

Куприянов Илья Юрьевич

**МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ СМЕСЕВЫХ
ПОРОШКООБРАЗНЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ ВВ ДЛЯ ГОРНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Специальность: 25.00.20 – «Геомеханика, разрушение горных пород,
рудничная аэрогазодинамика и горная теплофизика»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем комплексного освоения недр Российской академии наук (ИПКОН РАН) в отделе проблем геомеханики и разрушения горных пород

Научный руководитель:

Викторов Сергей Дмитриевич
профессор, доктор технических наук

Официальные оппоненты:

Белин Владимир Арнольдович
доктор технических наук
профессор кафедры физических процессов
и геоконтроля ФГБОУ ВО Горный институт
«МГИ» НИТУ «МИСиС»,
Президент Национальной организации
инженеров-взрывников

Добрынин Александр Артурович
кандидат технических наук
директор ООО «Пировзрыв»

Ведущая организация

Акционерное общество «Ведущий проектно-
изыскательский и научно-исследовательский
институт промышленной технологии»
(АО «ВНИПИпромтехнологии»)

Защита состоится «21» июня 2017 г. в 10 час. 30 мин на заседании диссертационного совета Д 002.074.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем комплексного освоения недр Российской академии наук по адресу: 111020, Е-20, Москва, Крюковский тупик, 4; тел./факс 8-495-360-89-60.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять в адрес совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН и на сайте www.ипконран.рф.

Автореферат разослан « ____ » мая 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук

И.Ф.Жариков

Актуальность работы.

В настоящее время изготовление ВВ в виде смесей окислителей и горючих для дробления горных пород взрывом на большинстве горных предприятий РФ осуществляется непосредственно на этих предприятиях. Такие ВВ, для которых известно определение - ВВ "местного изготовления", дешевле, изготовленных на специальных заводах, менее опасны в обращении, допускают комплексную механизацию всех работ, связанных с их изготовлением, доставкой в карьер и заряданием взрывных полостей.

Специфика сырьевого обеспечения производства смесевых ВВ в нашей стране на основе аммиачной селитры (АС) в твердом состоянии, а также технологии их изготовления не позволяют получать качественные и **стабильные** при хранении гранулированные и порошкообразные ВВ, которые по своим взрывчатым и эксплуатационным характеристикам уступают лучшим аналогам, известным из мировой практики и полученным в опытных работах.

В определении "стабильность" объединены две группы взаимосвязанных явлений: изменение структуры ВВ и зарядов из них в при образовании агломератов частиц АС (или ВВ) в результате "слеживания" и изменение однородности состава смесей АС с жидкими горючими добавками в результате расслоения под действием внешних сил.

Высокая гигроскопичность и тенденция к слеживаемости АС и ВВ на основе АС усложняет их переработку при изготовлении и хранении, а также является причиной "не полных взрывов" или "отказов" зарядов в условиях промышленного применения, что приводит к снижению эффективности и повышению опасности взрывных работ.

Создание и освоение химической промышленностью производства новых типов и разновидностей продуктов синтеза предопределяет возможность выявления веществ в качестве добавок – "антислеживателей" (стабилизаторов состава) смесевых систем на основе АС.

Изучение влияния различных добавок-антислеживателей, которые при этом могут являться горючим компонентом в смесевых ВВ, и самого процесса слеживания ВВ местного изготовления является актуальной задачей.

В представляемой работе обобщены результаты исследований, выполненных автором во время обучения в аспирантуре при ИПКОН РАН, в соответствии с тематикой Федеральной целевой программы Минобрнауки России "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг."; Соглашение № 14.607.21.0027 от 05 июня 2014 г.; уникальный идентификатор - RFMEFI60714X0027.

Цель диссертационной работы - повышение эффективности смесевых порошкообразных и гранулированных аммиачно-селитренных взрывчатых веществ, применяемых в горной промышленности за счет обеспечения их стабильности.

Идея работы - для обеспечения стабильности смесевых гранулированных и порошкообразных аммиачно-селитряных ВВ необходимо комплексное воздействие на компоненты системы в процессе их подготовки и смешения путем изменения исходной структуры и/или введения специально подобранных добавок.

Основные защищаемые положения:

1. Методика определения слеживаемости нитрата аммония (аммиачной селитры) и смесей на основе этого вещества по измерениям усилия разрушения образцов-брикетов, получаемых с помощью разработанного устройства, и не требующая использования специального дорогостоящего оборудования, а также различных химических материалов и реагентов;

2. Повышение стабильности промышленных ВВ на основе аммиачной селитры в порошкообразном состоянии за счет введения композитной добавки-стабилизатора, а гранулированных составов за счет их термической обработки - "поризации";

3. Закономерности изменения показателей слеживаемости составов на основе аммиачной селитры от различных факторов (времени выдержки, величины усилия сжатия, наличия добавок);

4. Экспериментальные данные определения детонационных параметров и взрывной эффективности исследуемых составов повышенной стабильности: скорости детонации, критического диаметра детонации, характеристики чувствительности и результатов дробления горной породы.

Задачи исследования:

1. Выполнить анализ применяемых технических решений по типам и особенностям взрывчатых веществ и средств механизации для их переработки, а также теоретических и экспериментальных исследований по оценке влияния свойств и изменения этих свойств при хранении промышленных ВВ на взрывчатые характеристики и эффективность применения для разрушения горных пород;

2. Выполнить анализ и осуществить доработку методик по оценке слеживаемости аммиачно-селитренных ВВ в условиях горно-добывающих предприятий;

3. Исследовать влияние различных добавок-стабилизаторов на слеживаемость и другие характеристики ВВ на основе аммиачной селитры;

4. Определить возможность и условия разработки новых составов смесевых ВВ с улучшенными эксплуатационными и целевыми характеристиками;

5. Выполнить полигонные и промышленные эксперименты по исследованию свойств разработанных составов ВВ.

Новизна работы:

– разработана методика определения слеживаемости промышленных ВВ на основе аммиачной селитры, доступная для реализации в полигонных (полевых) условиях;

– исследованы закономерности изменения показателей слеживаемости составов на основе аммиачной селитры для различных условий хранения, приближенных к реальным;

– исследованы условия применения в качестве горючих компонентов в составе промышленных взрывчатых веществ твердых низкоплавких добавок (парафина и др.) и способ введения данных видов горючих в состав ВВ с нагревом системы выше температуры плавления добавки;

– разработан способ и устройство по расширению возможностей применения аммиачной селитры, подвергнутой термообработке - "поризации", с осуществлением операции отсева мелких фракций;

Методы исследований - в работе использовался комплексный метод исследований, включающий системный анализ известных технических решений, эксперименты в лабораторных и полигонных условиях, статистический метод обработки и обобщения полученных данных.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается широтой информации, подвергнутой анализу; экспериментальными данными, соответствующими современным представлениям о механизме исследуемых явлений; использованием современных математических методов обработки полученных данных, разработкой технических решений, реализованных на практике.

Практическое значение работы заключается в разработке:

– оригинальной методики определения слеживаемости аммиачной селитры и смесей на её основе, доступной для реализации в полигонных (полевых) условиях;

– нового состава смесевых порошкообразных ВВ повышенной стабильности по фактору слеживаемости с использованием добавки-стабилизатора, обеспечивающей улучшения эксплуатационных и взрывчатых показателей и возможность применения этого ВВ в качестве дополнительных детонаторов (патронов-боевиков) для инициирования зарядов с недостаточной чувствительностью к первичным средствам инициирования;

– способа изготовления гранулированных и порошкообразных смесевых ВВ на основе аммиачной селитры с применением низкоплавких горючих компонентов с нагревом системы выше температуры плавления горючей добавки;

– способа и устройства для расширения области применения аммиачной селитры, подвергнутой термообработке-поризации, для последующего изготовления смесевых ВВ типа АСДТ стабильного состава.

Апробация работы - основные положения и результаты работы докладывались на научном симпозиуме «Неделя горняка» (Москва, НИТУ "МИСиС", 2014-2015 гг.), на X-XII Международной научной школе молодых учёных и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (Москва, ИПКОН РАН, 2013-2015 гг.), X Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Проблемы недропользования» (Институт горного дела УрО РАН совместно с Горным институтом КНЦ РАН, 2016г.).

Публикации: по теме диссертационной работы опубликованы: в рекомендованных ВАК РФ изданиях – 4, в прочих печатных изданиях – 4, получен 1 патент.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения и выводов, списка использованных источников из 99 наименований, одного приложения и содержит 101 страниц машинописного текста, 42 рисунков и 18 таблиц.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Успехи и проблемы в обеспечении взрывных работ в горной промышленности взрывчатыми материалами

В течение многих десятилетий исследованию ВВ на основе аммиачной селитры (АС) уделяется все большее внимание. Эти взрывчатые вещества (ВВ), получившие в литературе различные названия, например, АСВВ, АСДТ или ANFO (в англоязычной литературе) и ряд других, интересуют исследователей по проблемам горной тематики и технологии ВВ по нескольким причинам.

Разработкой, внедрением и совершенствованием ВВ для горной промышленности в нашей стране занимались и занимаются специалисты из различных отраслей: Н.В. Мельников, К.К. Андреев, А.Ф. Беляев, Л.В. Дубнов, З.Г. Поздняков, Л.И. Барон, Г.П. Демидюк, Б.Д. Росси,

К.К. Шведов, Б.Н. Кутузов, С.Д. Викторов, Н.Н. Казаков, В.М. Закалинский, В.А. Белин, В.А. Соснин, В.В. Лавров, В.Х. Кантор, А.В. Старшинов, А.А.Добрынин и др.

Аммиачно-селитренные ВВ (АСВВ) различных видов, в том числе порошкообразные и гранулированные, имеют достаточно высокий потенциал для улучшения физико-химических и взрывчатых свойств, в первую очередь, за счет использования в составе данных ВВ различных веществ, не являющихся взрывчатыми, но обладающих высокой активностью на границах раздела фаз и/или приводящих к изменению структуры ВВ и зарядов из них. Поэтому характеристики составов ВВ с "активными" добавками могут достаточно сильно различаться, что дает возможность их применения для различных видов взрывных работ.

Особенности взрывчатых смесевых систем связаны со свойствами входящих в их состав компонентов, главным образом, со свойствами АС. Поэтому решение задачи повышения безопасности и экономической эффективности применения составов ВВ с улучшенными эксплуатационными и взрывчатыми характеристиками на основе АС требуют развития новых методик исследования, а также применения в составе данных ВВ ранее не используемых добавок.

К числу недостатков АСВВ на основе АС в твердом состоянии могут быть отнесены:

– склонность к агломерации - слеживанию при хранении, особенно при использовании АС в виде порошка, с уменьшением детонационной способности;

– низкая физическая стабильность гранулированных АСВВ с добавками жидких горючих, например, дизельного топлива (ДТ);

– утрата детонационной способности под воздействием воды и невозможность применяться в обводненных условиях, которые характерны для значительной части взрывных работ;

– не достаточная восприимчивость к первичным средствам инициирования (СИ), что требует применения дополнительного, зачастую дорогостоящего, промежуточного детонатора;

– малая объемная концентрация энергии в зарядной полости (шпур, скважина ит.д.) в силу не высокой (700-900 кг/м³) плотности заряжания путем свободной засыпки.

Анализ объемов потребления взрывчатых веществ (ВВ), их ассортимента и распределения по типам показывает, что на современном этапе в Российской Федерации наблюдается выход на показатели, характерные для зарубежных стран: большая часть ВВ промышленного назначения представлена смесевыми системами, которые изготавливаются в непосредственной близости от мест потребления на стационарных пунктах производства (СПП ВВ) горных предприятий. При этом следует отметить, что в отличие от мировой практики, в Российской Федерации наряду с новыми видами эмульсионных ВВ, до настоящего времени достаточно широко используются промышленные взрывчатые вещества с содержанием индивидуальных ВВ, например, тротила.

Основными направлениями исследований во многих работах является оценка влияния отдельных параметров на стабильность порошкообразных АСВВ и гранулированных смесей типа АСДТ при хранении и изменение взрывчатых свойств от условий и времени хранения. На практике известны несколько видов недостаточной физической стабильности АСВВ, которые могут привести к частичной или полной потере детонационных свойств ВВ данного вида. Эти недостатки проявляются в результате образования агломератов частиц АС (или ВВ) при "слеживании" и изменение однородности состава смесей АС с горючими добавками (ГД), в первую очередь, с жидкими (ЖГД) в результате расслоения под действием сил тяжести. Эти проблемные особенности указанных выше ВВ приводят не только к ухудшению детонационных

свойств, но и к возникновению отказов при ведении взрывных работ на горнодобывающих предприятиях, что является ситуацией аварийного характера и приводит к нарушению технологического цикла ведения горных работ.

Средства и способы определения слеживаемости АС и АСВВ

В настоящее время существуют различные способы определения слеживаемости порошкообразных материалов, в том числе и удобрений, однако стандартизированных методов определения слеживаемости аммиачно-селитренных ВВ не выявлено.

Часто для этой целью используют разработанный Н.Е. Пестовым метод определения слеживаемости удобрений, который заключается в следующем: подготовленные образцы увлажняются при относительной влажности воздуха 90% (увлажнение над 16%-ным раствором серной кислоты) в течение суток, а затем подсушиваются при 50% относительной влажности воздуха (подсушивание над 43%-ным раствором серной кислоты) сначала под нагрузкой в течение 5 суток, а затем без нагрузки в течение 6 суток. Мерой слеживаемости служит прочность полученного агломерата, определяемая усилием раздавливания образца на прессе. Однако данный способ не учитывает влияния на слеживаемость модификационных переходов в кристаллической структуре АС и не дает представления о слеживаемости образцов во времени.

Другой способ, учитывающий влияние естественных условий хранения, требует много времени и зависит от случайных климатических условий.

Рассмотренные способы оценки слеживаемости АС и промышленных ВВ на ее основе основываются на приложении усилий к различным частям сформированного агломерата с последующим измерением и фиксацией результата. Однако все указанные выше способы измерения слеживаемости очень трудо- и материально затратны. При этом описанные методы требуют применения дорогостоящего оборудования (прессы), а также использования в опыте различных химических материалов и реагентов, которые, в свою очередь, определяют необходимость создания специальной лабораторно-испытательной базы.

Данные недостатки не позволяют проводить анализ слеживаемости порошкообразных АСВВ в условиях лабораторий с ограниченным приборным оснащением, а также в условиях длительных полигонных испытаний.

Для оценки эффекта слеживаемости по усилию, необходимому для разрушения образовавшегося агломерата (блока, брикета) разработана методика и набор приспособлений для ее реализации: брикет формируется в виде параллелепипеда и определяется усилие его разлома при нагружении «на изгиб». По величине груза, прикладываемого к сборке в процессе выдержки, определяется слеживаемость исследуемого материала в зависимости от времени. Схема приспособлений и их взаимного расположения в различных циклах испытаний приведена на рис. 1.

В экспериментах использована АС общетехнического назначения (АС по ГОСТ 2-2013), пористая АС по ТУ предприятий, а также термообработанная ("поризованная" АС, в исходном состоянии находящаяся в виде гранул, которые перед проведением эксперимента подвергались измельчению).

От измельченной АС отбиралась фракция с размером частиц, не более 0,5 мм. В основной массе опытов использовался полидисперсный порошок без ограничений «меньшей» крупности.

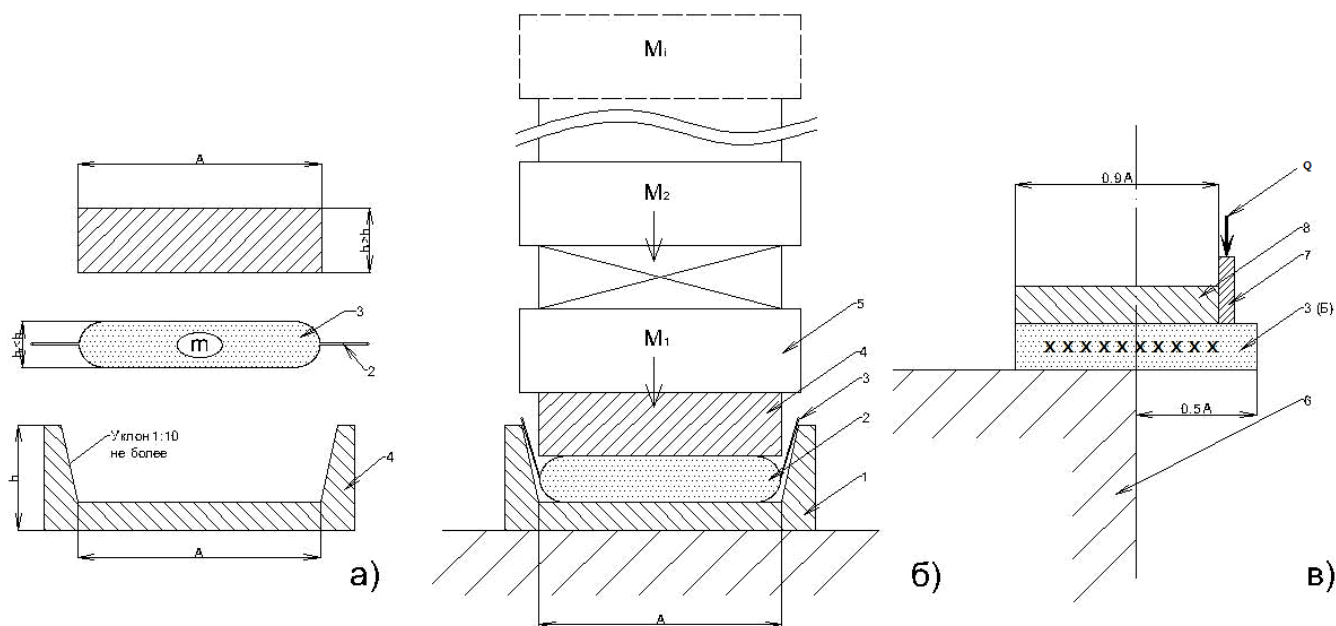


Рисунок 1 – Схема элементов устройства (а), сборки элементов в процессе выдержки (б) и при разрушении образовавшегося брикета (в) для определения слеживаемости АС и смесей на её основе в лабораторно-полигонных (полевых) условиях

Навеска порошка АС, в «чистом» состоянии или с исследуемыми добавками, заданной массы упаковывалась в герметичный пакет из полимерной пленки и подвергалась сжатию усилием заданной величины с выдержкой во времени. Слеживаемость испытуемого образца оценивается как качественно, по факту образования брикета, который может быть без разрушения извлечен из сборки, так и количественно по величине усилия, необходимому для разлома брикета приблизительно по срединной (вертикальной) плоскости.

Методы уменьшения слеживаемости

Изученные закономерности процесса слеживания АС и АСВВ позволяют рассмотреть возможность использования ряда способов по уменьшению влияния данного явления на изучаемый объект и определиться с программой дальнейших исследований.

В представляемой работе для снижения слеживаемости АС и АСВВ использованы методы:

- введения в смесь добавок, склонных к поглощению воды (влаги), в том числе, с переходом в состояние геля;
- индивидуальная гидроизоляция самих частиц АС (АСВВ) с помощью легкоплавких добавок;
- введение в смесь частиц веществ с малой гигроскопичностью, обеспечивающих разъединение (разрыхление) частиц АС (АСВВ);

Метод введения влагопоглощающих добавок заключается в том, что АС или взрывчатое вещество заданного состава, в частности, АС/ДТ – 94,5/5,5, смешивают с определенным количеством тонкораздробленных гидрофильных материалов (гуаргам, тамаринд, аэросил, мелкокристаллическая целлюлоза). Данные вещества обладают повышенной склонностью к поглощению воды (влаги) с образованием физико-химических систем типа "гель". При начале работ с гидрофильными добавками предполагалось, что они будут поглощать воду (влагу) и предотвращать или уменьшать слеживаемость за счет уменьшения влияния эффектов перекристаллизации АС. Однако, в экспериментах получен "интересный" результат, который проявился в том, что при использовании

этих веществ, особенно, микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), слеживаемость исходной АС заметно уменьшается, а для смесей АСДТ остается без изменений или даже увеличивается. Результаты экспериментов представлены на рис. 2-4.

Одно из возможных объяснение полученного результата - блокировка "активного" эффекта влагопоглощения добавок нефтепродуктом (ДТ). Это предположение требует дополнительного исследования, но оно выходит за рамки рассматриваемой работы.

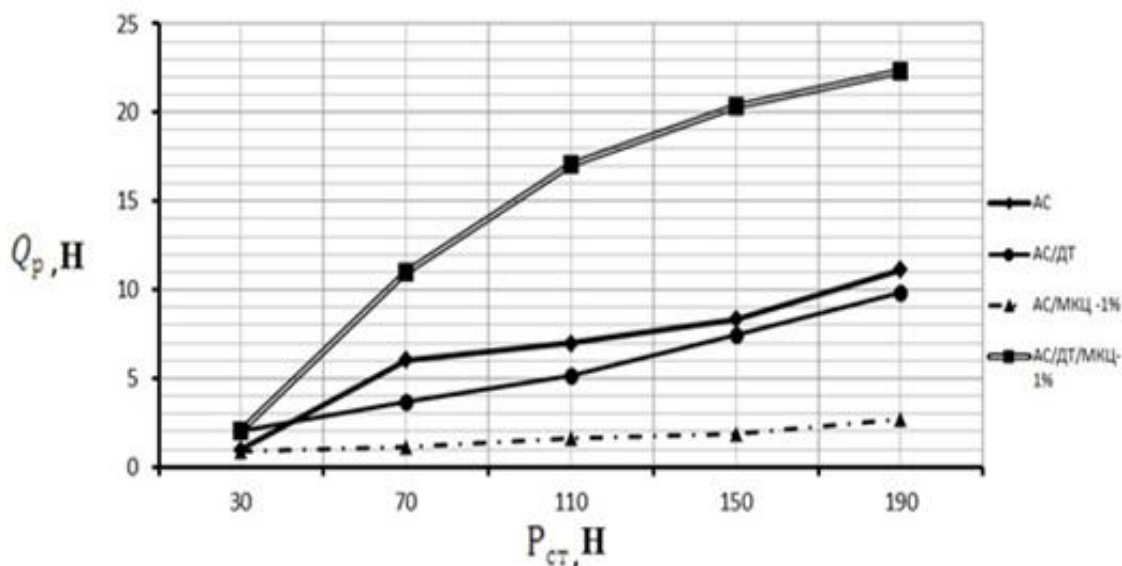


Рисунок 2 - Графики зависимости усилия разрушения брикетов от величины сжатия при выдержке порошков на основе АС с добавками микрокристаллической целлюлозы (МКЦ)

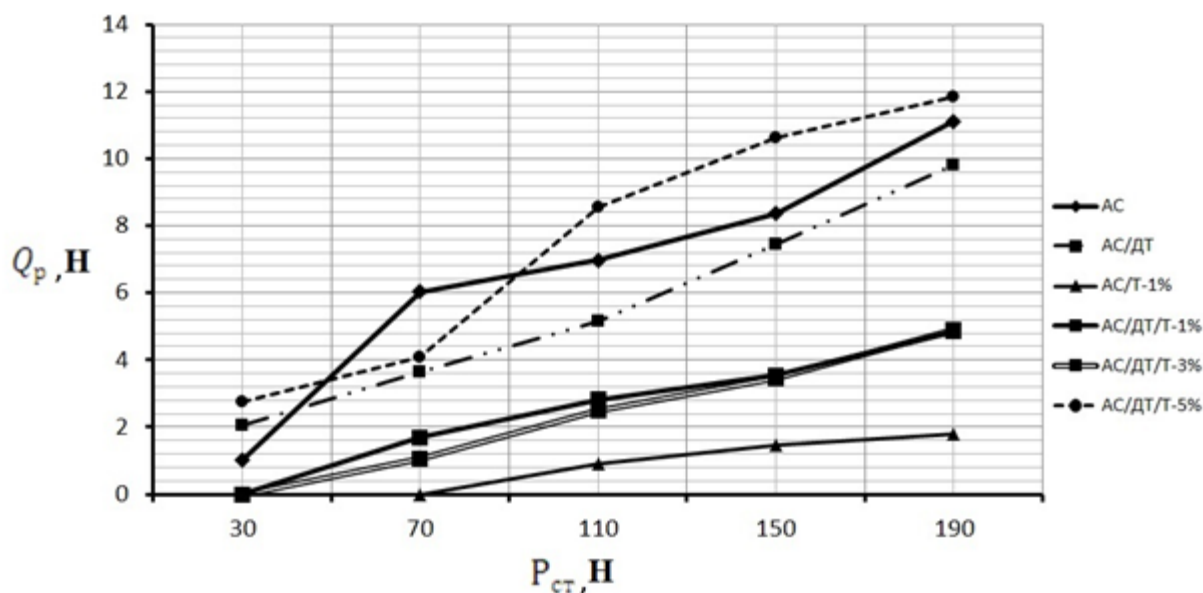


Рисунок 3 – Графики зависимости усилия разрушения брикетов от величины сжатия при выдержке порошков на основе АС для зависимости слеживаемости нитрата аммония с применением технического тамаринда - Т (продукт растительного происхождения, аналог вещества "гуаргам")

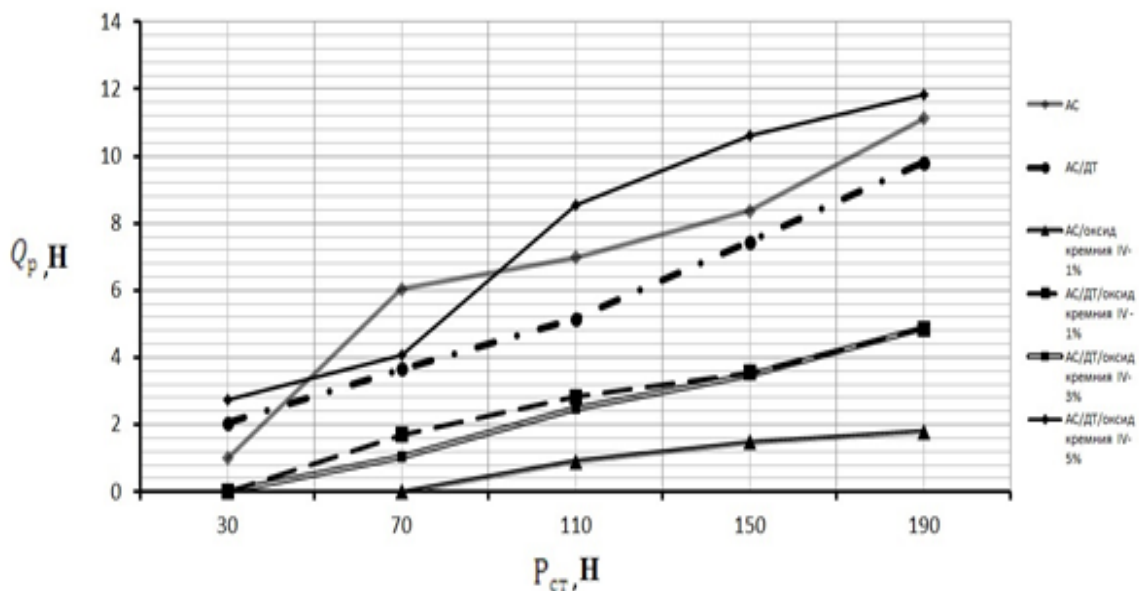


Рисунок 4 – Графики зависимости усилия разрушения брикетов от величины сжатия при выдержке порошков на основе АС с добавками оксида кремния (аэросил).

Примечание к рис. 3: для состава АС/ДТ/оксид кремния-5% получены брикеты с повышенной "прочностью", которые выдерживают усилие на излом порядка 5-7 кг (50 - 70Н) и график для них на представленном рис. не приводится, так как выходит за пределы выбранного масштаба

Метод индивидуальной гидроизоляции самих частиц АС (АСВВ) с помощью плавких добавок в промышленности известен и использовался при изготовлении граммонитов марок 50/50В и 70/30В, но широкого распространения не получил.

В данной работе в качестве плавких добавок к АС использованы вещества с температурой плавления в пределах 40–60°C: парафин технический (ПТ), динитротолуол (ДНТ) и смесь этих веществ.

В экспериментах образцы для испытаний готовились путем введения расплавленной добавки в аммиачную селитру, нагретую выше температуры плавления добавки, при интенсивном перемешивании системы. При этом было выявлено, что названные выше добавки (ПТ, ДНТ) частично или полностью поглощаются частицами АС, которые после охлаждения так же в режиме перемешивания сохраняют сыпучесть. Наибольший эффект поглощения наблюдается при использовании ДНТ технических марок, которые содержат ряд примесей.

Эффект поглощения расплавленных добавок частицами АС при нагреве до температуры около 60°C может быть объяснен с учетом протекания модификационного фазового перехода IV-III-IV в кристаллической структуре АС (НА). Процесс фазового перехода происходит с изменением параметров кристаллической решетки АС, в частности, её объёма, что хорошо известно из литературы. Внешне это проявляется в образовании трещин в частицах АС, что подробно описано в публикациях по приготовлению "поризованной" АС по способу термообработки, включая соответствующий раздел и патент РФ по настоящей работе. Более высокая способность поглощения частицами АС динитротолуола, по-видимому, связана с химической природой совмещаемых веществ (АС и ДНТ) для которых характерно проявление признака "химическое сродство" (по терминологии химии).

Применительно к задачам рассматриваемой работы использование низкоплавких добавок приводит к уменьшению слеживаемости, что показано на рис. 5. При этом проявляется ряд других эффектов, приводящих к улучшению эксплуатационных и взрывчатых характеристик смеси на

основе АС: проявляются признаки повышения водоустойчивости (гидрофобности) смеси, наблюдается увеличение скорости детонации и уменьшение критического диаметра без заметного изменения чувствительности системы к механическим воздействиям. Примеры полученных результатов показаны далее по тексту работы.

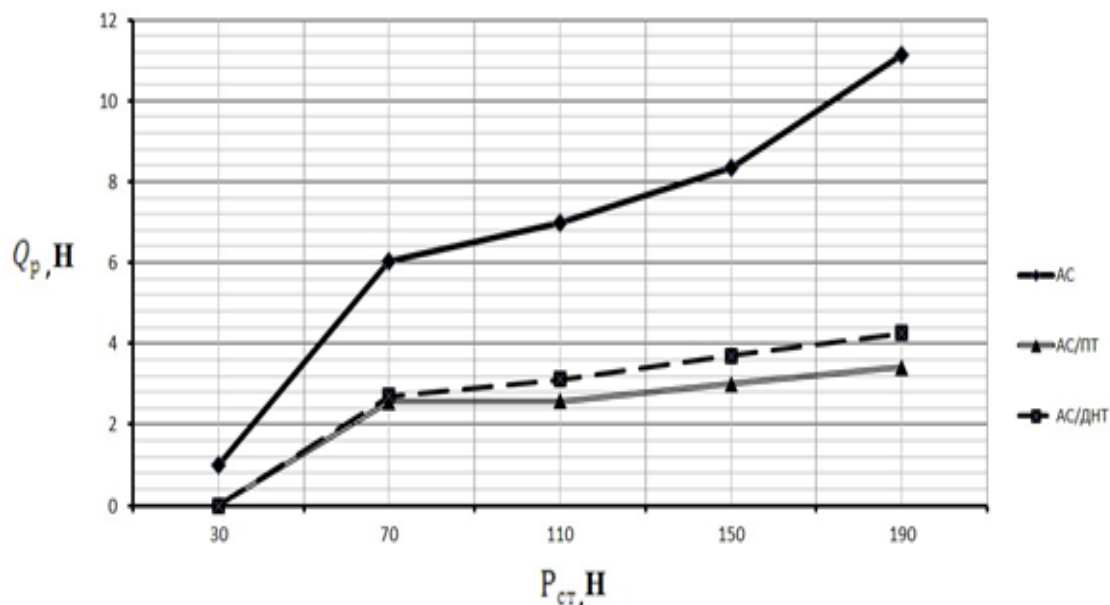


Рисунок 5 - Графики зависимости усилия разрушения брикетов от величины сжатия при выдержке для порошков АС и смесей АС с добавкой парафина (ПТ) и динитротолуола (ДНТ), изготовленных с нагреванием системы выше температуры плавления добавки

Еще одним, важным для хозяйственной деятельности, положительным эффектом при применении ДНТ является повторное использование (утилизация) запасов ДНТ и др. различных легкоплавких нитросоединений, высвобождаемых при переработке изделий специального назначения в оборонных отраслях промышленности.

Метод индивидуальной изоляции частиц АС рекомендуется для изготовления как порошкообразных, так и гранулированных смесевых ВВ на селитре различных типов (ГОСТ, ПАС, ЖВГ). Такие смеси могут использоваться как для формирования скважинных зарядов, так и для изготовления патронов (дополнительных детонаторов)

К недостаткам данного метода можно отнести:

- сложность приготовления смеси в связи с необходимостью нагрева системы с последующим перемешиванием при медленном охлаждении, требующая применения соответствующего оборудования на;

- токсичность ДНТ и;

- более высокая стоимость ДНТ по сравнению с общераспространёнными горючими, такими как ДТ.

Метод введения в систему на основе АС высокодисперсных порошков малорастворимых или нерастворимых в воде веществ основан на проявлении эффекта разъединения (разрыхления) частиц смеси и уменьшения прочности контактных зон, образование которых возможно и происходит в результате перекристаллизации АС. В экспериментах для этих целей использованы порошки: селитры кальциевой, сульфата аммония, цеолита натриевого, лигнина гидролизного, каолина, полимерных материалов а также самой АС в виде гранул.

Добавки минеральных солей (селитра кальциевая и сульфат аммония) не приводят к заметному уменьшению слеживаемости порошков АС и АСДТ. Эффект снижения слеживаемости с уменьшением прочности образующихся брикетов, получаемых по рассмотренной выше методики, в полтора - два раза. Пример полученных зависимостей для смесей с добавками каолина приведен на рис. 6.

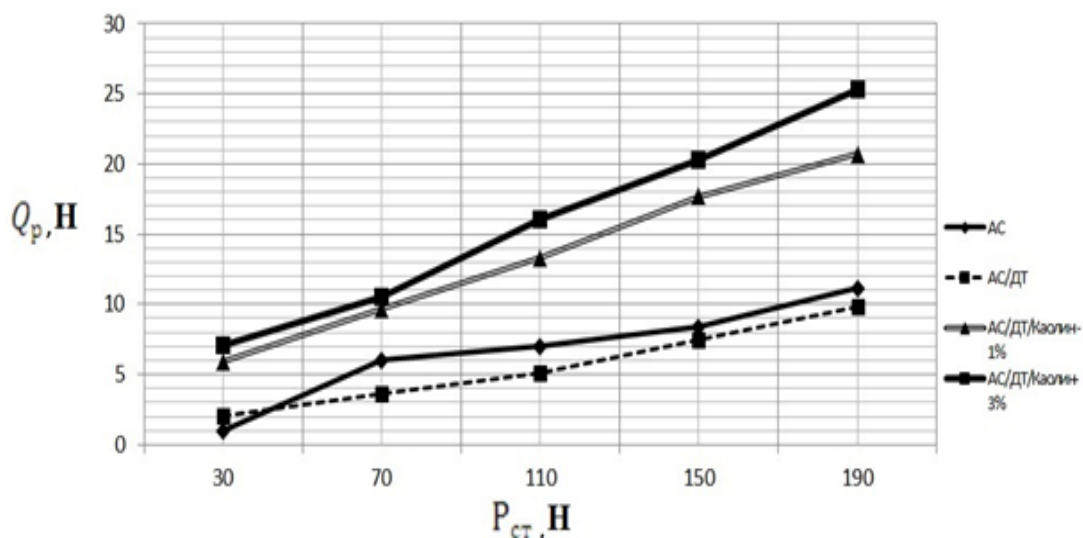


Рисунок 6 - Графики зависимости усилия разрушения брикетов от величины сжатия при выдержке для порошков АС и смесей АС с добавкой каолина (Каол.)

Наибольший эффект по уменьшению слеживаемости систем на основе порошков АС получен при использовании в качестве разрыхляющих добавок полимерных материалов в виде высокодисперсных порошков, получаемых при переработке отходов изделий из пластмасс. Эти порошки изготавливаются из полимеров различного состава с применением дополнительных технологических присадок и в рамках рассматриваемой работы под обобщенным названием "добавка композитная" (ДК). Полученные зависимости приведены на рис. 7. Заметное уменьшение слеживаемости получено при введении в систему аммиачной селитры в гранулированном виде (рис. 8).

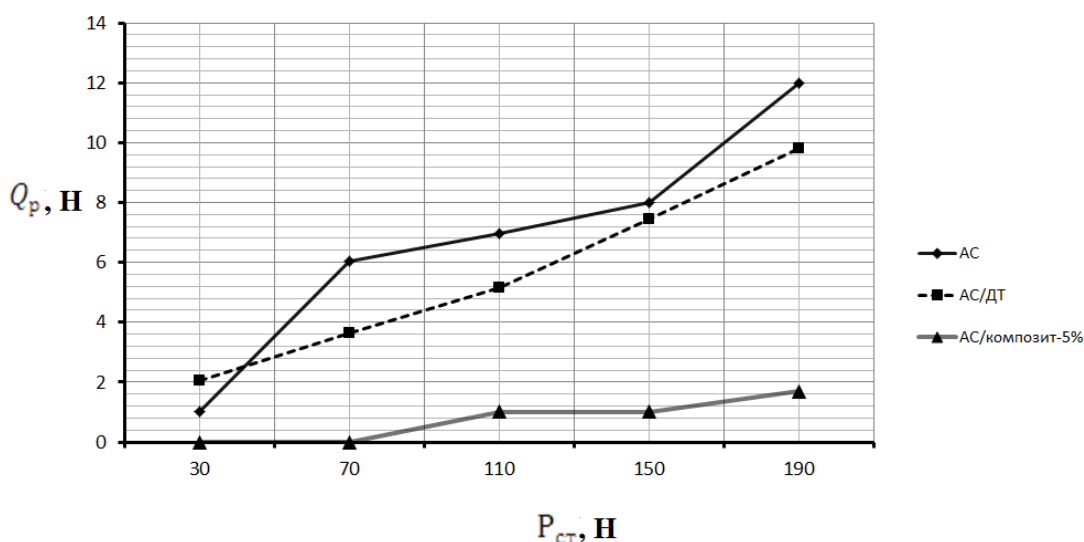


Рисунок 7 - Графики зависимости усилия разрушения брикетов от величины сжатия при выдержке для порошков АС и смесей АС с композитной добавкой (комполит или ДК)

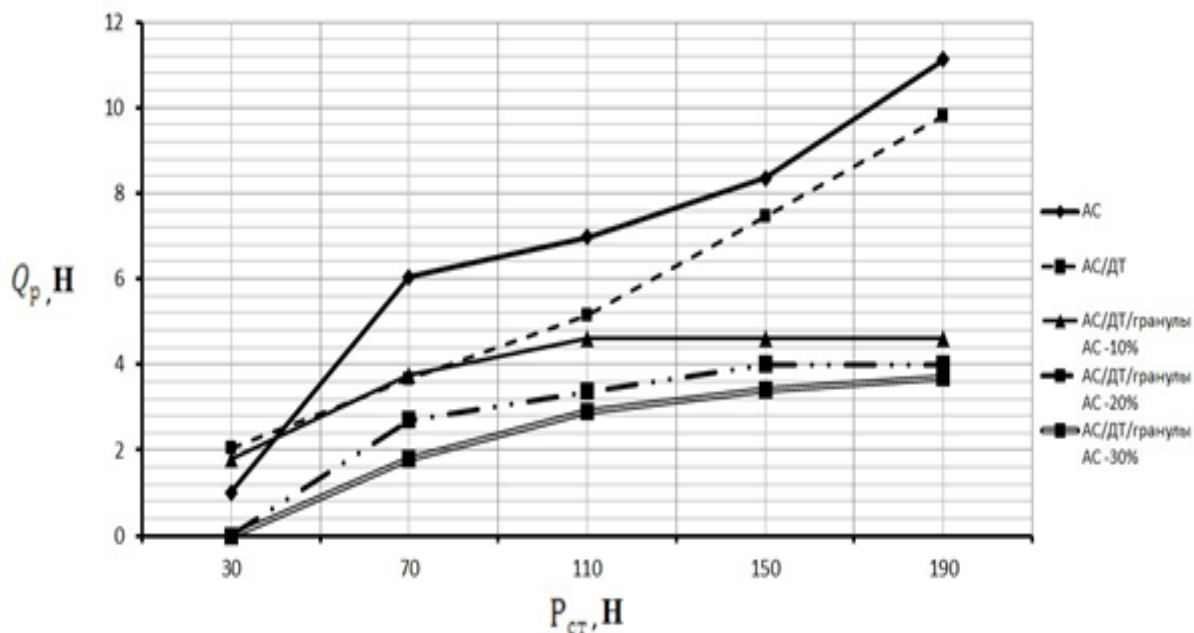


Рисунок 8 - Графики зависимости усилия разрушения брикетов от величины сжатия при выдержке для порошков АС и смесей АС с добавкой гранул АС

Полученные результаты показывают, что при использовании метода введения в систему на основе АС добавок-разрыхлителей может быть получено существенное уменьшение слеживаемости, практически до полного исключения, как это установлено для добавки композитного состава (ДК). Это решение в рамках рассматриваемой работы принято для детального анализа и подготовки к промышленному использованию.

Оценка влияние предварительной подготовки аммиачной селитры путем термообработки на стабильность смесевых ВВ

Технологический прием предварительной подготовки АС перед смешиванием с горючими добавками путем термообработки основан на использовании последствий фазовых модификационных переходов в кристаллической структуре НА (АС). Для этого технологического процесса в литературе на русском языке принято условное название "поризация", а для получаемого продукта - селитра "поризованная" (ПАС-Т или ПорАС.). Для НА в области температур от точки затвердевания до минус 50°C известно 5 модификаций кристаллической структуры, для которых принято обозначение римскими цифрами I-V. При изменении температуры в определенных точках происходят изменения кристаллических форм с изменением параметров кристаллов и их свойств. Важно отметить, что температуры фазовых переходов, установленные для нитрата аммония как химического соединения, для товарных форм АС от таковых ("табличных") отличаются в силу влияния примесей, начиная от влаги, на процессы переходов.

На практике при подготовке АС к применению в ВВ типа АСДТ реализуют процесс возвратных фазовых переходов IV-III-IV, который в НА протекает при температуре 32,3°C, а в товарных формах АС может протекать со смещением по температуре до 50-60°C. Поризация АС приводит к изменению структуры частиц-гранул с образованием на поверхности и в теле частицы трещин-пор. Изменения в структуре достаточно корректно фиксируются с использованием методов визуализации от элементарного наблюдения "визуально" до электронных сканирующих

микроскопов. Изменение структуры АС при поризации с образованием трещин-пор сопровождается изменением внешнего состояния поверхности гранул из "стекловидного" в неоднородное "матовое".

Для целей нашей работы изменения в структуре ПорАС приводят к увеличению показателя маслопоглощения (см. табл. 1), что позволяет изготавливать смеси типа АСДТ (ПАСДТ) с соотношением окислителя и горючего, близким к стехиометрическому. Так же важным фактором изменения ПорАС является тенденция к уменьшению склонности к слеживанию из-за уменьшения прочности возможных кристаллических образований в зонах контакта гранул. При этом установлено, что слеживаемость ПорАС снижается по сравнению с исходной АС еще более заметно при отсеве мелких фракции, образующихся при проведении операции поризации АС.

Последний фактор определил необходимость создания технологического процесса (способа и устройства для выполнения операции отсева АС после поризации. Такое техническое решение разработано и защищено патентом РФ на изобретение №2600061 (2016 г.).

В этом решении гранулированную аммиачную селитру обрабатывают в два этапа, на первом этапе проводят первичную стадию термической обработки гранулированной аммиачной селитры путем ее нагрева во вращающемся барабане до температуры 32,3-50°C, вторичную стадию термической обработки проводят при этой температуре в режиме качания барабана, а нагрев гранулированной аммиачной селитры в барабане проводят преимущественно попеременно в режиме вращения и в режиме качания, при этом после термообработки селитры ее отсеивают с разделением по фракциям. Для выполнения операции отсева внесены изменения в известную конструкцию барабанного аппарата нагрева (БАН) по патенту РФ №2452719 (2010 г.), который дополнен перфорированным кольцом (ситом) для отсева мелких фракций от основного продукта.

Для отработки режимов работы БАН в опытно-промышленных условиях сконструирована лабораторная установка, при создании которой использованы современные компьютерные технологии, включая распечатку созданной модели на 3D принтере. Внешний вид этой модели (фото) показан на рис. 9.

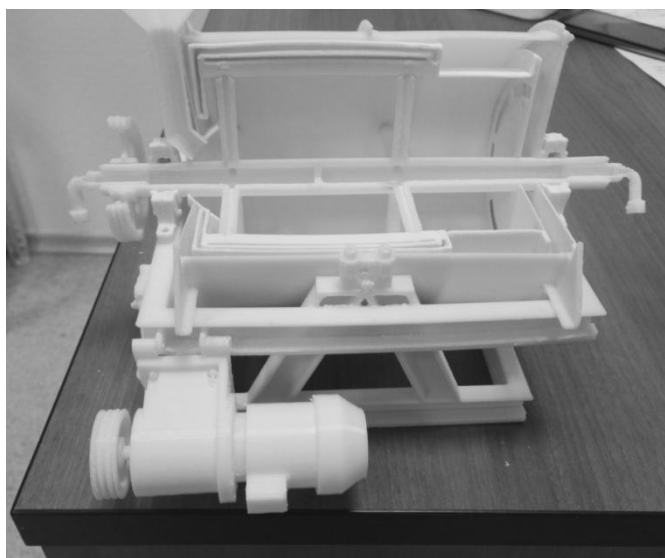


Рисунок 9 - Внешний вид с разрезом опытного образца аппарата нагрева-поризации аммиачной селитры с отсевом мелких фракций, изготовленного по методу 3Дпечати

Результаты испытаний аммиачной селитры различных марок с определением показателя маслопоглощения по методу делительной воронки ("статический" метод, показатель маслопоглощения - $C_{мс}$) приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики аммиачной селитры различных марок по показателю «маслопоглощение» (C_{MC}), определенному по методу "делительной воронки".

№	Разновидность АС	C_{MC} , %
1	АС по ГОСТ 2-2013 производства Ангарского АТЗ (АС-И)	3,87
2	АС по ГОСТ 2-2013, подвергнутая «поризации» при нагреве до температуры +60°C (ПорАС)	5,12
3	То же с отсевом фракции менее 1 мм (ПорАС «-»)	5,06
4	АС марки пористая по ТУ 2143-639-002090236-99 Ангарского АТЗ (ПАС-И)	10,54

Определение взрывчатых характеристик изучаемых смесевых ВВ в лабораторно полигонных условиях

Измерение скорости детонации

Экспериментальные работы по измерению скорости детонации в образцах зарядов ВВ проводили с целью сравнения характеристик рекомендуемых составов ВВ с известными аналогами. При этом уделено особое внимание выбору методов измерений и измерительной аппаратуры с учетом возможности (необходимости) выполнения подобных экспериментов в "полевых" условиях на горных предприятиях. Эксперименты проводили в условиях лаборатории: Сибирского Государственного Технологического Университета (СибГТУ) на кафедре спецхимии а также на площадках испытаний взрывчатых материалов (ВМ) на складах ВМ различных горных предприятий: угольный разрез «Черемховуголь», ОАО компания «Востсибуголь», г. Черемхово (Иркутская область); филиала ОАО «СУЭК-Красноярск», «Разрез Бородинский» г. Бородино (Красноярский край); угольный разрез "Баганур", компания "Монмаг" (Монголия).

Для измерения скорости детонации (D) использован метод ионизационных датчиков (схема монтажа датчиков представлена на рисунке 5). В качестве датчиков использовалась пара свитых между собой проводов с лаковой изоляцией (провод, используемый в обмотках электрических машин).

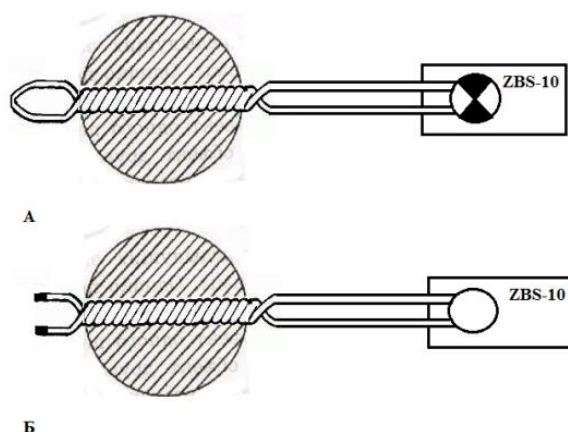


Рисунок 9 – Схема датчика «ионизационного типа» и его состояния в различных режимах работы измерительной системы: А – проверка цепи на целостность (сигнальная лампа на приборе горит); Б – режим готов (лампа выключена)

Для регистрации временных интервалов использовался измеритель интервалов времени с условием обеспечения разрешающей способности ZBS-10, обладающий широкими возможностями измерения времени прохождения процессов между датчиками на 10 базах и предназначенного для эксплуатации в полевых условиях с индивидуальным источником питания (батареей).

В основной массе опытов измерения D осуществлялись на четырех базовых расстояниях. Схема устройства заряда для проведения испытания по замеру скорости детонации представлена на рис. 10.

В основной массе опытов датчики располагались на четырех последовательных базовых расстояниях L_1, L_2, L_3 и L_4 . При этом первый датчик располагали на расстоянии не менее $2d$ (d – диаметр заряда) от границы раздела испытуемого заряда и дополнительного детонатора для исключения влияния последнего на измеряемое значение скорости детонации. Инициирование заряда испытуемого ВВ осуществлялось от капсуля детонатора №8 (электродетонатор ЭД-8 или его аналоги). Во всех опытах использовался дополнительный промежуточный детонатор (ПД), заведомо достаточный для надежного возбуждения взрыва в испытуемом ВВ. В качестве ПД использовались шашки детонаторы из пентолита (ПТ) или смеси тротил-гексоген (ТГ), аммонит бЖВ в виде патронов или навески, засыпаемой непосредственно в оболочку с утрамбовкой, а также детонатор малогабаритный ступенчатый (ДПМС) со снаряжением из мощного ВВ (пентолит). Результаты испытаний по замеру скорости детонации представлены в табл. 2.

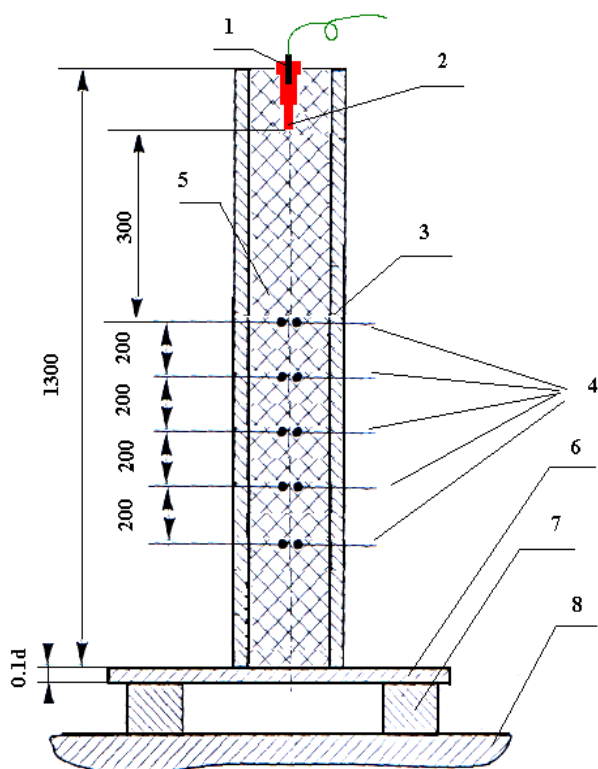


Рисунок 10 - Устройство исследуемого заряда

1. Капсюль-детонатор (электродетонатор);
2. Детонатор промежуточный, малогабаритный, ступенчатый (ДПМС);
3. Оболочка заряда (труба), обеспечивающая форму и устойчивость заряда;
4. Датчики для измерения скорости детонации;
5. Заряд исследуемого состава;
6. Пластина-свидетель (рекомендуемая толщина $0,1d$);
7. Подставка (высота над поверхностью площадки - не менее $0,5d$);
8. Грунт.

Таблица 2 - Результаты измерений скорости детонации исследуемых составов

Разновидность АСВВ по типу АС и горючей добавке	D , м/с Ø оболочки 50 мм.	D , м/с Ø оболочки 75 мм.	D , м/с Ø оболочки 100 мм.	Примечание
1	2	3	4	5
АСДТ на АС марки «пористая» Ангарского АТЗ (ПАС-И)	1. – 2. – 3. – 4. -	1. 2540 2. 2500 3. 2540 4. 2530	1. 3120 2. 3100 3. 3190 4. 3090	При Ø оболочки 50 мм – отказ
АСДТ на АС по ГОСТ 2-2013 Ангарского АТЗ (АС-И)	1. - 2. - 3. - 4. -	1. - 2. - 3. - 4. -	1. 2600 2. 2610 3. 2650 4. 2600	При Ø оболочки 50 и 75 мм - отказ

1	2	3	4	5
АСДТ на АС, подвергнутой поризации. Исходная АС - АС-И	1.- 2. - 3. - 4. -	1. 2810 2. 2800 3. 2820 4. 2800	1. 3375 2. 3375 3. 3280 4. 3300	При Ø оболочки 50 мм
АС ГОСТ 2-2013 с добавкой парафина (ПТ) с нагревом при смешивании до температуры 60°С	1. 2730 2. 2700 3. 2700 4. 2700	1. 3230 2. 3230 3. 3300 4. 3250	1. 3780 2. 3700 3. 3750 4. 3750	
АСВВ на порошкообразной АС фракция ≤ 0,5 мм с ДТ. Исходная АС - АС-И	1. 2410 2. 2700 3. 2700 4. 2700	1. 2730 2. 2700 3. 2700 4. 2700	1. 3110 2. 3080 3. 3100 4. 2980	
АС ГОСТ 2-2013 (АС-И) с ДНТ (технический по ГОСТ 10104-75);	1. 2360 2. 2310 3. 2400 4. 2370	1. 2900 2. 2810 3. 2830 4. 2870	1. - 2. 3350 3. 3300 4. 3680	
АС ГОСТ 2-2013 с добавкой ДНТ с нагревом при смешивании до температуры 60°С	1. 2830 2. 2810 3. 2800 4. 2850	1. 3230 2. 3270 3. 3260 4. 3300	1. 3830 2. 3750 3. 3900 4. 3870	

По результатам проведенных опытов можно заключить следующее:

– термическая обработка АС по ГОСТ 2-2013, а также ПАС различных марок, основанная на последовательном нагревании образцов выше температуры фазового перехода IV – III (для чистой аммиачной селитры 32,2°С) с последующим охлаждением, детонационные характеристики смесей АСДТ улучшаются. При этом после термической обработки насыпная плотность ПАС и смесей на её основе по сравнению с не поризованными (термообработанными) образцами селитры уменьшается, а D – увеличивается:

– по взрывчатым характеристикам смеси АСДТ на основе порошкообразной АС превосходят аналоги на основе гранулированных видов АС: скорость детонации смесей меньше, а критический диаметр больше;

– при проведении измерений на полигонах разных предприятий прибор показал надёжную работу. Величина скорости детонации во всех опытах соответствовала нормативным требованиям технической документации;

Измерения скорости детонации в удлинённом заряде в стальной оболочке показали надёжную работу ZBS-10 с большим количеством датчиков, установленных в металлической оболочке, в т.ч. при низких скоростях фронта, которые наиболее часто встречаются при определении критического диаметра детонации промышленных ВВ и при недостаточно эффективном инициировании ПВВ с низкой ударно-волновой чувствительностью.

Определение критического диаметра детонации

Смеси АСДТ на основе общетехнической АС (ГОСТ 2-2013) представляют собой сильно омасленную систему гранул, ДТ из которой начинает выделяться (стекать) уже в процессе смешивания. Такие смеси обладают низкой детонационной способностью ($d_k = 100-150$ мм).

Смеси АСДТ на основе АС марок "пористая" (ПАС-И), полученных по методу газификации, также характеризуются наличием масляной пленки на гранулах, однако явно выраженного стекания ДТ из системы не наблюдается, а омасливание проявляется в загрязнении

тары, стенок емкостей, рабочих инструментов и одежды работающих. Критический диаметр d_k таких смесей около 75-100 мм.

Составы на основе термообработанной (поризованной) аммиачной селитры обладают достаточным для получения смесей стехиометрического соотношения с ДТ маслопоглощением, а критический диаметр данных смесей составляет 60-70 мм.

Для составов типа АСДТ на основе порошкообразной АС критический диаметр составил 45-55 мм.

Образцы, в составе которых в качестве горючего использовались твердые горючие добавки, не имеют следов стекания или непропитанных гранул. Критический диаметр данных смесей составляет 25-60 мм в зависимости от состава добавки.

В полигонных условиях определяют критический диаметр, полноту детонации в трубах и реже, среднюю скорость детонации по базе измерения. При этом следует отметить, что результаты измерений, получаемые в полигонных условиях для зарядов ВВ в оболочках, могут отличаться от таковых для зарядов в скважинах (шпурах) в горных породах.

Оценка чувствительности исследуемых составов к механическим воздействиям

Результаты экспериментов по оценке физико-химических исследуемых составов представлены в таблицах 3-5.

Таблица 3 – Результаты испытаний составов на чувствительность к ударному сдвигу, ГОСТ Р 50835-95

Исследуемый состав	Результат опыта	
	Нижний предел чувствительности, кгс/см ²	с добавлением 5% песка, кгс/см ²
ПАС/ДТ	6700	5500
ГОСТ 2-2013/ДТ	6700	5500
Термообработанная АС (ГОСТ 2-2013)/ДТ	6700	5500
Порошкообразная АС ($\leq 0,5$ мм)/ДТ	6300	5500
АС ГОСТ 2-2013/ПТ	6000	5100
АС ГОСТ 2-2013/ДНТ технический	6000	5000
Термообработанная АС (ГОСТ 2-2013)/ДНТ технический	6000	4700

Таблица 4 - Результаты испытания исследуемых составов на чувствительность к удару ГОСТ 4545-88

Разновидность АСДТ	Нижний предел чувствительности, мм	Частость взрывов в приборе № 1, %
ПАС/ДТ	250	0
ГОСТ 2-2013/ДТ	250	0
Термообраб. ГОСТ 2-2013/ДТ	240	0-2
Порошкообразная АС, фракция $\leq 0,5$ мм/ДТ	238-240	0-3
АС ГОСТ 2-2013/ПТ	234-240	0-4
АС ГОСТ 2-2013/ДНТ технический	230-238	0-5
Термообработанная АС (ГОСТ 2-2013)/ ДНТ технический	230-240	0-5

Таблица 5 - Результаты определения температуры вспышки исследуемых составов по ГОСТ 22.2.07-94

Разновидность АСДТ	Температура вспышки при времени задержки вспышки 60 сек, °С
ПАС/ДТ	250
ГОСТ 2-2013/ДТ	250
Термообаб. ГОСТ 2-2013/ДТ	247
Порошкообразная АС, фракция ≤ 0,5 мм/ДТ	245
АС ГОСТ 2-2013/ПТ	235
АС ГОСТ 2-2013/ДНТ технический	220
Термообработанная АС (ГОСТ 2-2013)/ ДНТ технический	212

Для оценки безопасности применения предложенных составов АС ГОСТ 2-2013/ПТ, АС ГОСТ 2-2013/ДНТ (технический) и поризованная АС ГОСТ 2-2013 (с рассевом на фракции) /ДНТ (технический) проанализировано поведение исследуемых составов при нагревании в воздушном термостате. При нагревании смеси до температуры 210°С экзотермических реакций не наблюдалось.

Опытно-экспериментальные работы по оценке качества дробления горной массы

На действующем горном предприятии были выбраны опытные блоки, которые условно разделялись на две части. Одна часть блока заряжалась принятым на горном предприятии взрывчатым веществом и принималась за базу сравнения, другая часть заряжалась испытуемым ВВ. Все другие параметры подготовки блока к взрыву: диаметр скважин, сетка скважин, глубина скважин, последовательность взрывания зарядов и др. принимались одинаковыми для всего блока.

После взрыва оценивалось качество дробления горной массы с фотографической регистрацией поверхности развала. При выемке взорванной горной массы проводились наблюдения за работой экскаватора и наличием негабаритных кусков (негабаритов) во взорванной массе.

Пример проекта на буровзрывные работы с выделением экспериментальных участков приведен в приложении в виде отдельного листа.

Для оценки эффективности дробления горных пород с применением разработанных конструкций промежуточных детонаторов применяли компьютерный фотопланиметрический метод определения гранулометрического состава раздробленной горной массы, разработанный в ИПКОН РАН.

В табл. 6. приведены итоговые значения расчетов гранулометрического состава взорванной горной массы в опытно-промышленных экспериментах. Из таблицы видно, что при использовании предложенного состава порошкообразного ВВ выход крупных фракций (700-900, а также более 900 мм) значительно снижается.

Таблица 6 - Результаты сравнительных опытно-промышленных испытаний на промышленных блоках с определением качества дробления горной массы

Серии замеров	Классы крупности грансостава, %			
	Гранулит Д-5 (штатно используемое ВВ)			
	0-300 мм	300-700 мм	700-900 мм	Более 900 мм
1	96,6	1,6	1,1	0,7
2	97,1	0,3	0,6	1,9
	Порошкообразное ВВ нового состава (предложенное ВВ)			
1	98,8	1,2	0	0
2	99,8	0,2	0	0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научно-технической задачи обоснования методов повышения стабильности смесевых порошкообразных и гранулированных взрывчатых веществ на основе аммиачной селитры для горной промышленности.

На основании выполненных исследований по анализу и экспериментальной отработке методов повышения стабильности смесевых порошкообразных и гранулированных ВВ получены следующие результаты:

1. Разработана методика оценки слеживаемости аммиачной селитры и взрывчатых веществ на ее основе, не требующая применения дорогостоящего оборудования, а также использования в эксперименте различных химических материалов и реагентов, что позволяет проводить анализ слеживаемости указанных составов, в лабораторно-полигонных условиях с ограниченным уровнем оснащения, а также при проведении длительных испытаний с натурными образцами.

2. Установлено, что повышение стабильности промышленных ВВ на основе аммиачной селитры достигается: для порошкообразных составов за счет введения композитных добавок-разрыхлителей, а для гранулированных составов за счет термической обработки-поризации аммиачной селитры.

3. Выполнены экспериментальные исследования по определению взрывчатых характеристик исследуемых составов повышенной стабильности: скорости детонации, критического диаметра детонации, характеристик чувствительности и эффективности дробления горных пород при промышленном применении.

4. Установлены закономерности изменения слеживаемости от различных факторов и показано, что в зависимости от выбираемых компонентов, условий смешения, хранения и выдержки, слеживаемость взрывчатых веществ местного изготовления существенно изменяется.

5. Предложен новый состав порошкообразного ВВ типа АСДТ, содержащий в составе разработанную при выполнении настоящей работы композитную добавку-стабилизатор, не подверженный слеживаемости. Заряды на его основе рекомендуются для проведения взрывных работ в условиях горнодобывающих предприятий, в том числе в качестве промежуточного детонатора.

6. Предложен способ утилизации технического динитротолуола путем использования его в качестве горючего сенсibiliзатора для изготовления гранулированных и порошкообразных смесевых ВВ на основе аммиачной селитры с предварительным смешиванием компонентов в твердом виде и последующим нагревом системы выше температуры плавления горючей добавки. Полученные сыпучие взрывчатые смеси стабильного состава рекомендуются для проведения взрывных работ в специальных условиях, в частности, для "мягкого взрывания" при добыча штучного камня, кристаллосырья и др.

7. Показано, что при термообработке-поризации аммиачной селитры, обеспечивающей повышение стабильности смесевых ВВ типа АСДТ, для уменьшения отрицательного влияния слеживаемости необходимо выполнение операции отсева мелких фракций. Предложенное техническое решение защищено патентом РФ на изобретение и использовано при разработке опытной установки для термообработки селитры.

Список работ, опубликованных автором самостоятельно и в соавторстве по теме диссертации:

В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

1. Старшинов А.В., Викторов С.Д., Куприянов И.Ю., и др. Экспериментальные результаты определения детонационной способности взрывчатых смесей различных типов и структуры. Сборник Взрывное дело. №110/67 2013.

2. Викторов С.Д., Куприянов И.Ю., Старшинов А.В. и др. Экспериментальное определение возможности изготовления смесей на основе аммиачной селитры с высокой сыпучестью. Сборник Взрывное дело. №113/70 2015.

3. Старшинов А.В., Костылев С.С. Куприянов И.Ю. и др. Некоторые проблемы и результаты повышения качества смесевых ВВ для различных условий применения. Сборник Взрывное дело. №116/73 2016.

4. Куприянов И.Ю. Обеспечение повышенной взрывной эффективности смесевых гетерогенных систем за счет уменьшения эффектов слеживаемости и перераспределения компонентов при выдержке во времени. Сборник Взрывное дело. №117/74, 2016.

В прочих изданиях:

5. Викторов С.Д., Старшинов А.В., Куприянов И.Ю. Влияние химического состава и способов предварительной подготовки компонентов на взрывчатые характеристики смесей типа АСДТ. Материалы конференции "Неделя горняка 2013".

6. Старшинов А.В., Викторов С.Д., Куприянов И.Ю. и др. Оценка влияния структуры на детонационную способность смесей по экспериментам в лабораторно-полигонных условиях. Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: Материалы 10-й Международной научной школы молодых ученых и специалистов. – М.: ИПКОН РАН, 2013.

7. Старшинов А.В., Викторов С.Д., Куприянов И.Ю. Особенности гетерогенных взрывчатых смесей с добавками поверхностно активных веществ, предназначенных для применения на горно-добывающих предприятиях. Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. Материалы 11 Международной научной школы молодых ученых и специалистов. – М.: ИПКОН РАН, 2014.

8. Викторов С.Д., Куприянов И.Ю., Старшинов А.В. и др. X Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Проблема недропользования». - Екатеринбург. ИГД УРО РАН, 2015.

9. Патент РФ на изобретение №2600061 (2016). Способ получения поризованной гранулированной аммиачной селитры и устройство для его реализации. Авторы: Викторов С.Д., Куприянов И.Ю. Старшинов и др.