

Обеспечение безопасности применения наливных эмульсионных ВВ в сульфидных породах

И. Л. Коваленко¹, Д. В. Шевчик², В. Л. Коваленко¹

¹Украинский государственный химико-технологический университет, Днепр, Украина

²ЧАО «Центральный горно-обогатительный комбинат», Кривой Рог, Украина

Corresponding author. E-mail: il.kovalenko@gmail.com, d.shevchik77@gmail.com, vadimchem@gmail.com

Paper received 31.01.19; Accepted for publication 07.02.19.

<https://doi.org/10.31174/SEND-NT2019-193VII23-07>

Аннотация. Приведена оценка влияния способа сенсбилизации эмульсионных ВВ на безопасность применения в пиритсодержащих породах. Сформулированы базовые принципы создания эмульсионных ВВ, с максимальной безопасностью применения в сульфидсодержащих породах, которые исключают: использование нитритной газогенерации при сенсбилизации эмульсионных матриц ВВ, снижение рН системы и включения гранул аммиачной селитры или АНФО. Показана безопасность применения в породах, содержащих пирит, эмульсионных ВВ с пероксидным способом газогенерации слабощелочных эмульсий.

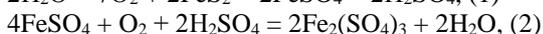
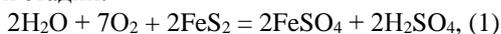
Ключевые слова: эмульсионное взрывчатое вещество, пирит, безопасность, сенсбилизация.

Введение. Известно, что контакт пирита и пирротина с эмульсионными взрывчатыми веществами (ЭВВ) может привести к несанкционированному разложению скважинных и шпуровых зарядов. При этом агрессивными считаются обводненные породы, содержащие более 20 % сульфидной серы с рН скважинных вод менее 2,5 [1]. Однако, зафиксированы случаи саморазогрева и разложения зарядов ЭВВ в сухих скважинах Кривбасса при содержании серы 2,1-3,2 % масс. Недостаточная точность прогнозирования поведения ВВ в сульфидных породах по лабораторным испытаниям связана, очевидно, с активностью различных образцов пиритсодержащих пород или порошка пирита [1]. Исходя из этого, обеспечение безопасности применения эмульсионных систем должно базироваться не на предотвращении взаимодействия ВВ с пиритом, а на разработке исходных принципов создания индифферентных к пириту ВВ [2].

Краткий обзор публикаций по теме. Причиной химических и термических процессов в скважинах железных рудников Кривбасса являются техногенно-активизированные природные явления, происходящие в коре выветривания железистых и вмещающих горных пород. Наибольшую интенсивность они имеют в зонах контакта железорудной Артемовской свиты и подстилающей ее Зеленореченской свиты, относящихся к нижнепротерозойской ингуло-ингулецкой серии.

Согласно результатам многочисленных натурных и экспериментальных исследований, обобщенных в [3], окисление пирита и пирротина представляет собой комплекс химических и биогеохимических процессов.

Окисление поверхности включений пирита при контакте с воздухом (при увлажнении) реализуется в три стадии:

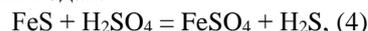


При этом считается, что первые две реакции могут дополнительно катализироваться мезофильными тионовыми бактериями вида *Thiobacillus ferrooxidans*, которые обычно существуют в отвалах пустых пород

и дренажных водах. Интенсивность окисления пирита определяется, в основном, реакцией (3).

Кроме того, фактором, ускоряющим процессы окисления включений пирита молекулярным кислородом является наличие катализаторов, в качестве которых могут выступать ионы, способные изменять степень окисления в присутствии кислорода, например - Fe^{3+} , Cu^{2+} . Т.е., образующиеся при окислении пирита растворимые сульфаты железа (реакции 1-3), являются катализаторами трансформации рудных включений пирита, обеспечивая циклический самоускоряющийся процесс. Также эффективными катализаторами окисления поверхности пирита могут служить оксиды азота и продукты их трансформации в водных растворах (в том числе нитрат и нитрит ионы).

Пирротин ($\text{Fe}_{0,88}\text{S}$), который для упрощения обозначим FeS , способен растворяться в серной кислоте, образующейся по реакции (3), либо в кислых дренажных водах:



и становится дополнительным источником феррум(II) сульфата, который после окисления катализирует выщелачивания пирита.

На самом деле, продукты окислительно-восстановительных процессов с участием эндогенного пирита трудно предсказуемы, поскольку на процесс влияют такие факторы как рН, доступность кислорода, степень увлажнения, срок контакта с кислородом, наличие контакта с породами органического генезиса и тому подобное.

Параметры, которые мобилизуют и интенсифицируют окислительно-восстановительные процессы при контакте ЭВВ с пиритсодержащими породами, в настоящее время окончательно не определены. Однако, накопленный негативный опыт аварийных случаев позволяет определить наиболее значимые факторы опасности саморазложения нитратных ВВ в пиритсодержащих породах: содержание эндогенного пирита в породе, температура горного массива и технологическая температура заряжения ВВ, кислотность и состав рудничной воды. Однако, согласованного мнения среди исследователей по концентрационным преде-

лам опасного содержания пирита или температурных границ безопасного применения ВВ, в литературе нет.

Долгие годы считалось, что проблема эндогенных пожаров и саморазложения нитратных ВВ касается только рудников цветных металлов, характеризующихся высоким содержанием сульфидов. Но пирит и пирротин, в виде вкраплений, может встречаться во многих магматических породах, и широко распространен в гидротермальных месторождениях руд практически всех типов, в осадочных породах и почвах [5,6]. Природные сульфиды (пирит, марказит, халькопирит, галенит и т.д.) присутствуют в виде включений, практически во всех горных породах Криворожского бассейна. Это касается разрабатываемых пород карьерами Южного ГОКа (в роговиках пласта К42Ж), Центрального ГОКа (пласты К22Ж, К25Ж и К26Ж) и Ингулецкого ГОКа (кварц-пиритовые жили), подземными рудниками. Сульфиды Анновского месторождения Северного ГОКа представлены в основном пиритом и, в меньшей степени халькопиритом и пирротинном. Содержание этих минералов в железистых кварцитах колеблется от 2 до 5% масс. Сульфиды (в основном пирит) распространены во всех разновидностях пород, разрабатываемых карьером Полтавского ГОКа. Содержание сульфидной серы в рудах и вскрышных породах колеблется от 1,0 до 40,3% масс, причем наибольшее количество пирита наблюдается в рудах пласта К24. Существенным фактором, который не всегда учитывают при оценке содержания пирита в породе, является сепарационное и гравитационное обогащение шлама пиритом, что происходит при бурении скважин. Реальное содержание пирита в буровом шламе на дне скважины может быть в несколько раз выше, чем определенное геологической разведкой в горном массиве.

Таким образом, проблема создания безопасных, относительно минерального пирита, эмульсионных ВВ, чрезвычайно актуальна и в случае разработки руды с низким содержанием сульфидов.

Цель. Оценка влияния способа сенсibilизации эмульсионных ВВ на безопасность применения в пиритсодержащих породах. Определение базовых принципов создания эмульсионных ВВ, не чувствительных к эндогенным включениям пирита горных пород.

Материалы и методы. Термический анализ осуществляли с помощью установки для дифференциально-термического анализа TERMOSKAN-2 (НПП «Аналитприбор», г. Санкт-Петербург) при скорости развертки 20 град/мин. Газовый анализ осуществляли с помощью газоанализатора-сигнализатора Дозор-СМ (НПО «Орион», г. Харьков). Температуру при термостатировании ЭВВ контролировали с помощью термомпары и Мультиметра UNM161С, коммутированного с ПЭВМ. Для исследований использован измельченный на воздухе природный пирит полифракционного состава, дисперсностью 44-74 мкм.

Результаты и их обсуждение. Дисперсной фазой большинства эмульсионных ВВ [7] является 80-85% масс. раствор аммиачной селитры(АС), что обуславливает высокую технологическую температуру изготовления и дальнейшего применения ВВ. Промышленные эмульсионные ВВ на основе раствора АС

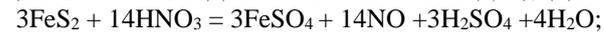
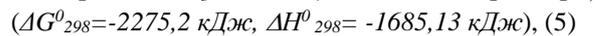
закачиваются в скважину при температуре $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$. Кроме того, для увеличения теплоты взрыва (за счет формального снижения удельного содержания воды), в эмульсионную ВВ добавляют от 10 до 40% масс гранулированной АС или АНФО. Высокая температура применения и наличие в составе ЭВВ гранулированной аммиачной селитры являются основными факторами опасности неконтролируемых реакций с эндогенным пиритом.

Использование в составе дисперсной фазы эмульсионных матриц ВВ бинарных растворов аммиачной и кальциевой или натриевой селитры позволяет снизить температуру применения ЭВВ.

Рассматривая влияние способа повышения детонационной чувствительности эмульсионных матриц (сенсibilизация ЭВВ), следует отметить, что наибольшую опасность представляют ВВ с «классической» нитритной газогенерацией, которая в настоящее время является наиболее распространенным в мировой практике способом сенсibilизации [7].

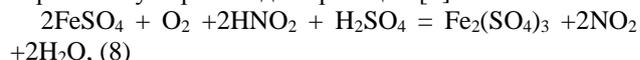
Технология нитритной сенсibilизации предполагает смешение малочувствительной эмульсионной матрицы с водными растворами натрия нитрита, в результате чего эмульсия насыщается микропузырьками газа, образующимися в результате редокс процессов в эмульсионной системе. Однако, реализация такого способа возможна лишь при температурах не ниже 60°C и $\text{pH}=2,0-2,5$ [7], что предусматривает дополнительное введение в эмульсию различных неорганических или органических кислот и соблюдение высокотемпературного режима.

Применение эмульсионных ВВ с такой кислотностью в пиритсодержащих породах способно инициировать комплекс реакций (5-7). Азотная кислота образуется в системе в достаточном количестве за счет обменных реакций и частичного разложения аммиачной селитры.



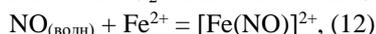
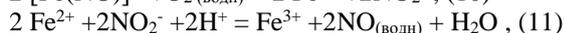
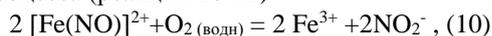
Термодинамические параметры реакций (5-7) свидетельствуют о возможности самопроизвольного прохождения процесса. При этом выделяемого тепла, достаточно, чтобы обеспечить образование локальных точек разогрева в системе и инициировать деструкцию ЭВВ по механизму теплового взрыва.

Кроме того, наличие в системе нитрит-ионов и HNO_2 , которая образуется в системе за счет обменных реакций в кислой среде, оказывает каталитическое действие на окисление пирротина [3,4], который всегда сопровождает эндогенный пирит. При этом, учитывая реализацию реакций (1-3), на поверхности минерала могут происходить реакции [3]:



Образующаяся HNO_2 , является также источником NO_2 и NO , которые дополнительно ускоряют окисление ионов феррума(II) за счет образования нитрозильного комплекса [8] и реализации циклического

процесса (реакции 10-12):



Использование второго по распространенности способа сенсбилизации – введение в эмульсионную матрицу полых микросфер, позволяет изготавливать ВВ на «холодной» эмульсии и не требует снижения рН системы. Кислотность таких ЭВВ обычно находится в пределах рН = 4,0-5,0, что обусловлено гидролизом NH_4NO_3 [1,2]. Т.е. сенсбилизация ЭВВ с помощью микросфер должна обеспечивать более высокий уровень безопасности в сульфидных породах.

Для оценки чувствительности к агрессивному воздействию пирита эмульсионных ВВ, которые произ-

водителями декларируются как безопасные в сульфидных породах, были проведены соответствующие термические испытания (табл. 1-2).

Как видно из данных табл. 1, даже в случае ЭВВ марки Фортис-С, который содержит карбамид как ингибитор пирита, наблюдается интенсивное выделение газов, что свидетельствует о химическом взаимодействии с пиритом. Наименьшей активностью относительно пирита обладает эмульсия марки Тован с более высоким значением рН, однако полученное преимущество полностью нивелируется в процессе приготовления из эмульсии взрывчатого вещества Тован-60 (табл.2), содержащего 60% масс. стехиометрической смеси аммиачной селитры и топлива (АНФО).

Таблица 1 – Газовыделение при контакте эмульсионных матриц ВВ с 5 % масс. пирита (40°C)

Марка эмульсионной матрицы ВВ	Качественный состав дисперсной фазы	рН эмульсии	Количество газов, мг/кг		
			NO	NO ₂	H ₂ S
Фортис (Ogica, США-Австралия)	NH ₄ NO ₃	2,0-2,5	107,95	49,34	94,41
Фортис-С (Ogica, США-Австралия)	NH ₄ NO ₃ (+ карбамид)	2,0-3,0	89,47	0	24,49
Емонит (Украина)	NH ₄ NO ₃ /NaNO ₃	2,0-2,5	108,42	39,06	93,12
Тован (ETI, Канада)	NH ₄ NO ₃ /NaNO ₃	4,0-5,0	17,48	21,96	13,95

Таблица 2 – Результаты взаимодействия сенсбилизированных ЭВВ с пиритом (40 °С)

ЭВВ	Тип сенсбилизации	Содержание АС или АНФО, % масс.	Количество газов, мг/кг ВВ			
			NO	NO ₂	H ₂ S	SO ₂
Фортис 80	нитритная	20	128,52	70,60	52,11	2,75
Фортис-С-80	нитритная	20	95,75	10,06	19,94	0
Тован-60	микросферы	40	153,53	129,91	7,68	0
Емонит Н-100	нитритная	0	110,00	38,06	90,24	0

Наименьшей активностью относительно пирита обладает эмульсия марки Тован с более высоким значением рН, однако полученное преимущество полностью нивелируется в процессе получения из эмульсии взрывчатого вещества табл.2, содержащего 60: сте-

хиометрической смеси аммиачной селитры и топлива (АНФО). Полученные результаты были подтверждены данными дифференциально-термическим анализа (ДТА) – рис.1

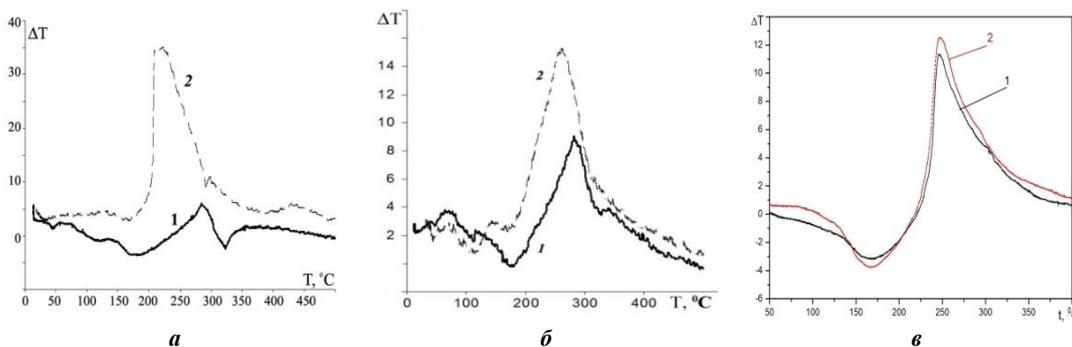


Рисунок 1. Термическое поведение ЭВВ марок: а – Тован-60; б – Фортис С-80 ; в – Украинит-ПП-2 (кривая 1 – ЭВВ; кривая 2 – ЭВВ+5%пирита).

На основе выполненных исследований были сформулированы основные требования к эмульсионным ВВ для безопасного применения в горных породах, содержащих эндогенный пирит:

- 1) эмульсионная матрица и ЭВВ должны иметь нейтральную или слабощелочную реакцию (рН=7,0-8,5);
- 2) сенсбилизация ЭВВ должен исключать применение натрий нитрита;
- 3) ЭВВ не должны содержать добавок гранулированной АС и/или АНФО.

Базируясь на сформулированных принципах, было

разработано ЭВВ марки Украинит-ПП-2, эмульсионная матрица которого имеет рН=7,2-8,5, содержит как регулятор кислотности депрессоры пирита, а сенсбилизация осуществляется смешением эмульсионной матрицы с водными растворами пероксида водорода. Полученное ВВ характеризуется высоким уровнем индифферентности по отношению к активированным образцам окисленного пирита (рис. 1-в), что подтверждается также отсутствием газовыделения при выдержке в смеси с пиритом в течение 48 часов.

Выводы. Безопасность применения эмульсионных систем в породах, содержащих эндогенный пирит,

может быть обеспечена при условии использования слабощелочных эмульсий, сенсibilизированных микросферами или пероксидными сенсibilизаторами. Содержание гранулированной аммиачной селитры

и/или ее стехиометрических смесей с топливом в составе эмульсионных ВВ, применяемых в сульфидных породах, недопустимо.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Коваленко, И.Л. О взаимодействии аммиачноселитренных взрывчатых веществ с активированными порошками пирита / И.Л. Коваленко, В.П. Куприн, О.В. Колтунов // Сучасні ресурсоенергозберігаючі технології гірничого виробництва. – 2014. – №1 (13). – С. 53–62.
- [2] Коваленко, И.Л. Взаимодействие пирита с эмульсионными энергоконденсированными системами. Влияние химической природы окислителя и сенсibilизатора / И.Л. Коваленко // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – №5-6 (98). – С. 66–69.
- [3] Маркович, Т.И. Кинетика выщелачивания пирротина сернокислыми растворами в окислительных условиях с участием азотистой кислоты / Т.И. Маркович // Химия в интересах развития. – 2005. – №13. – С.541–550.
- [4] Абрамов, А.А. Влияние pH на состояние поверхности пирита / А.А. Абрамов // Цветные металлы, 1965. – №6. – С. 42–45.
- [5] Катышев, С.Ф. Определение условий безопасного применения аммиачно-селитровых взрывчатых веществ на сульфидных месторождениях / С.Ф. Катышев, В.Н. Десятник, Л.М. Теслюк // Пожаровзрывобезопасность: научно-технический журнал. – 2009. – №2. – С. 24–28
- [6] Вертушков, Г.Н. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам / Г.Н. Вертушков, В.Н. Авдонин: Справочник. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1992. – 489 с.
- [7] Wang Xu Guang Emulsion explosives. – Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994. – 388 p.
- [8] Зятковский, В.М. Каталитическое действие окиси азота при окислении солянокислых растворов железа (II) / В.М. Зятковский, А.П. Филиппов, В.М. Билоусов, Т.А. Пальчевская, К.Б. Яцимирский // Украинский химический журнал. – 1977. – №9. – С. 989–991.

REFERENCES

- [1] Kovalenko, I.L., Kuprin, V.P. and Koltunov, O.V About interaction of explosives containing ammonium nitrate with activated pyrite powders// Suchasni resursosberihajuchi tekhnologii hirnychoho vyrobnytstva. 2014, Is.1(13).P.53-62.
- [2] Kovalenko, I.L. Interaction of pyrite with energy condensed emulsion systems. Influence of chemical nature of oxidizer and sensitizer// voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2014, Is.5-6(98). P.66-69
- [3] Markovich, T.I. Pyrrhotite leaching kinetics with sulphate solutions in oxidizing conditions with the participation of nitrous acid //Khimia v interesakh razvitia. 2005, Iss.13. P.541–550.
- [4] Abramov, A.A. The Influence of pH on the state of the pyrites surface // Tsvetnye metally. 1965, Iss. №6. P. 42–45.
- [5] Katsyshev, C.F., Desatnik, V.N. and Tesluk, L.M. Determination of the conditions for the safe use of ammonium nitrate explosives in sulphide deposits// Pozharovzryvobezopasnost: nauchno-techn.j. 2009, Iss.2. P. 24–28
- [6] Vertushkov, H.N. and Avdonin, V.N. Tables for the determination of minerals by physical and chemical properties. Moscow: Nedra, 1992.
- [8] Zjatkovski, V.M., Filippov, A.P., Bilousov, V.M and other. The catalytic effect of nitric oxide in the oxidation of hydrochloric acid solutions of iron(II) // Ukranian chemistry journal. 1977, Is. P. 989–991.

Ensuring the safety of the use of bulk emulsion explosives in sulphide rocks

I. L. Kovalenko, D. V. Shevchik, V. L. Kovalenko

Abstract. The impact of the use of emulsion explosives on the safety of use in pyrite-containing rocks has been evaluated. The basic principles of creating emulsion explosives are defined, with the maximum safety of application in sulfide-containing rocks which exclude applications of nitrite gas generation at sensitization of emulsion matrixes of explosive substances, reduction the pH of the system and inclusions of ammonium nitrate or ANFO. Safety of use of emulsion explosives with peroxide way of gas generation of alkalinescent emulsions in the rocks containing pyrite is shown.

Keywords: emulsion explosive, pyrite, safety, sensitization.