

Технология модифицирования аграрной аммиачной селитры в производстве энергоконденсированных систем

И.Л. Коваленко^{1*}, Д.В. Киященко²

¹ Украинский государственный химико-технологический университет,

² ООО «Укрвзривтехнология»

*Corresponding author. E-mail: il-kovalenko@mail.ru

Paper received 02.12.15; Accepted for publication 12.12.15.

Аннотация. Приведен способ модифицирования аграрной аммиачной селитры за счет обработки растворами натрия ортофосфата с последующей сушкой. Показана необходимость сушки селитры при разряжении. Модифицированные гранулы обеспечивают поглощение до 7,5 % жидкого топлива при сохранении исходной прочности гранул. Показано, что прочностные характеристики обеспечиваются за счет создания в гранулах жесткого каркаса из малорастворимых соединений. Разработана технология модифицирования аммиачной селитры и получения высокостабильных гранулированных взрывчатых веществ для применения в подземных горных разработках.

Ключевые слова: аммиачная селитра, модифицирование, натрий ортофосфат

Введение. Безопасной альтернативой тротиловым взрывчатым веществам (ВВ), которые используются в горной промышленности, являются эмульсионные и смесевые энергоконденсированные системы (ЭКС) на основе аммиачной селитры.

Опыт использования таких систем на подземных работах США и Канады показывает, что применение смесевых ВВ типа аммиачная селитра – жидкий нефтепродукт (АС-ДТ, Игданит, АНФО) экономически оправдано и позволяет снизить стоимость взрывных работ на 40–50% [1].

Основными недостатками АНФО, которые сдерживают их применение на подземных горных разработках Украины, является низкая физическая стабильность во времени, недостаточные детонационные параметры, наличие в системе нефтепродуктов.

На основании обобщенного опыта применения различных гранулированных ВВ в шахтах не опасных по газу и пыли, могут быть сформулированы основные требования к АНФО: 1) физическая стабильность в течение не менее 7 дней; 2) сохранение сбалансированности окислитель-горючее в каждой части заряда (в идеале – в каждой грануле); 3) прочность гранул селитры должна выдерживать пневматическую транспортировку и зарядание; 4) отсутствие в составе нефтепродуктов; 4) детонационные параметры должны обеспечивать эффективное применение в шпурах и скважинах малого диаметра (32–80 мм).

Краткий обзор публикаций по теме. Существующие пути повышения физической стабильности АНФО предполагают использование пористой аммиачной селитры либо повышение впитывающей способности аграрной аммиачной селитры за счет предварительной обработки или термического воздействия.

Использование пористой или термообработанной аммиачной селитры (АС) позволяет решить проблему миграции топливной фазы с поверхности гранул аммиачной селитры. Однако, даже при использовании мелкогранулированной ($d_{\text{гранулы}} = 0,5–1,2$ мм) пористой аммиачной селитры не удается снизить критический диаметр детонации открытого заряда меньше 63 мм [2], что не обеспечивает надежную детонацию шпуровых зарядов АНФО, особенно в условиях их увлажнения.

При этом, массовое производство отечественной низкоплотной селитры в Украине отсутствует, а большинство марок пористой АС, производимых в

других странах, при высоких показателях впитывающей способности имеют недостаточную статическую прочность (3,0–5,0 Н/гранулу). Использование такой селитры приводит к переизмельчению гранул в процессе зарядания. В отличие от пористой, рядовая аммиачная селитра аграрного назначения имеет достаточную прочность (не менее 0,8–1,0 Н/гранулу), однако характеризуется низкой удерживающей способностью по отношению к жидкому топливу (не более 2,5–3,0% масс.). При этом в случае заводской обработки гранул селитры антислеживающими добавками впитывающая способность АС по отношению к топливу снижается еще в несколько раз.

Известны способы повышения удерживающей способности аграрной АС по отношению к жидкому топливу за счет термической обработки. В результате модификационных переходов аммоний нитрата в структуре гранул происходят изменения, которые обеспечивают увеличение удельного объема гранул [3,4]. В дальнейшем, согласно технологии описанной в [4] «поризованные» гранулы АС пропитывают дизельным топливом под избыточным давлением до 0,5 МПа с получением смесевой системы «Игданит высокого давления – ИВД-5».

Действительно, гранулы АС представляют собой капиллярно-пористое тело, покрытое твердой оболочкой из самых легких кристаллов [5] при общей пористости от 6,0 до 8,2% масс. При этом наблюдается бимодальный характер распределения пор: макропоры с максимумом 104 нм и переходные поры с максимумом 10–100 нм [5].

Следует отметить, что впитывающая способность АС по отношению к жидкому топливу реализуется только за счет макропор и удержания поверхностью гранул. Проникновение топлива в поры радиусом 10–100 нм затруднено за счет капиллярного эффекта.

Согласно уравнению Лапласа избыточное давление в капилляре радиусом $r=10$ нм, заполненным водой (поверхностное натяжение $\sigma = 72,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м), которая полностью смачивает селитру (краевой угол смачивания θ равен нулю), составляет:
$$\Delta P = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{r} = \frac{2 \cdot 72,8 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-9}} = 14,56 \text{ МПа} .$$

Соответственно, для капилляров с радиусом 100 нм избыточное давление будет составлять 1,456 МПа, то есть втрое выше, чем предложено в технологии получения ИВД-5 [4].

Цель. Разработка способа модифицирования аграрной аммиачной селитры, с целью увеличения впитывающей способности при сохранении прочности гранул, и разработка на его основе технологии получения высокостабильных энергоконденсированных систем.

Материалы и методы. Исследования проводили на аграрной аммиачной селитре марки Б с магниезальной и доломитной добавками производства ЧАО «Северодонецкое объединение АЗОТ», ПАО «Ривне-Азот», ПАО «Азот» г. Черкассы (Украина, ДСТУ 7370:2013), а также ТОО «КазАзот» (Казахстан), АО «Махам-чирчиқ» и АО «Farg'onaazot» (Узбекистан), ОАО «Минудобрения» (Россошь, РФ, ГОСТ 2-2013), AZ «Pulawy» (Польша). Впитывающую способность селитры по жидкому топливу определяли гравиметрически [6], влагу – методом сушки (105 °С). Статическую прочность гранул определяли по ГОСТ 21560.2-82. Изменение структуры поверхности модифицированных гранул селитры оценивали методом растровой электронной микроскопии. Для получения качественного изображения и формирования устойчивых условий съемки поверхность гранул была покрыта тонким слоем (50 – 100 Å) золота, полученным в условиях ионного напыления.

Для оценки ударной нагрузки при пневмозарядании применяли динамические испытания гранул селитры и энергоконденсированных систем на ее основе. Метод испытаний основан на многократном падении пробы аммиачной селитры с высоты 1 м, и заключается в следующем. На сите с ячейкой 1 мм отсеивают мелкую фракцию и пыль аммиачной селитры. Образец аммиачной селитры с диаметром частиц более 1 мм массой 130–150 г количественно переносят в трубу диаметром 50 мм длиной 1000 мм, материал трубы – токопроводящий полимер либо нержавеющая сталь. Труба закреплена в станине таким образом, чтобы обеспечить вращение по оси перпендикулярно образующей. После загрузки пробы трубу закрывают заглушкой и вращают 12 минут со скоростью 30 об/мин. Вращение реализуют неравномерно таким образом, чтобы осуществлялось падение гранул селитры с высоты 1 м. После окончания испытаний определяют долю измельченных гранул отсевом на сите 1 мм.

Результаты и их обсуждение. Как показали результаты испытаний, однократный прогрев АС до 65–70 °С незначительно увеличивает впитывающую способность по жидкому топливу (с 2% до 3–3,5%), при существенном снижении статической прочности (с 9 Н/гранулу до 3,9–3,2 Н/гранулу). Предварительная обработка гранул селитры 0,5–1,0% масс. воды с последующей сушкой приводит к практически полной потере прочностных характеристик. Динамические испытания не выдерживают более 75% гранул.

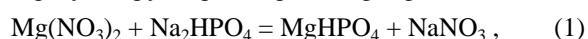
Модифицирование аграрной аммиачной селитры, должно предусматривать предварительную обработку, которая обеспечит не только раскрытие твердой оболочки гранул, но и создание жесткого каркаса [7], при котором каждая группа кристаллов в грануле АС помещена в ячейку из нерастворимых или менее растворимых в воде, чем аммиачная селитра веществ.

Реализация метода жесткого каркаса возможна за счет предварительной обработки селитры растворами солей, которые в процессе дальнейшей термообработ-

ки образуют в грануле более жесткие армирующие структуры. Метод должен предполагать также максимально возможное удаление влаги в диапазоне до 65 – 75 °С без образования сквозных пор, которые снижают статическую прочность гранул селитры.

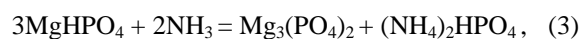
Большая часть аграрной аммиачной селитры, выпускаемой азотной промышленностью кондиционируется магниезальной или доломитной добавкой, т.е. содержит в своем составе нитраты кальция и магния. В результате экспериментальных исследований был разработан метод модифицирования аграрной АС, основанный на взаимодействии растворов натрий ортофосфата с кондиционирующей добавкой селитры.

Растворы натрий ортофосфата имеют щелочную среду за счет гидролиза ортофосфат-иона. При этом в растворе находятся преимущественно ионы HPO_4^{2-} , которые, взаимодействуя с нитратами кальция и магния образуют труднорастворимые фосфаты:



В дальнейшем, образовавшиеся по реакциям (1) и (2) фосфаты под действием аммиака, который появляется в системе в результате реакции нитрата аммония с щелочным раствором, способны образовывать еще менее растворимые двойные соли CaNH_4PO_4 и MgNH_4PO_4 (ПР=10⁻¹³).

Также при нагревании могут происходить реакции:



Порядок значений для ПР ортофосфатов магния и кальция составляет 10⁻²⁹.

Таким образом, предварительная обработка растворами натрий ортофосфата обеспечивает образованию в гранулах селитры жесткого каркаса представленного труднорастворимыми ортофосфатами магния или кальция.

Следующей задачей, которая стояла перед исследователями было максимально возможное удаление влаги из гранул селитры после обработки ее 0,5% масс. растворами солей.

Как показали эксперименты, сушка селитры при атмосферном давлении, как в статическом режиме, так и в гравитационном аппарате не обеспечивает удаления даже влаги, внесенной в систему во время обработки растворами солей.

Действительно, при сушке материала в области влажности гранул 0,3–1,0% масс. речь идет об удалении капиллярно связанной влаги. Кроме того, по причине достаточной растворимости нитрата аммония капилляры в грануле заполнены не водой, а насыщенным раствором соли, давление насыщенных паров над которым существенно ниже, чем над водой.

Исходя из этого, были проведены эксперименты по сушке предварительно обработанных гранул аммиачной селитры при температурах 65–75 °С в условиях разрежения (остаточное давление 10 кПа). В табл. 1 показана эффективность удаления влаги гранул аммиачной селитры, предварительно обработанных 0,5% водного раствора натрий ортофосфата, при атмосферном давлении и разрежении (остаточное давление 10 кПа).

Таблица 1. Влажность гранул при различных условиях сушки (65–75°C)

Исходная влажность гранул АС, %	Влажность АС после обработки 0,5% раствора Na ₃ PO ₄ , %	Влажность гранул АС после сушки, %	
		при атмосферном давлении	при P=10кПа
0,35	0,80	0,53	0,34
0,42	0,87	0,64	0,37
0,48	0,93	0,71	0,40
0,38	0,83	0,57	0,34
0,44	0,89	0,63	0,39
0,31	0,76	0,48	0,31

Как видно из табл. 1 сушка под разряжением обеспечивает полное удаление дополнительно внесенной влаги и частичное снижение исходной влажности АС. Однако более полного удаления влаги, определяемой по методу сушки (105°C) при выбранном режиме сушки достичь не удается.

Предложенный способ модифицирования позволяет полностью сохранить механико-прочностные характеристики гранул, а для некоторых образцов было достигнуто повышение динамической прочности гранул в 1,3–1,7 раза. Модифицированные гранулы АС обладают высокоразвитой поверхностью, которая позволяет удерживать более 7,5% масс. жидкого топлива. На рис. 1 представлены электронные фотографии гранул АС марки Б после «модифицирования».

Использование растворов натрия ортофосфата, которые обладают поверхностной активностью позволяет осуществлять модифицирование даже гранул, обработанных антислеживателями.

Следует отметить, что прочность гранул АС после модификации нарастает во времени и максимального значения достигает через 1–3 суток после обработки. Содержание P₂O₅ в конечном продукте 1,5–1,9% масс. Концентрация и количество раствора натрия ортофосфата при обработке зависит от прочности исходной АС.

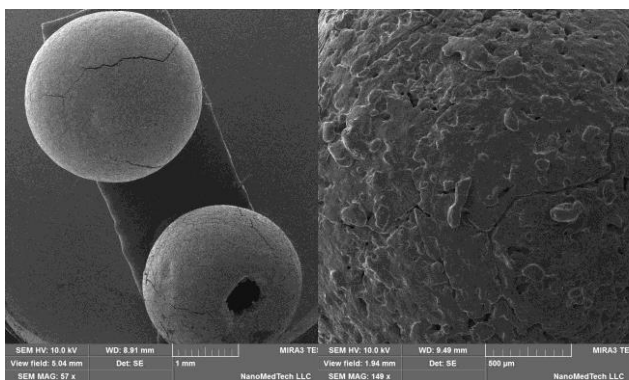


Рис. 1. Гранулы аммиачной селитры марки Б после модифицирования

При выборе оборудования для реализации разработанного способа модификации исходили из требований минимального травматического воздействия на гранулы АС во время сушки.

По результатам исследований были выданы исходные требования на проектирование цилиндрического вращающегося аппарата сушки аммиачной селитры под разряжением периодического действия. Данный

аппарат объемом 0,5 м³ был спроектирован с учетом требований безопасности при производстве промышленных взрывчатых веществ и изготовлен фирмой ООО «ВиВа Ltd» (Украина). Нагрев селитры происходит через стенку аппарата, теплоноситель вода.

Исходя из того, что более 80 % затрат тепла, необходимого для осуществления процесса, приходится на преодоление теплового эффекта полиморфного перехода IV-III ($\Delta H = 1,7$ кДж/моль) и прогрев материала гранул, технология сушки предполагает две стадии. На первой происходит нагрев предварительно обработанной растворами солей гранулированной АС до температуры 50 °С без разряжения, на второй – происходит непосредственно сушка под разряжением. Реализация двухстадийного процесса позволяет сократить время пребывания АС в аппарате, по сравнению с работой аппарата только при разряжении.

Разработанный способ модифицирования аграрной аммиачной селитры лег в основу технологии получения бестротилового энергоконденсированного систем заводского изготовления Украинит-АНФО (Пат. UA №79813, UA№8595).

Технология предполагает смешение горячей модифицированной аммиачной селитры непосредственно после аппарата сушки с топливным компонентом ОК (ТУУ 20.5-19436711-007:2012), состав которого разработан по результатам комплекса термических исследований аммиачно-селитренных ЭКС [8]. Топливный компонент ОК имеет температуру вспышки не менее 120 °С, и представляет собой смесь метиловых эфиров жирных кислот растительных масел, растительных масел и сиккативов (катализаторов окисления). Смешение с топливным компонентом ведут в гравитационном смесителе при охлаждении.

Украинит-АНФО представляет собой сыпучий, физически стабильный продукт (гарантийный срок 3 мес.), который обладает высокими взрывчатыми характеристиками (скорость детонации 3400–4100 м/с), эффективно работает в малых диаметрах (критический диаметр детонации открытого заряда 35–40 мм) и образует минимальное количество токсичных газов взрыва. Объем производства и применения Украинит-АНФО в шахтах Украины на сегодняшний день составляет 150–300 тонн/месяц.

Выводы. Предложенный метод модифицирования аграрной аммиачной селитры позволяет повысить впитывающую способность гранул по жидкому топливу до 7,5% масс. при сохранении механико-прочностных характеристик, и обеспечивает получение высокостабильных бестротилового систем для применения в подземных горных разработках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барон Л.В., Кантор В.Х. Техника и технология взрывных работ в США. – М.: Недра, 1986. – 376 с.
2. Пат. US 6761781 B1. МПК C06B31/28.High Density ANFO/Lawrence D.L. etc. – № 09/472800; заявл. 28.12.1999; опубл.13.07.2004
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. Совершенствование простейших взрывчатых смесей на основе аммиачной селитры и нефтепродуктов / Э.И. Ефремов, Б.И. Рымарчук, В.Я. Шварцер // Вісник КДПУ. – 2006. – вип.2 (37), Част. 2. – С. 81-84.
5. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой мощности / М.Е. Иванов, В.М. Олевский, Н.Н. Поляков и др. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
6. Ковтун Ю.В. АНФО и Игданиты – без знака равенства // Взрывное дело. – 2012. – №107/64. – С. 168-180.
7. Курин Н.П. Теория процесса слеживания гранулированной аммиачной селитры и возможные пути борьбы со слеживаемостью // Изв. Томского политехн. ун-та. – 1952. – Т.71. – С. 25-51.
8. Коваленко И.Л., Куприн В.П. Физико-химический подход к разработке простейших взрывчатых веществ для подземных работ //Высокоэнергетические системы, процессы и их модели [Сб научн. тр.]. – Днепропетровск: АкцентПП,], 2013. – С.189-198.

REFERENCES

1. Baron, L.V., Kantor, V.Kh. Technique and technology of explosive works in the USA. Moscow: Nedra, 1986.
2. Lawrence, D.L. and other. High Density ANFO, 2004. Pat 6761781 US.
3. Kantor, V.Kh. New equipment and technology of manufacturing industrial explosives with thermal treatment of granulated ammonium nitrate // Vzryvnoe delo, 2007. Vol. 98(56), P. 181-191.
4. Efremov, E.I., Rymarchuk, B.I and other. Improvement elementary explosive mixtures based on ammonium nitrate and oil products // Visnuk KDPU, 2006. Vol. 2 (37), Is. 2. , P. 81-84.
5. Svanov, M.E, Olevsky V.M. and other. Production of ammonium nitrate in large capacity's aggregates. Moscow: Khimiya, 1990.
6. Kovtun, Yu.V. ANFO Ковтун Ю.В. ANFO and Igdanite – without an equal sign // Vzryvnoe delo, 2012. Vol. 107(64), P. 168-180.
7. Kurin, N.P. Курин Н.П. The theory packing granulated ammonium nitrate and possible ways to prevent packing // Izvestiya Tomskogo universiteta, 1952, Is. 71, P. 25-51.
8. Kovalenko, I.L., Kuprin, V.P. Physicochemical approach to developing of the simplest explosives for underground mining // High-energy systems, processes and models. Dnepropetrovsk: AktsentPP, 2013, P. 189-198.

Technology of agricultural ammonium nitrate modification in the production of energy condensed systems

I.L. Kovalenko, D.V. Kiyaschenko

Abstract. The method of agricultural ammonium nitrate modification by treatment with sodium orthophosphate, followed by drying, is given. The necessity of nitrate drying with suction is shown. Modified granules absorb up to 7.5% of the liquid fuel while maintaining the initial strength of the granules. It was shown that the strength characteristics are provided by creating a hard skeleton in granules of slightly soluble compounds. The technology of ammonium nitrate modification and obtaining of highly stable granular explosives for use in underground mining was developed.

Keywords: ammonium nitrate, modification, sodium orthophosphate