

університету, які виконали мінералогічний аналіз (Омельчук О. Д.), а також визначення петрогенних (Загородній В. В.) і малих (Андреев О. В.) елементів.

1. Зинченко О. В., Латыш В. Т., Щербина Р. Н. Распространенность и парагенетические ассоциации акцессорных минералов в породах северо-западной части Украинского щита // Минерал. сб. Львов. ун-та, 1985. – № 40, Вып. 1. – С. 54–61.

2. Зинченко О. В., Сергієнко І. А. Графіт у магматичних породах Коростенського плутону // Вісник КНУ імені Тараса Шевченка. Серія «Геологія». – К.: ВПЦ «Київський університет», 2000. – Вип. 17. – С. 45–51.

3. Іванців О. Є. Геологія та генезис графітових родовищ України. – К.: Наукова думка, 1972. – 148 с.

4. Галий С.А. и др. Петрогенезис никеленосных габброидных интрузий Волинского мегаблока Украинского щита // К.: Наукова думка, 1991. – 140 с.

5. Щербань І. П. Рудопрояв графіту в гранітах рапаківі східної частини Коростенського плутону // Геол. журнал. – 1959. – 19. – Вип. 4 – С. 107–109.

6. Яценко В. Г. Структурно-морфологические и генетические типы графита на примере месторождений Украинского щита: Автореф. дис... канд. геол. наук / Киев, 1996. – 24 с.

УДК 622.235.213.7

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТОЙКОСТЬ ВОДОНАПОЛНЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ИХ КОНТАКТЕ С ПИРИТОМ

***М. Ф. Буллер, А. Ю. Мараховская, кандидаты технических наук,
М. А. Маренец, С. П. Ярманова, инженеры (ГосНИИХП, г. Шостка)***

Визначено основні фактори, що впливають на розвиток екзотермічних реакцій окислення сульфїду заліза при його взаємодії з вибуховими речовинами на основі нітрату амонію по механізму теплового вибуху – концентрація сульфід-іонів у гірській породі, температура і наявність ґрунтових вод у зоні контакту вибухової речовини з сульфїдовмісною рудою.

При проведении взрывных работ с использованием водонаполненных взрывчатых веществ (ВВ) известны случаи самопроизвольного возгорания и преждевременного взрыва составов в скважинах. Считается, что причиной самопроизвольного возгорания является экзотермическая окислительно-восстановительная реакция взаимодействия нитрата аммония, входящего в состав ВВ, с сульфидами металлов, присутствующими в горных породах и рудах [1].

В Украине природные сульфидные минералы (пирит, марказит, халько-

пирит, галенит, сфалерит) присутствуют в виде включений практически во всех горных породах. В Криворожском и Донецком железорудных бассейнах известно около 30 минералов сульфидов и их аналогов [2, 3].

Безопасная эксплуатация ВВ в железорудных месторождениях с сульфидными включениями остается актуальной проблемой при сохраняющемся приоритете взрывного способа разрушения скальных пород с применением водонаполненных нитрат-аммонийных ВВ [4].

В литературе не обнаружены данные о пороговых значениях термодинамических и физико-химических параметров, при которых возможно инициирование и развитие экзотермических реакций сульфидных минералов с компонентами водонаполненных ВВ (нитратом аммония, тротилом).

В настоящей работе изложены результаты исследований взаимодействия компонентов ВВ с пиритом. Исследования проводились манометрическим методом на установке «Вулкан-В» (изотермические условия) и методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе Q-1500D (пезотермические условия). Манометрический метод основан на принципе измерения давления продуктов термического разложения образцов.

Изучение кинетики взаимодействия проводили на искусственных образцах, представляющих собой механическую смесь нитрата аммония и пирита (массовая доля сульфид-ионов – 43,2 %), в соотношении масс 1:1. Перед испытанием образцы измельчались, высушивались и спрессовывались в таблетки диаметром 1,5 см и массой 1,5 г. Массовая доля сульфид-ионов в навесках пирита составляла 1; 2; 3; 3,5; 4; 5; 7,5; 10; 15 %. Температурный интервал составлял от 20 до 120 °С, продолжительность термостатирования – 8 часов. Испытывались образцы с содержанием влаги 0; 5,7; 10,0 и 20,6 %. При этом принимали во внимание тот факт, что содержание воды в пиритах может достигать 5,4 % [5], в водонаполненных ВВ – до 15 % [6], в грунтах до 20 %.

Общий вид кривых газовой выделения представлен на рис. 1. Полученные кинетические кривые, учитывая характер газообразования, условно можно свести к четырем случаям.

P , мм рт.ст.

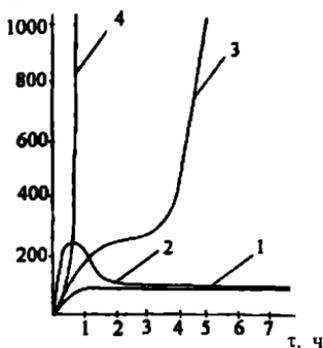


Рис. 1. Общий вид кинетических кривых: 1 – отсутствие реакций; 2 – химические реакции; 3 – реакции автокаталитического типа; 4 – реакции теплового взрыва

При отсутствии химических реакций процессы газообразования связаны с выделением летучих веществ в результате нагревания образца (кривая 7). Химические реакции, судя по продолжительности изменения давления в начальный период, протекают в течение одного часа, затем давление понижается и характер газообразования не меняется (кривая 2).

Реакции автокаталитического типа имеют период индукции, в течение которого увеличивается концентрация продукта реакции – катализатора, что, в свою очередь, приводит к их самоускорению, характеризующемуся резким возрастанием давления в реакционном объеме (кривая 3).

Реакции по типу теплового взрыва характеризуются быстрым течением экзотермической реакции: от 15–20 минут до 1 часа, продолжительный индукционный период отсутствует (кривая 4).

Результаты исследования взаимодействия нитрата аммония с влажным пиритом на установке «Вулкан-В» представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что увеличение концентрации сульфид-ионов в навеске пирита и возрастание температуры влияют на инициирование реакций и характер их течения. С увеличением этих параметров возрастает и вероятность развития экзотермических реакций. Вода же оказывает двойное влияние. Так, при температуре 60 °С в образцах с массовой долей S^{2-} -ионов 3 % при влажности 5,7 % инициируется химическая реакция; с увеличением влажности до 10 % химическая реакция инициируется только для образцов, концентрация в которых составляет 5 %, а при содержании сульфид-ионов 15 % реакция переходит в автокаталитическую. При увеличении массовой доли воды в исследуемых образцах до 20,6 реакции не наблюдались, то есть в этих условиях сама вода выступала ингибитором. Испытание сухих образцов показало, что газообразование, а, следовательно, и активное химическое взаимодействие между нитратом аммония и пиритом с концентрацией сульфид-ионов 1–15 % отсутствует.

Дериватографические исследования влияния концентрации сульфид-ионов и влажности на термохимические эффекты при взаимодействии нитрата аммония с пиритом проводили в режиме динамического нагрева до 500 °С при следующих условиях:

чувствительность ТГ, мВ	100
чувствительность ДТА, мВ	250
скорость нагрева образца, °С/мин	5
масса образца, мг	200
инертное вещество	Al_2O_3 .

Кривые ДТА (рис. 2) и данные, приведенные в табл. 2, указывают на то, что температура начала реакции разложения нитрата аммония и интенсивность процесса разложения зависят от содержания S^{2-} -ионов в образце; с возрастанием концентрации анионов в пирите температура начала экзотермической реакции уменьшается и при массовой доле S^{2-} -ионов 15 % достигает 117 °С.

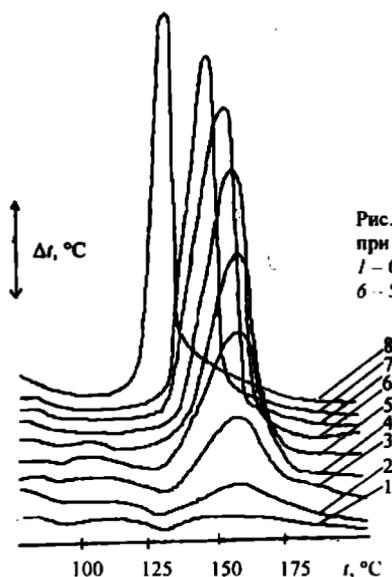


Рис. 2. Кривые ДТА смеси NH_4NO_3 -пирит- H_2O при следующем содержании S^{2-} -ионов в пирите: 1 - без пирита; 2 - 1%; 3 - 2%; 4 - 3%; 5 - 4%; 6 - 5%; 7 - 7,5%; 8 - 10%; 9 - 15%

Результаты ДТА подтвердили результаты исследований манометрическим методом - взаимодействие вышеуказанных компонентов возможно только при наличии влаги в образцах.

Таблица 2. Результаты ДТА-исследований образцов NH_4NO_3 -пирит- H_2O

Образец	Температуры фазовых переходов, °C				$T_{\text{нач}}$, °C	Интервал температур разложения, °C
	32	84	126	169,6		
Пирит (43,2 % S^{2-} -ионов)	-				402	-
NH_4NO_3 (справочные данные)	32	84	126	169,6	170	-
NH_4NO_3 - H_2O	55	-	132,5	-	178	-
NH_4NO_3 -пирит (1 % S^{2-})- H_2O	-	90	130	-	135	135-173
NH_4NO_3 -пирит (2 % S^{2-})- H_2O	-	90	130	-	143	143-179
NH_4NO_3 -пирит (3 % S^{2-})- H_2O	-	86	127	-	134	134-169
NH_4NO_3 -пирит (4 % S^{2-})- H_2O	-	87	127	-	134	134-168
NH_4NO_3 -пирит (5 % S^{2-})- H_2O	-	88	128	-	130	130-170
NH_4NO_3 -пирит (7,5 % S^{2-})- H_2O	-	88	130	-	125	125-163
NH_4NO_3 -пирит (10 % S^{2-})- H_2O	-	89	127	-	128	128-173
NH_4NO_3 -пирит (15 % S^{2-})- H_2O	-	90	-	-	117	117-155

Примечание. Массовая доля воды в образцах - 5%.

С целью проверки предположения, что сульфид железа, содержащийся в горных породах, может реагировать не только с нитратом аммония, но и с другим компонентом ВВ – тринитротолуолом (ТНТ), были проведены ДТА-исследования смесей ТНТ, нитрата аммония, пирита и влаги с различным соотношением компонентов.

Результаты ДТА-исследований образцов, содержащих ТНТ, представлены на рис. 3–4. В системе ТНТ–FeS₂ (массовая доля сульфид-ионов в пирите 43,2 %) как в присутствии, так и в отсутствие воды (рис. 3а) значения температуры активации экзотермической реакции разложения тротила практически не отличаются от этих параметров для чистого ТНТ. Введение в эту же систему нитрата аммония в соотношении, соответствующем составу акваторов (ТНТ: NH₄NO₃ = 1:4), без дополнительного увлажнения снижает начальную температуру активации экзотермической реакции с 257,5 до 152,5 °С (рис. 3б, кривая 7), а увлажнение, соответствующее 10 % по массе в образце, снижает этот показатель до 110 °С (рис. 3б, кривая 2).

Результаты дериватографических исследований образцов ТНТ–FeS₂ с массовой долей сульфид-ионов от 2 до 15 % показывают, что увеличение концентрации S²⁻-ионов в исследуемых смесях не снижает начальную температуру активации экзотермических реакций.

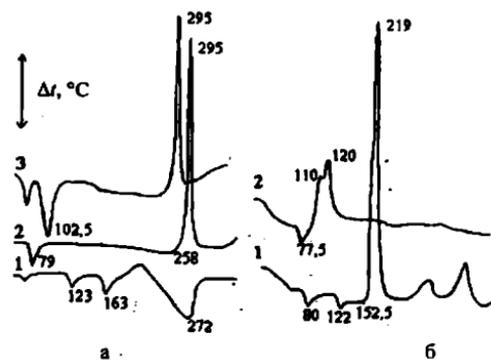


Рис. 3. Кривые ДТА смеси NH₄NO₃–пирит–H₂O при следующем содержании S²⁻-ионов в пирите: 1 – без пирита; 2 – 1 %; 3 – 2 %; 4 – 3 %; 5 – 4 %; 6 – 5 %; 7 – 7,5 %; 8 – 10 %; 9 – 15 %

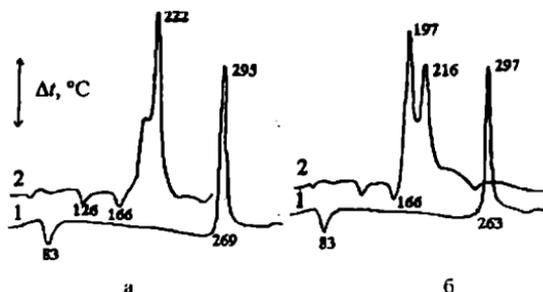


Рис. 4. Кривые ДТА составов I и II при содержании S²⁻-ионов в пирите 2 % (а) и 3,5 % (б): 1 – состав I; 2 – состав II

Кривые ДТА смесей пирит (100 мг)–ТНТ (100 мг) (состав I) и пирит (100 мг)–ТНТ (20 мг)– NH_4NO_3 (80 мг) (состав II), представленные на рис. 4, показывают, что уменьшение температуры начала экзотермического разложения данных смесей связано только со взаимодействием нитрата аммония и сульфидами железа, входящими в состав горных руд.

Выводы

В результате проведенных исследований выявлены факторы, влияющие на стойкость водонаполненных ВВ при применении их в сульфидсодержащих рудах.

Основным фактором, снижающим стойкость водонаполненных ВВ, являются экзотермические реакции, развивающиеся по механизму теплового взрыва, между нитратом аммония, входящим в состав ВВ, и сульфидами, входящими в состав горных руд. Кинетические параметры данной реакции зависят от концентрации сульфид-ионов в горной породе, температуры в зоне реакции, наличия грунтовых вод в зоне контакта ВВ.

Подтверждено, что NH_4NO_3 – преобладающий компонент ВВ (до 80 % в составе акваторов) отвечает за протекание химических реакций при контакте с пиритом в присутствии воды, приводящих к тепловому взрыву.

Экспериментально определены пороговые значения параметров экзотермических реакций взаимодействия нитрата аммония и пирита, характер течения которых соответствует тепловому взрыву:

массовая доля S^{2-} -ионов в пирите более 3,5 % при температуре в зоне реакции 70 °С и содержании влаги более 1 %;

массовая доля S^{2-} -ионов в пирите более 10 % при температуре в зоне реакции 60 °С и содержании влаги более 6 %.

1. Барон В. Л., Кантор В. Х. Техника и технология взрывных работ в США. – М.: Недра, 1989.

2. Лазаренко Е. К., Гершойг Ю. Г., Бучинская Н. И. и др. Минералогия Криворожского бассейна. – К.: Наукова думка, 1977.

3. Лазаренко Е. К., Панов В. С., Павлишина В. И. Минералогия Донецкого бассейна: К.: Наукова думка, 1975. – 2 т.

4. Кутузов Б. Н. Проблемы взрывного разрушения скальных пород в горной промышленности // Горный журнал. – 1997. – № 10. – С. 31–33.

5. Справочник химика: В 6 т.: М.–Л.: Химия, 1966. – Т. 3.

6. Дубнов Л. В., Бахаревич П. С., Романов А. И. Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1973.