

Т.Ф. Козловская, В.Н. Чебенко, О.Н. Витушко

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СНИЖЕНИЕ ОБЪЕМОВ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ ДЕТОНАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

T.F. Kozlovskaya, V.N. Chebenko, O.N. Vitushko

RESEARCH OF CATALYSTS INFLUENCE ON GAS BURST VOLUME DECLINE DURING DETONATION OF DIFFERENT TYPES OF EXPLOSIVES

Рассмотрены возможности применения различного рода неорганических веществ как катализаторов ускорения вторичных химических реакций в скважинных зарядах при детонационном превращении азотсодержащих взрывчатых веществ. Экспериментально доказано, что катализаторы неорганической природы не влияют на количество образующихся оксидов азота в процессе детонации азотсодержащих взрывчатых веществ. Это позволит управлять объемами газообразных веществ, образующихся при добыче полезных ископаемых открытым способом.

Ключевые слова: газообразные выбросы, катализаторы, взрывчатые вещества, взрывчатые смеси

Введение. В настоящее время сформировались следующие направления сокращения количества токсичных газообразных выбросов при производстве взрывных работ, которые одновременно являются путями снижения уровня экологической опасности:

– создание взрывчатых смесей с нулевым (или близким к нулевому) кислородным балансом, зачастую не содержащих (или содержащих в незначительных количествах) тротил или другие органические нитросоединения;

– использование во взрывчатых смесях каталитически активных веществ, ускоряющих химические реакции в процессе взрывчатого превращения и способствующих более полному их завершению до установления закалки ложного равновесия.

Однако применение взрывчатых веществ (ВВ) и взрывчатых смесей (ВС) даже с нулевым кислородным балансом, хотя и уменьшает объемы токсичных выбросов, но не может решить проблемы полностью в силу незавершенности реакций в начальной стадии взрывчатого превращения с последующей закалкой ложного равновесия при определенных условиях.

В связи с этим актуальным является исследование влияния катализаторов на снижение объемов образующихся газообразных выбросов при проведении взрывных работ на карьерах.

Цель работы. Исследовать применение катализаторов разной природы и структуры с целью снижения объемов газообразных продуктов при детонации ВВ.

Материал и результаты исследований. Снижению количества токсичных выбросов при взрывной отбойке горных пород способствует также ускорение вторичных реакций взрывчатого превращения. На скорость реакций в твердых веществах влияют дисперсность и реакционная способность компонентов ВВ. Особо реакционноспособными являются аморфные вещества [1], у которых нет упорядоченного

распределения атомов и которые разрыхлены трещинами, каналами и внутренними полостями.

Однако наибольшее значение при взрывчатом превращении имеют не гомогенные, а гетерогенные каталитические реакции, в которых катализатор находится в твердом, а субстрат (токсичные газы) – в газообразном состоянии. В этом случае реакция протекает на границе раздела двух фаз (катализатора и субстрата). В твердых веществах значительное количество свободных валентностей расположено на ребрах и углах, чем объясняется высокая каталитическая активность поверхности в этих местах. Измельчение катализаторов, применение их в коллоидном состоянии, придание их поверхности шероховатости приводят к возрастанию их каталитической активности не только за счет увеличения площади взаимного контакта субстрата с катализатором, но и вследствие роста числа активных центров.

Особое значение для вторичных реакций взрывчатого превращения имеет каталитическое ускорение процессов окисления и восстановления солями и оксидами тяжелых металлов.

Как правило, при этом используют смешанные катализаторы, увеличивающие избирательность действия активных веществ [1, 2]. Добавки оксида хрома (Cr_2O_3) к оксиду железа (Fe_2O_3) повышают активность последнего при взаимодействии монооксида углерода с водяным паром. Окисление монооксида углерода кислородом в присутствии оксида железа (Fe_2O_3) ускоряется при добавлении оксида меди (CuO) и диоксида марганца (MnO_2) [2]. Каталитическая активность некоторых веществ и смесей может быть усилена путем специальной предварительной обработки. Например, смесь Fe_2O_3 и ZnO , каталитически ускоряющая реакцию окисления монооксида углерода до диоксида, после предварительной термической обработки имеет различную каталитическую активность в зависимости от температуры предварительного прогрева. Продолжительное предварительное нагревание смеси при

температуре 400°C ускорює реакцію зв'язування оксиду вуглерода значно сильніше, ніж та жє суміш без подібної термічної обробки. Якщо суміш попередньо нагрівають до 500°C, її каталітична активність зменшується (рис. 1) [1, 2].

При цьому можна визначити каталітичну активність суміші для будь-якого її набору

$$K_a = \frac{K_{т.о.}}{K_{н.о.}},$$

де K_a – каталітична активність суміші $Fe_2O_3 - ZnO$ при 250°C; $K_{т.о.}$ – константа швидкості реакції з термічно обробленим каталізатором; $K_{н.о.}$ – константа швидкості реакції з термічно необробленим каталізатором.

Вказані особливості каталітичного прискорення вторинних реакцій вибухового перетворення слід врахувати при виборі ефективних каталізаторів. Слід зауважити, що якщо не вдасться повністю виключити утворення монооксида вуглерода в процесі вибухового перетворення сумішей, то необхідно звернутися до допомоги нейтралізаторів.

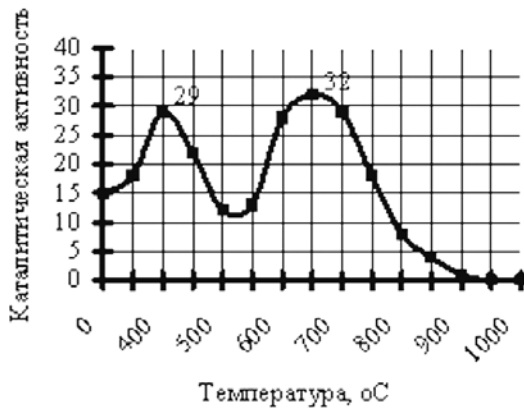
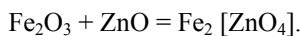


Рис. 1. Каталітична активність при температурі 250°C суміші Fe_2O_3-ZnO в залежності від температури попередньої термічної обробки

Після нагрівання згаданої суміші вище 900°C її каталітична активність втрачається внаслідок утворення нового речовини



Крім того, для посилення теплообміну продуктів вибуху з нейтралізатором при високих температурах необхідно забезпечити високу відносну швидкість направленої руху газообразних продуктів через шар мелкодисперсного порошку.

Для амміачно-селітрених ВВ каталітично найбільш активні солі лужних металів, особливо їх нітрати. Додавання в аммоніти 3–10% нітрату калію (KNO_3) в 1,5–2,0 рази зменшує вміст оксиду азоту в продуктах вибуху, сприяючи розкладу амміачно-селітреної суміші з утворенням оксиду азоту. На швидкість утворення та зменшення вмісту монооксида вуглерода в продуктах вибуху ці солі практично не впливають [3].

Значне прискорення хімічних реакцій досягається при використанні мелкодисперсних компонентів (або розчинів) в складі ВВ. Наприклад, при вибуху мелкодисперсного аммоніту кількість оксидів азоту в 4–6 разів менше, ніж при вибуху того жє, але крупнодисперсного аммоніту або граммоніту 79/21 в однакових умовах. Аналогічне зменшення кількості оксидів азоту можна досягти і при вибуху емульсійних ВВ, в яких розчини амміачної селітри знаходяться в гелеподібному стані.

Виконані теоретичні обґрунтування фізико-хімічних особливостей утворення токсичних газів при детонаційних процесах в заряді промислових ВВ, оцінка ймовірних шляхів утворення токсичних викидів при вибуху амміачно-селітрених вибухових речовин [3, 4] і аналіз робіт інших авторів [2, 5] дозволили встановити, що каталітичне прискорення вторинних реакцій вибухового перетворення зменшує кількість токсичних викидів в атмосферу при виробництві вибухових речовин. Крім того, на повноту протікання вторинних реакцій впливає тривалість заперення продуктів вибуху, що, зокрема, сприяє окисленню горючих газів оксидами азоту.

Більш щільне заперення продуктів вибуху досягається застосуванням спеціальних забоек, забоечних пристроїв [6,7] або вибухом заряду в матеріалі забойки, що збільшує опір вилету забойки за рахунок розклинювального ефекту [7].

Всі ці способи позитивно впливають на зменшення об'ємів токсичних викидів при вибуху, хоча їх ефективність може суттєво зменшитися при відскоку тріщинуватих порід.

Враховуючи різноманітність умов виконання робіт неможливо виключити токсичні викиди навіть тоді, коли використовуються вибухові суміші збалансовані за кислородним балансом.

В зв'язі з усім вищесказаним, необхідно розглянути питання кінетики та механізмів хімічних реакцій в процесах вибухових перетворень ВВ.

Слід підкреслити, що кінетика та механізм хімічних реакцій в значній мірі залежать від агрегатного стану реагуючих речовин, але однозначно всі хімічні реакції вибухових перетворень є гетерогенними.

Вибухові суміші та вибухові речовини в залежності від агрегатного стану їх компонентів слід розділити на наступні групи:

- тверді речовини, представлені індивідуальними ВВ (тротил, тэн, гексоген і т.п.) або їх сумішами;
- суміші, що складаються з твердих вибухових (тротил, гексоген і т.п.) та невибухових компонентів (мелкодисперсні порошки алюмінію, магнезії, сажі і т.п.);
- суміші, що складаються з твердих та рідких речовин (ігданіт); до них також належать суспензії, емульсії, колоїдні розчини (гелі), що містять тонкодисперсні порошки металів (алюмінію, магнезії) або тверді частинки (гранули) органічних нітросполучень (тротила) в загущених розчинах амміачної селітри.

Реакции с участием твердых веществ делят на две группы [1, 8]:

1) реакции, происходящие только на поверхности твердого вещества;

2) реакции, происходящие внутри твердого вещества.

Для взрывчатых превращений индивидуальных ВВ (тротила, тэна, гексогена и т.п.) или их смесей характерны реакции второго типа. Для ВС, содержащих невзрывчатые компоненты, в соответствии с принципом Хедвелла, процесс превращения смеси проходит через промежуточные состояния, в которых она намного более реакционноспособна, чем в исходном и конечном состояниях [1].

Первичная реакция для взрывчатого компонента в таких смесях проходит по второму типу. Образующиеся при этом газообразные продукты во вторичных реакциях взаимодействуют с другими твердыми компонентами в соответствии с реакцией первого типа. На полноту взрывного превращения существенное влияние оказывает дисперсность невзрывчатого компонента, поскольку скорость реакции зависит от площади контакта газа с твердым веществом.

В смесях, содержащих твердое и жидкое вещества, возможны различные варианты протекания реакций взрывчатого превращения в зависимости от свойств и состава отдельных компонентов. Например, смеси горючих материалов (древесные опилки, хлопок и т.п.), пропитанные жидким кислородом в зарядной полости, следует рассматривать как индивидуальное ВВ (оксиликвит), для взрывчатого превращения которого характерна реакция второго типа. Характер взрывчатого превращения смесей гранулированной аммиачной селитры с жидкими нефтепродуктами зависит от пористости гранул. Если гранулы пористые и обладают развитой поверхностью, на которой сорбируется весь жидкий компонент, то взрывчатое превращение аналогично превращению

индивидуальных ВВ. При использовании таких же смесей с плотными кристаллическими частицами аммиачной селитры, которые практически не сорбируют жидкие нефтепродукты, взрывчатое превращение проходит в два этапа:

– разложение аммиачной селитры с небольшим количеством нефтепродуктов в детонационной волне и одновременным испарением последних, не принявших участия в первичной реакции;

– взаимодействие продуктов взрывчатого превращения с парами нефтепродуктов.

Как следует из рассмотрения механизма взрывчатого превращения смесей [9], процесс в большинстве случаев проходит в несколько этапов, в связи с чем увеличивается время завершения реакций. Учитывая быстроизменяющиеся термодинамические параметры при взрыве, возрастает вероятность заделки ложного равновесия продуктов взрыва и повышения содержания в них токсичных газов (монооксида углерода и оксидов азота), что отрицательно сказывается на составе и качестве атмосферного воздуха района расположения карьеров и прилегающих территорий. По данным замеров постов метеослужб превышение содержания монооксида углерода во время взрыва составляет 5–7 ПДК, хотя вследствие рассеяния уровень загрязнения быстро снижается.

В качестве катализаторов при использовании тротилсодержащих и аммиачно-селитренных ВВ могут быть применены соли щелочных металлов, оксиды и соли переходных металлов. Экспериментальная проверка эффективности различных видов катализаторов, ускоряющих взрывчатое превращение ряда ВВ (рис. 2–4), была осуществлена во взрывной камере.

Учитывая кратковременность детонационного процесса, присутствие катализатора в достаточных количествах в реакционной зоне достигалось за счет его массы [9–12].

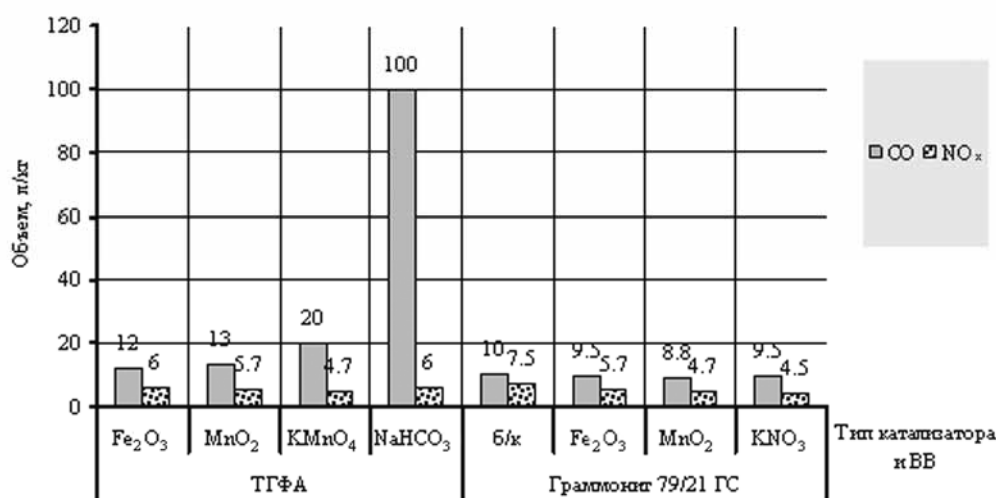


Рис. 2. Динамика объемов газообразных выбросов при детонации ТГФА и граммонита 79/21ГС в присутствии катализаторов

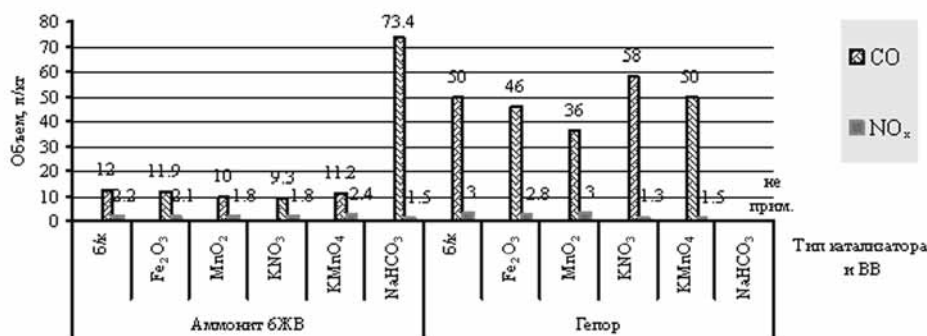


Рис. 3. Влияние катализаторов на объемы газообразных выбросов при взрывчатом превращении аммонита бЖВ и геора

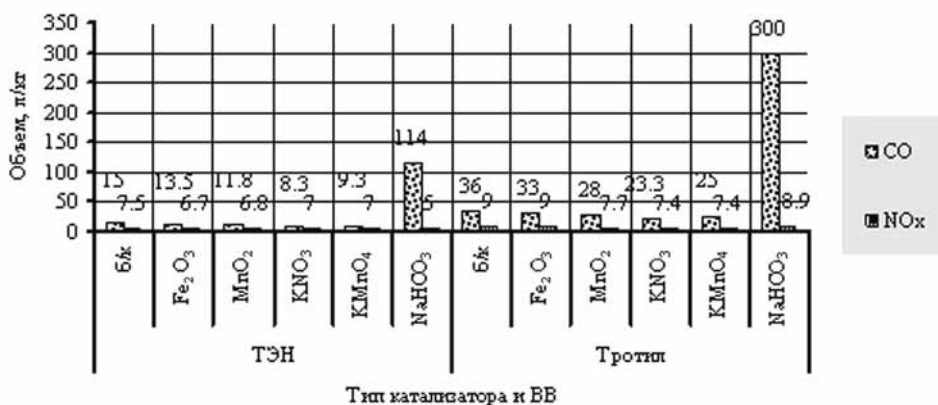


Рис. 4. Динамика объемов газообразных выбросов при детонации ТЭНа и тротила в присутствии катализаторов

В экспериментах масса катализатора составляла 5% массы заряда ВВ или ВС. Катализатор определенной дисперсности тщательно перемешивали с ВВ или ВС и готовили заряды диаметром 30 мм и массой до 30 г. Каждый заряд поочередно помещали в канал mortarы и взрывали в камере. После взрыва из взрывной камеры отбирали пробы для определения содержания токсичных газов в ее атмосфере. Затем камеру проветривали и готовили следующий опыт. В процессе исследований была установлена степень каталитической эффективности различных веществ в зависимости от их дисперсности.

При этом количество токсичных выбросов определяли при взрывах промышленных (аммонит бЖВ, граммониты 79/21, ГС и 50/50 ГС, тротил) и конверсионных ВВ (геор, ТГФА) с катализаторами и без них. В качестве катализаторов использовали оксид железа (Fe₂O₃), диоксид марганца (MnO₂), соли щелочных металлов (KNO₃, NaNO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃).

Как показали полученные результаты, существовавшие до настоящего времени предположения о том, что катализатор переизмельчается на фронте детонационной волны, перемешивается с продуктами

взрыва и независимо от его дисперсности способствует активизации вторичных химических реакций, при взрывах такого масштаба не подтвердились.

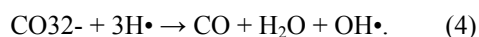
Была установлена достоверная связь между концентрациями газообразных продуктов детонации и их объемами в виде полинома 4-ой степени

$$y = \pm ax^4 \pm bx^3 \pm cx^2 \pm dx - h$$

с достоверностью аппроксимации для оксида углерода 0,829 и для оксидов азота 0,904. При этом коэффициент корреляции Пирсона составил 0,820 и 0,534 соответственно. Вероятнее всего, что дробление катализатора и перемешивание с продуктами детонации – процесс более длительный, чем время протекания вторичных химических реакций при взрывчатых превращениях такого масштаба. Этим можно объяснить уменьшение эффективности катализатора с увеличением крупности его частиц.

Размещение в зарядах гидрокарбоната натрия обуславливает возрастание выбросов монооксида углерода, поскольку при достаточно высоких температурах детонации гидрокарбонат разлагается с образованием целого ряда ионно-радикальных частиц: Na⁺,

$\text{H}\bullet$, CO_2 -, $\text{OH}\bullet$, что в итоге приводит к образованию монооксида углерода по следующей схеме



Более высокая эффективность нитратов щелочных металлов связана с тем, что они, помимо каталитического действия, участвуют в реакциях окисления. Однако экспериментальные исследования не подтвердили эффективность использования каталитических веществ в зарядах ВВ для снижения токсичных газообразных выбросов в атмосферу – независимо от типа ВВ значительного снижения объемов токсичных газообразных выбросов не происходит, что, однако, не влияет на интенсивность дробления горных пород.

Это направление требует дальнейших исследований, поскольку на конечный результат ускорения вторичных химических реакций в зарядной полости влияет не только природа катализатора, но и его пористость, дисперсность, количество катализатора, место его размещения в заряде ВВ, длительность процесса запыриания продуктов детонации в зарядной полости.

Выводы. Экспериментально показано, что катализаторы неорганической природы не влияют на количество образующихся оксидов азота в процессе детонации азотсодержащих ВВ.

Объемы оксида углерода уменьшаются незначительно только лишь при использовании в качестве катализатора нитратов щелочных металлов.

Характер протекания химических реакций в процессе взрывчатого превращения ВВ в присутствии катализаторов, главенствующим фактором является структура ВВ и соотношение в молекуле углерода и азота.

Список литературы

1. Реми Г. Курс неорганической химии / Реми Г.; Т.2; ред. А.В. Новоселовой. – М.: Мир, 1974. – С. 311–322.
2. Промышленные взрывчатые вещества / Л.В. Дубнов, Н.С. Бахаревич, А.И. Романов. – М.: Недра, 1973. – С. 78–89.
3. Козловская Т.Ф., Комир В.М., Чебенко В.Н. Оценка вероятных путей образования токсичных выбросов при взрыве аммиачно-селитренных взрывчатых веществ / Т.Ф. Козловская, В.М. Комир, В.Н. Чебенко // Науковий вісник Національного гірничого університету. – 2005. – № 3. – С. 80–84.
4. Чебенко В.Н. Возможности получения составов взрывчатых веществ с улучшенными характеристиками подавления ядовитых газов / В.Н. Чебенко // Вісник Східноукраїнського державного університету. – 2000. – Вип. № 4(26). – С. 227–230.
5. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т.1. / Р. Рипан, И. Четяну; пер. с рум. И.Б. Берсукера, Н.И. Беличука. – М.: Мир. – 1971. – С. 198–211.
6. Ефремов Э.И., Родак С.Н. Роль забойки скважинного заряда в запыриании газообразных продуктов детонации / Э.И. Ефремов, С.Н. Родак // Повышение эффективности разрушения горных пород. – К.: Наукова думка, 1991. – С. 3–8.
7. Чебенко В.Н. Эффективные конструкции забойки скважинных зарядов для снижения токсичных вы-

бросов при взрывной отбойке обводненных пород / В.Н. Чебенко // Науковий вісник Національного гірничого університету. – 2004. – № 4. – С. 96–98.

8. Чебенко В.Н. Пути снижения токсичных выбросов при производстве взрывных работ на карьерах / В.Н. Чебенко // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету. – 2003. – Вип. 6(23). – С. 123–126.

9. Чебенко В.Н. Перспективы снижения выбросов монооксида углерода при производстве массовых взрывов в карьерах / В.Н. Чебенко // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету. – 2004. – Вип. 1(24). – С. 116–120.

10. Чебенко В.Н. О теплообмене продуктов детонации с забоечной средой и определение эффективного места расположения в заряде ВВ каталитически активных веществ / В.Н. Чебенко // Вісник Кременчуцького державного політехнічного університету. – 2002. – Вип. 2(13). – С. 26–28.

11. Чебенко В.Н., Яценко А.М. Перспективы получения взрывчатых веществ с улучшенными газоподавляющими свойствами / В.Н. Чебенко, А.М. Яценко // Проблемы создания новых машин и технологий. – 1999. – Вып. 1. – С. 510–512.

12. Козловская Т.Ф., Комир В.М., Чебенко В.Н. Эффективность применения нейтрализаторов в зарядах взрывчатых веществ для снижения токсичных выбросов при производстве взрывных работ / Т.Ф. Козловская, В.М. Комир, В.Н. Чебенко // Науковий вісник Національного гірничого університету. – 2004. – №12. – С.73–77.

Розглянуто можливості застосування різного типу неорганічних речовин як каталізаторів прискорення вторинних хімічних реакцій у свердловинних зарядах під час детонаційного перетворення азотовмісних вибухових речовин. Експериментально доведено, що каталізатори неорганічного походження не впливають на кількість оксидів азоту, що утворюються в процесі детонації азотовмісних вибухових речовин. Це дозволить управляти об'ємами газоподібних речовин, що утворюються під час видобутку корисних копалин відкритим способом.

Ключові слова: газоподібні викиди, каталізатори, вибухові речовини, вибухові суміші

Possibilities of application of different sort of inorganic are considered as catalysts of acceleration of the secondary chemical reactions in down-hole charges at detonation transformation of nitrogen-bearing explosives. It has been experimentally established that the catalysts of inorganic nature do not influence the amount of appearing oxides of nitrogen in the process of detonation of nitrogen-bearing explosives. It will allow managing the volumes of gaseous matters appearing during open-cast mining.

Keywords: gas burst, catalysts, explosives, explosive mixtures

Рекомендовано до публікації д.т.н. О.М. Шашенком.
Дата надходження рукопису 07.11.10