный количественный и качественный анализ образцов аммиачной селитры позволяет сделать вывод, что по химическому составу образцы аммиачной селитры соответствуют ГОСТ 2-2013. В качестве стабилизирующей добавки образцы содержат нитраты кальция и магния. Поверхностно-активных добавок нет.

Тем не менее, методом атомно-эмиссионной спектрометрии определяли наличие 44 элементов в анализируемых образцах. Значимо обнаружено присутствие в образцах пяти элементов. Результаты спектрального анализа представлены в табл. 2.

Все образцы содержат равное количество кальция (0,1%) и магния (0,3–1,0%). Образец № 1 не содержит алюминий и кремний, в то время как образец № 2 содержит эти элементы: ≥ 0,0001 (Al)% и 0,01 – 0,03% (Si). Содержание железа в образце № 1 ≤ 0,001%, а в образце № 2 – 0,001%, что на порядок больше допустимых значений указанных в табл. 1 (0,0005%).

Таблица 2

Результаты спектрального анализа образцов аммиачной селитры

Определяемый элемент	**№ 1**	**№ 2**
Mg	0,3–1,0	0,3–1,0
Al	–	≥ 0,0001
Fe	≤ 0,001	0,001
Ca	0,1	0,1
Si	–	0,01

Таблица 3

Технические требования к плотной АС

Наименование сырьевого компонента	**Аммиачная селитра плотная**
Требования к материалу	1. Аммиачная селитра не должна содержать органических антислеживающих добавок типа «Лиламин» и др. 2. Технические характеристика селитры должны соответствовать требованиям ГОСТ 2-2013 «Селитра аммиачная». 3. Селитра не должна быть пористой или пониженной плотности. 4. Селитра должна быть марки А (для промышленного использования). Допускается использование АС марки «Б» после проведения дополнительных испытаний с подтверждением ее пригодности для целей производства ЭМ.
Основные показатели качества	1. Суммарная массовая доля нитратного и аммонийного азота в пересчете на NH_4NO_3 должна быть не менее 98%. 2. Массовая доля воды должна быть не более 0,3% масс. 3. pH 10%-го водного раствора не менее 5. 4. Рассыпчатость не менее 100%. 5. Содержание ионов хлора менее 10 мг/л. 6. Содержание ионов железа (Fe^{3+}) менее 5 мг/кг (0,0005%). 7. Суммарное содержание органических примесей менее 50 мг/л. 8. Отсутствие фосфорных примесей.
Требования к упаковке	Полипропиленовые биг-беги с полиэтиленовым вкладышем внутри и полиэтиленовой оболочкой снаружи.

Технические требования к плотной аммиачной селитре, используемой компанией «Орика СиАйЭс» в процессе приготовления эмульсионного ВВ «Сабтэк» представлены в табл. 3.

В действующем стандарте (ГОСТ 2-2013) содержание нерастворимых примесей в аммиачной селитре не нормируется. В более ранних стандартах (ГОСТ 2-75) указывалось, что содержание нерастворимых примесей в селитре марки А не должно составлять более 0,2%. Согласно «ГОСТ 29238-91 Нитрат аммония технический. Метод определения содержания вещества, не растворимого в воде (гравиметрический)» [5] было проведено определение нерастворимых примесей в аммиачной селитре.

Рис. 2. Осадок при растворение образцов № 1 и 2 аммиачной селитры

На рис. 2, *а* приведена фотография, выполненная в процессе растворения 100 г аммиачной селитры. Слева – образец № 1, справа – № 2. При растворении различных образцов селитры растворы окрашиваются не одинаково. Раствор образца № 1 бесцветный и прозрачный. Раствор образца № 2 – окрашен и мутный.

После отстаивания в течение суток раствор № 2 также становится прозрачным, окрашенная муть выпадает в гелеобразный осадок, что видно на фотографии (рис. 2, *б*). Осадок раствора № 2 собирается на фильтре (рис. 2, *в*). После процедуры высушивания фильтра с осадком определяли содержания вещества, не растворимого в воде. Для образца № 1 все перешло в раствор, нерастворимого содержания нет. Для образца № 2 содержание высушенного нерастворимого осадка составило 0,01%.

Похожий эксперимент провели с навеской аммиачной селитры большей массы. После процедуры высушивания определяли содержания вещества, не растворимого в воде. Для образца № 1 все перешло в раствор, нерастворимого содержания нет. Для образца № 2 содержание нерастворимого составило те же самые 0,01%.

Технологический процесс приготовления раствора окислителя состоит из следующих основных операций: подготовка воды заключается в подогреве ее в аппарате растворения до температуры $80^{\pm}5$ °С. Затем при перемешивании начинается подача гранулированной аммиачной селитры. В процессе приготовления раствора окислителя соблюдают следующие технологические режимы по температуре в аппаратах растворения ($80^{\pm}5$ °С); плотности раствора (1,365–1,375 г/см^3) и температуре кристаллизации – 61–66 °С. Для аммиачной селитры растворимость – 400 г в 100 мл воды при температуре 60 °С. Необходимое количество воды для условий – 60 °С составляет 4000 кг. В указанном выше количестве воды при температуре 60 °С все компоненты окислителя находятся в растворенном состоянии.

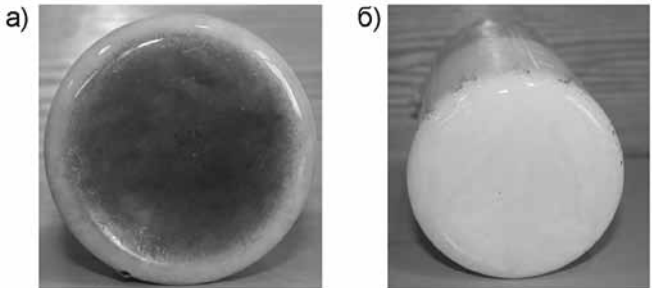

Рис. 3. Кристаллизация раствора окислителя, приготовленного с использованием различных образцов селитры

В лабораторных условиях были приготовлены растворы окислителя на образцах аммиачной селитры № 1 и 2. На рис. 3, *а* приведена фотография осадка, выпадающего при охлаждении раствора окислителя, содержащего аммиачную селитру (образец № 2). Рыжая окраска осадка обусловлена присутствием железа.

При растворении аммиачной селитры из образца № 1 после кристаллизации осадка вообще не образуется (рис. 3, *б*).

Анализируя вышесказанное, по компонентному и количественному составу используемого сырья, следует вывод, что возможное суммарное количество нерастворимого осадка при приготовлении, например, 20 т раствора окислителя составит не более 5 кг в пересчете на сухое вещество.

Тем не менее, как уже указывалось выше, при использовании аммиачной селитры в некоторых случаях происходит образование большего количества осадка, поэтому исследование было продолжено. И в табл. 4 приведены результаты химического анализа производственного осадка раствора окислителя после манипуляций с выделением нерастворимой его части.

С учетом количества сухого остатка содержание кремния в промышленном осадке составляет 2,5%; железа – 0,75%; алюминия – 0,25%.

Таблица 4

Результаты химического анализа осадка раствора окислителя

Определяемый элемент в пробе образца промышленного осадка	**Содержание, %**	
	проба № 1	**проба № 2**
Al	3,11	3,55
Fe	11,82	14,53
Si	45,97	50,61

По результатам проведенного спектрального элементного анализа образцов аммиачной селитры и различия в образовании осадка при растворении образцов аммиачной селитры № 2 можно сделать следующие выводы.

Известно, что кремний, железо и алюминий могут образовывать оксигидраты, которые при определенных условиях (pH раствора, повышенная температура) образуют коллоидные растворы, способные к гелеобразованию [6]. Гели характеризуются наличием пространственной структуры и адсорбционной способностью, которые обеспечиваются физическими поверхностными силами взаимодействия частичек. Структура гелей «рыхлая» и «пустоты» заполнены растворами, или как возможно в рассматриваемом случае – выпадающими в осадок при понижении температуры кристаллами аммиачной селитры. При дегидратации в процессе сушки гидратная вода теряется, т.е. если осадок высушить при температуре выше 100 °С, то образуется продукт значительно меньшего объема.

Таким образом, аммиачная селитра для производства эмульсионной матрицы не должна содержать кремний и железо, которые в процессе приготовлении раствора окислителя при определенных условиях способны образовывать нерастворимые гелеобразные осадки большого объема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Колганов Е. В.*, *Соснин В. А.* Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества. 1-я книга (Составы и свойства). – Дзержинск Нижегородской области: Изд-во ГосНИИ «Кристалл». 2009. – 592 с.

2. Эмульсия /пер. с англ. Л.: Химия, 1972. – 452 с.

3. Мицеллобразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Мителл. – М.: Мир, 1980. – 597 с.

4. ГОСТ 2-2013. Селитра аммиачная. Технические условия.

5. ГОСТ 29238-91. Нитрат аммония технический. Метод определения содержания вещества, не растворимого в воде (гравиметрический).

6. *Сухарев Ю. И.* Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 120 с. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Козырев Сергей Александрович[1] – доктор технических наук,
старший научный сотрудник, зав. лабораторией,
e-mail: skozyrev@goi.kolasc.net.ru,
Власова Елена Анатольевна[1] – кандидат технических наук,
доцент, старший научный сотрудник,
e-mail: vlasova@goi.kolasc.net.ru,
Соколов Александр Всеволодович[1] – научный сотрудник,
e-mail: sokolov@goi.kolasc.net.ru,

Зевакин Максим Александрович – кандидат химических наук,
руководитель ППТ в СНГ, ЗАО «Орика СиАйЭс»,
e-mail: maxim.zevakin@orica.com,
[1] Горный институт Кольского научного центра РАН.

Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2016. No. 12, pp. 222–224.

UDC 622.235

S.A. Kozyrev, E.A. Vlasova, A.V. Sokolov, M.A. Zevakin

COMPARATIVE ANALYSIS AND QUALITY CONTROL OF RAW MATERIALS EMULSION MATRIX

The paper presents a comparative analysis and quality control of the raw ingredients of the emulsion matrix. One of possible reasons for the preparation of low-quality emulsion matrix, the use of which will lead to problems in the manufacture of explosives. It is shown that for the production of emulsion matrix the ammonium nitrate should not contain silicon and iron, which during preparation of the oxidizer solution under certain conditions capable of forming a large amount of gel precipitates.

Key words: emulsion explosives; gasification emulsion matrix; ammonium nitrate; oxidizing solution; detonation characteristics.

AUTHORS

Kozyrev S.A.[1], Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher,
Head of Laboratory, e-mail: skozyrev@goi.kolasc.net.ru,
Vlasova E.A.[1], Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor,
Senior Researcher, e-mail: vlasova@goi.kolasc.net.ru,
Sokolov A.V.[1], Researcher, e-mail: sokolov@goi.kolasc.net.ru,
Zevakin M.A., Candidate of Chemical Sciences,
Team Leader CIS Product Process Implementation & Support I Projects & Technology,
Joint-Stock Company «Orica CIS», 119034, Moscow, Russia,
e-mail: maxim.zevakin@orica.com,
[1] Mining Institute of Kola Scientific Centre of Russian Academy of Sciences,
184209, Apatity, Russia.

REFERENCES

1. Kolganov E.V., Sosnin V.A. *Emul'sionnye promyshlennye vzryvchatye veshchestva. 1-ya kniga. Sostavy i svoystva* (Industrial emulsion explosives. Book 1: Compositions and properties), Dzerzhinsk, Izd-vo GosNII «Kristall». 2009, 592 p.

2. *Emul'siya* (Emulsion), Leningrad, Khimiya, 1972, 452 p.

3. *Mitsellobrazovanie, solyubilizatsiya i mikroemul'sii.* Pod red. K. Mitell (Micellization, solubilization and microemulsion. Mitell K. (Ed.)), Moscow, Mir, 1980, 597 p.

4. *Selitra ammiachnaya. Tekhnicheskie usloviya. GOST 2-2013* (Ammonium nitrate. Specifications. State Standart 2-2013).

5. *Nitrat ammoniya tekhnicheskiy. Metod opredeleniya soderzhaniya veshchestva, ne rastvorimogo v vode (gravimetricheskiy). GOST 29238-91* (Ammonium nitrate for industrial use. Determination of matter insoluble in water. Gravimetric method). State Standart 29238-91).

6. Sukharev Yu.I. *Sintez i primenenie spetsificheskikh oksigidratnykh sorbentov* (Synthesis and application of special oxyhydrate sorbents), Moscow, Energoatomizdat, 1987, 120 p.