

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Панфилов Сергей Юрьевич

**Разработка технологии получения промышленных эмульсионных
взрывчатых веществ с использованием регенерированных
исходных компонентов**

2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
к.т.н, доцент Мельников Н.О.

Москва – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 История создания, состояние, проблемы производства и применения промышленных взрывчатых веществ.....	11
1.2 Промышленные эмульсионные взрывчатые вещества.....	28
1.2.1 Общие сведения.....	28
1.2.2 Структура эмульсий, компоненты и их функции.....	29
1.2.2.1 Масляная фаза.....	30
1.2.2.2 Водный раствор окислителя и его функции.....	32
1.2.2.3 Сенсибилизаторы.....	33
1.2.2.4 Эмульгаторы.....	34
1.2.3 Стабильность эмульсионных взрывчатых веществ.....	35
1.2.3.1 Теория стабильности эмульсий.....	35
1.2.3.2 Способы повышения стабильности.....	39
1.2.4 Разрушение эмульсий и образование некондиции.....	40
1.2.5 Источники образования некондиционных эмульсионных взрывчатых веществ.....	42
1.3 Традиционные способы утилизации некондиционных эмульсионных взрывчатых веществ.....	47
1.4 Методы деэмульгирования и переработки эмульсионных взрывчатых веществ.....	48
1.4.1 Механические, термические, электрические и ультразвуковые методы.....	49
1.4.2 Разрушение эмульсии химическими деэмульгаторами.....	56
1.4.2.1 Механизм химического деэмульгирования и виды деэмульгаторов..	57
1.4.2.2 Обзор деэмульгаторов и способов разрушения эмульсий.....	62
1.5 Обзор способов и технических решений по переработке и рециклиру	
эмульсионных промышленных взрывчатых веществ.....	68
1.6 Выводы по литературному обзору.....	75

Глава 2. Методическая часть.....	77
2.1 Объекты исследования.....	77
2.2 Получение эмульсионной матрицы.....	78
2.2.1 Оборудование и средства измерения.....	78
2.2.2 Топливный раствор.....	79
2.2.3 Горячий раствор окислителя.....	80
2.2.4 Эмульгирование.....	81
2.3 Определение показателей качества эмульсии.....	82
2.3.1. Определение плотности эмульсии.....	83
2.3.2 Определение электроемкости эмульсии.....	84
2.3.3 Определение вязкости эмульсии.....	85
2.3.4 Измерение размера капель эмульсии.....	86
2.3.5 Темперирование эмульсии.....	86
2.3.6 Нормирование значений показателей качества, характеризующих стабильность эмульсии.....	87
2.4 Определение водоустойчивости.....	88
2.5 Исследование детонации.....	89
2.6 Чувствительно к удару.....	91
Глава 3. Разработка способа разрушения эмульсионных матриц, разделению и извлечению регенераторов.....	96
3.1 Способ разрушения эмульсионных матриц.....	96
3.1.1 Физико-химический метод контролируемого разрушения эмульсии.....	96
3.1.2 Химический метод контролируемого разрушения эмульсии.....	97
3.2 Лабораторная установка разделения и извлечения регенераторов из эмульсионных матриц.....	114
3.3 Материальный баланс.....	119
3.4 Апробация химического метода разрушения эмульсионной матрицы.....	120
Глава 4. Экспериментальное получение эмульсионных матриц и ПЭВВ на основе регенерированных компонентов и исследование свойств.....	123
4.1 Получение эмульсионных матриц и исследование показателей качества..	123

4.2 Стабильность эмульсии при хранении.....	125
4.3 Водоустойчивость.....	127
4.4 Исследования сенсибилизации.....	130
4.5 Взрывчатые характеристики.....	132
4.6 Исследования чувствительности к удару.....	138
Глава 5. Промышленная технология рециклинга некондиционной эмульсионной матрицы на регенераты и получение новых ПЭВВ на их основе.....	144
5.1 Основные технические решения.....	144
5.2 Общие конструктивные решения.....	145
5.3 Описание технологического процесса.....	146
5.4 Нормы технологического процесса.....	153
5.5 Материальный баланс.....	155
5.6 Вспомогательные системы.....	156
5.7 Промывка и чистка технологического оборудования.....	156
5.8 Обеспечение безопасности технологического процесса.....	157
5.8.1 Пожаровзрывоопасные и токсичные свойства основных веществ и меры безопасности при работе с ними.....	157
5.8.1.1 Эмульсионная матрица.....	157
5.8.1.2 Раствор окислителя.....	159
5.8.1.3 Масляная фаза.....	160
5.8.1.4 Изопропиловый спирт.....	160
5.8.2 Требования пожарной безопасности.....	162
5.8.3 Требования к электрооборудованию.....	163
5.8.4 Отклонения от технологического процесса и аварийные ситуации.....	164
5.8.5 Средства индивидуальной защиты.....	165
5.8.6 Охрана окружающей среды.....	166
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	167
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	168
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Патент.....	191
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Акт внедрения.....	192

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. По данным Ростехнадзора [1] на 2024 г. в Российской Федерации при добыче полезных ископаемых использовано 2,4 млн т промышленных взрывчатых веществ (ПВВ) из них 87 % (2,1 млн т) изготовлено на местах применения из невзрывчатых компонентов. Из них 73 % (1,6 млн т) составили наиболее безопасные промышленные эмульсионные взрывчатые вещества (ПЭВВ), которые производятся в процессе заряжания взрывных скважин смесительно-зарядными машинами на основе эмульсионной матрицы, изготавляемой в производственных условиях и представляющей собой эмульсию второго рода (обратная эмульсия – «вода-в-масле»), в которой водный раствор аммиачной селитры (дисперсная фаза) диспергирован в смеси нефтепродуктов и эмульгаторов. Эмульсионная матрица представляет собой метастабильную систему и несмотря на использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) и различных добавок, повышающих стабильность, в ней всегда происходят процессы деструкции – коалесценции и флокуляции, которые со временем приводят к полному разрушению эмульсии. Как правило, время разрушения превышает срок, требуемый для ее использования по назначению. Однако, при определенных условиях эти процессы значительно ускоряются и происходит образование полностью или частично разрушенной эмульсии. Поэтому при производстве эмульсионной матрицы возможно образование некондиционной, то есть не соответствующей нормативно-технической документации эмульсии. Она может образовываться вследствие ошибок технологического процесса производства, использования некачественного сырья и из-за свойств самой эмульсионной системы. Ориентировочно объем таких отходов производства может достигать 5 %, что составляет более 70 тыс. т в год.

В российском законодательстве такие отходы определены приказом Росприроднадзора № 242 от 22.05.2017 как «отходы эмульсии диспергирования раствора аммиачной и натриевой селитр в индустриальном масле» [2] и подлежат утилизации. Законодательно в РФ предписывается только утилизация уже сенсибилизованных эмульсий, которые являются ПЭВВ. Утилизация самой

эмulsionной матрицы не прописана и осуществляется изготовителем по принятым внутренним документам.

Сегодня такие отходы в основном уничтожаются подрывом или сжиганием ввиду отсутствия требований и промышленных способов переработки. Поэтому вопросы регенерации некондиционных эмульсий ПЭВ в исходные компоненты для повторного их использования имеют не только научно-технический интерес, но и большое экономическое и экологическое значение.

Степень разработанности темы. ПЭВВ типа «вода-в-масле» известны с 1969 г., когда был опубликован первый патент США, но по сей день исследования по совершенствованию рецептур, процессов получения и свойств проводятся весьма активно как учеными, так и производителями ПЭВВ. Вопросам утилизации некондиционных продуктов и отходов эмульсионных ВВ в разных странах посвящено достаточно много научных работ и нормативно-технических документов. Существуют иностранные патенты и различные технические решения по разрушению и утилизации отходов эмульсионных производств.

Однако, вопросы эффективной утилизации, регенерации некондиционных эмульсионных матриц и извлечения из них исходных компонентов для последующего их применения является новым для химической технологии, поэтому в отечественной научно-технической литературе не представлены работы по исследованию данных процессов и не имеется технологий, применяемых сегодня в России.

Цель работы заключается в рециклинге отходов, получении на их основе промышленных эмульсионных взрывчатых веществ и снижении вредных выбросов в окружающую среду при их производстве.

Задачи работы:

1. Разработка способа деэмульгирования эмульсионных матриц типа «вода-в-масле», являющихся основой для получения ПЭВВ.
2. Переработка некондиционной эмульсионной матрицы с получением регенераторов раствора окислителя и масляной фазы.
3. Разработка и конструирование лабораторной установки по получению

регенераторов из некондиционных эмульсионных матриц.

4. Исследование свойств и подтверждение соответствия нормативно техническим требованиям эмульсионных матриц и ПЭВВ, полученных с применением регенераторов.

5. Разработка промышленной технологии рециклинга некондиционных эмульсионных матриц и получения ПЭВВ с использованием регенерированных исходных компонентов.

Научная новизна.

Экспериментально подтверждена возможность получения регенераторов раствора окислителя и масляной фазы из эмульсионных матриц типа «вода-в-масле» являющихся основой ПЭВВ.

Получена эмпирическая зависимость необходимой концентрации раствора деэмульгатора для эффективного проведения процесса полного разрушения эмульсионной матрицы в зависимости от её состояния, определяемого по вязкости и закристаллизованности.

Впервые исследованы физико-химические и эксплуатационные свойства эмульсионных матриц и ПЭВВ, полученных с частичным и полным замещением исходных компонентов на их регенераты, извлекаемые из некондиционных полупродуктов.

Определена зависимость вязкости от температуры исходных эмульсионных матриц и полученных с применением регенерированных исходных компонентов.

Впервые исследованы параметры детонации ПЭВВ на основе регенерированных исходных компонентов электромагнитным методом. Получены значения скорости детонации, профили массовой скорости и давление взрыва.

Впервые получены характеристики чувствительности к удару некондиционной эмульсии, вновь произведенной эмульсии, подкисленной уксусной кислотой и ПЭВВ, полученных из исходных компонентов и регенерированных из некондиционных полуфабрикатов, в зависимости от времени хранения после проведения газификации.

Теоретическая и практическая значимость.

Разработан химический способ разрушения, разделения и извлечения регенераторов из эмульсионной матрицы типа «вода-в-масле» основы ПЭВВ.

Разработана и сконструирована лабораторная установка для разделения и извлечения регенераторов из некондиционных эмульсионных матриц ПЭВВ.

Получены эмульсионные матрицы и ПЭВВ с частичным и полным замещением исходных компонентов на регенерированные растворы окислителя и масляную фазу.

Подтверждено соответствие физико-химических и эксплуатационных свойств, а также требований безопасности нормативно-техническим документам эмульсионной матрицы и ПЭВВ, полученных с применением регенерированных исходных компонентов.

Спроектирован мобильный пункт переработки некондиционной эмульсионной матрицы, которым может оснащаться действующие производства ПЭВВ без дополнительного изменения технологических параметров. Разработан технологический регламент переработки некондиционных эмульсионных матриц в регенераты исходных компонентов.

Получен патент на способ разрушения и утилизации некондиционных эмульсионных полуфабрикатов ПЭВВ (№ 2848106 от 16.10.2025) (Приложение 1).

Методология и методы исследования. В работе использовались методы определения плотности, вязкости, электроемкости, электронной микроскопии, водоустойчивости для исследования физико-химических свойств эмульсионных матриц; гравиметрический, газовый и ВЖХ анализ для определения содержания получаемых регенераторов; электромагнитный метод исследования детонации для проверки взрывчатых характеристик ПЭВВ; чувствительность к удару определялась по ГОСТ 4545-88 и методу критических давлений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Химический метод разрушения эмульсий типа «вода-в-масле», применяемых для получения ПЭВВ.
2. Разработка лабораторной установки и экспериментальное получение регенераторов из некондиционных эмульсионных матриц ПЭВВ для последующего

использования.

3. Получение и свойства образцов эмульсионных матриц и ПЭВВ с применением регенерированных исходных компонентов.

4. Технология промышленной переработки некондиционных эмульсионных матриц и производства ПЭВВ с использованием регенерированных исходных компонентов.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечивается применением стандартных методов испытаний, апробированных методик исследования, а также современных методов анализа и обработки полученных результатов.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на конференциях: VIII международная научно-техническая конференция «Промышленные взрывчатые вещества (ПВВ): состояние, перспективы разработки и применения» (г. Дзержинск, 2023 г.), XIX, XX, XXI Международный конгресс молодых учёных по химии и химической технологии (Москва, 2023, 2024, 2025 гг.), Международный научный симпозиум «Неделя горняка» (Москва, 2024, 2025 гг.), VI Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности (Москва, 2024 г.), XI Международная научно-практическая конференция «Инновационные направления в проектировании горнодобывающих предприятий. Безопасное и эффективное освоение месторождений полезных ископаемых» (Санкт-Петербург, 2024 г.), Всероссийская научно-техническая конференция «Успехи в специальной химии и химической технологии» (Москва, 2025 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 6 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и ChemAbs. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 5 работ по материалам всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора. Принимал активное участие в получении перечисленных выше результатов – от постановки задач, планирования и проведения ключевых экспериментов до обсуждения и оформления публикаций. Часть экспериментальных результатов была получена сотрудниками кафедры техносферной безопасности, а именно параметры чувствительности и взрывчатые характеристики. В этом случае вклад соискателя являлся в постановке задач, обсуждении и интерпретации результатов и в написании статей.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 193 страницах, содержит 36 рисунков, 22 таблицы. Список литературы включает 204 источника.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 История создания, состояние, проблемы производства и применения промышленных взрывчатых веществ

Первым взрывчатым веществом (ВВ), которое изобрел человек, был чёрный дымный порох. Время его открытия и имена изобретателей остались неизвестными. В древние времена порох знали в Китае и Индии, откуда его заимствовали арабы. По утверждению Бертело чёрный дымный порох в Европе начали использовать в X в. при проведении праздников, так называемых «вечеров огня». Как метательное средство порох известен с XIII в.

В XV в. порох начали применять в минно-подрывном деле для разрушения укреплений противника: при осаде Будапешта (Венгрия) в 1489 г. и Казани (Россия) в 1552 г. Впервые в мире для хозяйственных целей порох был использован в 1548 г. при расчистке фарватера р. Неман.

История применения ВВ в горном деле началась в Словакии на руднике Банска-Штявница при проходке штольни в 1627 г., а к концу XVII в. взрывные работы в горной промышленности применялись почти во всех странах Европы. Но поскольку эффективность взрывных работ была невысока, человек работал над созданием более мощных ВВ. В годы бурного развития химии в конце XVIII и начале XIX вв. были получены первые новые более эффективные ВВ: нитробензол в 1834 г., нитронрафталин в 1836 г., пироксилин в 1846 г.

История открытия взрывчатых веществ – героические страницы в летописи химии. Часто химик, получивший новое соединение, не подозревал о том, что оно способно взрываться, и дорого (потерей пальцев, зрения, а иногда и жизни) оплачивал своё открытие.

Большим событием в области создания ВВ было получение профессором А. Собреро (г. Турин, Италия) путём обработки глицерина азотной кислотой в присутствии серной кислоты азотнокислого эфира глицерина (нитроглицерина) в 1846 г. Это было, по существу, концом эпохи порохов и началом эры мощных ВВ. В чистом виде нитроглицерин – бесцветная маслянистая жидкость, ядовит, весьма чувствителен к механическим воздействиям (удару, трению) и к огню. Температура

вспышки 180 °С, горение его быстро переходит во взрыв, чувствительность к удару 4 см.

В то время нитроглицерин могли делать небольшими партиями. Попытки изготавливать его в больших количествах заканчивались взрывами. Ввиду большой чувствительности к удару и трению и вследствие неудобства работы с жидким ВВ чистый нитроглицерин имел ограниченное применение, а вскоре его перестали использовать.

В 1853 г. российский академик Н.Н. Зинин и полковник артиллерии В.Ф. Петрушевский разработали технологию изготовления нитроглицерина в больших количествах. Для удобства применения они провели эксперименты по пропитке различных невзрывчатых веществ нитроглицерином и в этом же году предложили несколько видов новых ВВ, аналогичных по составу будущим динамитам (в течение 1860 – 1863 гг. исследователи изготовили 160 пудов таких ВВ).

В 1863 г. Альфред Бернард Нобель (Швеция) получил, а в 1866 г. наладил выпуск пластиичного ВВ на основе нитроглицерина с добавкой 25 % минерала – инфузорной земли (кизельгур) и назвал его динамитом, что в переводе со шведского означает «сильный». Это был переворот во взрывном деле.

В 1867 г. шведскими химиками И. Ольсеном и И. Норбитом были получены и запатентованы ВВ на основе аммиачной селитры, в дальнейшем названные аммонитами. Однако А. Нобель купил патент и более чем на 20 лет задержал внедрение их в промышленность.

В 1877 г. Мюллер предложил вводить кристаллогидраты в состав динамита, назвав новое ВВ ваттеркизельгурдинамитом. Это было первое предохранительное ВВ.

В 1886 г. профессор Петербургского горного института Н.Н. Чельцов изобрел аммиачно-селитренное ВВ «громобой».

В 1885 г. в качестве ВВ начали использовать пикриновую кислоту, с 1887 г. – тетрил, с 1891 г. – тротил (получен профессором Вильбрандтом в 1863 г.). Гексоген и тэн были синтезированы в конце XIX в.

В 1892 г. Д.И. Менделеев получил бездымный порох и разработал безопасную технологию его изготовления. Этот порох был принят адмиралом С.О. Макаровым на вооружение военно-морского флота.

В середине 50-х годов XX в. разработаны группы аммиачно-селитренных ВВ: мощных скальных аммонитов с добавками гексогена, гранулитов и граммонитов на основе аммиачной селитры, грубо дисперсных водосодержащих и горячельющих ВВ. Работы проводились на основе исследований академика Н.В. Мельникова, профессора Г.П. Демидюка и др.

Ко второй половине XX в. в большинстве стран мира перешли от использования динамитов, в составе которых содержатся весьма чувствительные и опасные в производстве нитро эфиры, к применению аммонитов и аммоналов, содержащих в качестве горючего сравнительно более безопасные тротил, гексоген и алюминий, а также такие ВВ, компоненты которых до их смешивания не взрываются.

Во второй половине XX века начались разработки высоко предохранительных ВВ.

Основы их создания базируются на работах советских ученых К.К. Андреева, А.И. Гольбиндера, Б.Д. Rossi, А.П. Глазковой, Л.В. Дубнова, Н.С. Бахаревича, В.Ф. Старокожева, Н.А. Анаскина, В.Е. Александрова, Б.Н. Кукиба Большой вклад в их развитие внесли украинские ученые А.И. Селезнев, Ф.М. Галаджий, Н.Л. Россинский, В.И. Зенин, В.М. Растиргуев, М.К. Песоцкий, Б.И. Вайнштейн, С.А. Калякин. В 60-х годах XX ст. благодаря усилиям этих ученых был разработан угленит Э-6, немного позднее – высокопредохранительные патроны ПВП-1У, СП-1, в конце 70-х годов – угленит 12ЦБ, а в начале 90-х – углениты 13П, 13П/1 и 10П.

Предохранительные свойства угленита Э-6 и других взрывчатых веществ V класса находятся на уровне классов: Р5 (Англия), II (Бельгия), V (Польша), I (Чехия), EgS-I (Япония) и имеют промежуточное значение между WI и WII (Германия), II и III (Франция). Аналогами угленита Э-6 являются в Англии – дайноджекс и пенобел; в Бельгии – кемпоксит, во Франции - GDC-20 и GDC-16; в Германии – веттер энергит А и веттер робурит А; в Чехии – сентимит-46; славит-V

и динамит №2; в Польше – метанит DGG/DCY, барбариты L и FYH2; в Японии – EgS-1.

Для подрываения пороховых зарядов вначале применялись пороховые дорожки. Первые в мире лабораторные взрывы пороха электрическим способом осуществил замечательный русский учёный-физик В. В. Петров в 1803 г.

В 1812 г. профессор П. И. Шиллинг (Россия) создал и впервые применил электрический воспламенитель с угольковым запалом, который в 1839 г. заменил воспламенителем с электрическим мостиком накаливания. Б.С. Якоби (Россия) довёл электрический способ воспламенения пороховых зарядов до практического использования. Он же в 1842 г. разработал первую электрическую взрывную машинку.

В 1831 г. инженером Бикфордом предложен огнепроводной шнур, положивший начало так называемому огневому способу инициирования зарядов ВВ.

Н.Н. Зинин и В.Ф. Петрушевский установили, что некоторые сорта динамитов не взрываются от пламени. Поэтому для усиления воздействия на ВВ они впервые применили в качестве инициатора небольшой заряд чёрного пороха, от которого взрывались все сорта динамитов. Заряд-детонатор усовершенствовал капитан Д.М. Андриевский. В 1865 г. для полноты взрывания ВВ он применил специальный запал, который представлял собой бумажную гильзу в виде усечённого конуса с закреплённым в ней электровоспламенителем, снаряженную порохом. На торце сделано углубление, заполненное железными опилками. Это был не только первый в мировой практике электродетонатор, это был первый, хотя и неосознанный, случай практического использования эффекта кумуляции.

В 1868 г. А. Нобель (Швеция) сконструировал капсюль-детонатор в виде медной гильзы с начинкой из гремучей ртути (вместо пороха), открытой в 1799 г. химиком Э. Говардом (в 1815 г. её применили в оружейных капсюлях). В том же году А. Нобель получил патент на «Запал Нобеля». Это был настоящий переворот в горном деле.

В 1879 г. французский учёный Мэссен предложил в качестве средства инициирования ВВ детонирующий шнур.

Относительно развития средств электрического взрывания следует отметить, что во второй половине XX в. были разработаны электродетонаторы обычной и повышенной инициирующей способности, непредохранительные и предохранительные, по времени срабатывания мгновенного, короткозамедленного и замедленного действия со сравнительно небольшим временем разброса при срабатывании и высоким уровнем безотказности (К.А. Берлин, Г.И. Покровский, Н.Л. Росинский и др.).

В области разрушения горных пород взрывом наряду с расширением ассортимента взрывчатых веществ и средств инициирования зарядов, улучшения их качества исследования велись в направлении совершенствования технологии производства взрывных работ, обеспечивающих полную безопасность и высокие технико-экономические показатели (Н.В. Мельников, М.А. Лаврентьев и др.). В разработку типовых схем механизации взрывных работ большой вклад сделал чл.корр. Академии наук УССР Э.И. Ефремов.

Для формирования правильного представления о сущности явления, именуемого взрывом, потребовались значительные успехи в естественных науках. Научная разработка теории взрывного дела началась в XVI- XVIII вв. Самым древним европейским сочинением, в котором описан порох, является «Книга об уничтожении противника огнём», написанная не позднее 1250 г.

Основы физики взрыва впервые заложил М.В. Ломоносов в своём труде «Диссертация о рождении и природе селитры», написанном в 1749 г. В этой работе великий русский учёный показал, что взрывная сила пороха зависит от количества выделяющейся теплоты и, самое главное, от скорости реакции. Таким образом, он впервые установил понятие и значение основных параметров, характеризующих взрывчатое превращение. В 1751 г. М.В. Ломоносов сделал открытие фундаментального характера (воздействием азотной кислоты на «жирные материалы» могут быть получены мощные ВВ), которое имело весьма важные научные и практические последствия.

Первый труд по технологии изготовления ВВ опубликован в 1799 г. А.А. Мусиным-Пушкиным. В 1920 г. выпускается первое руководство по мирному применению взрыва (авт. М. Сухаревский). В 1922 г. выходит первый сборник «Взрывное дело».

Много нового в теорию взрывного дела внёс выдающийся теоретик и практик миннолодырвного дела военный инженер генераллейтенант М.М. Боресков. Его знаменитая формула по расчёту заряда выброса (1871 г.) не утратила своего значения до нашего времени.

Последние разработки в области действия взрыва на разрушаемую среду и управления этим процессом принадлежат академику М.А. Садовскому и доктору физ. мат. наук В.Н. Родионову.

Гидродинамическая теория детонации применительно к газам создана в России в 1890 г. В.А. Михельсоном. За рубежом гидродинамическую теорию детонации ВВ разработали в конце 90-х годов прошлого века английский физик Д. Чепмен и французский физик Жуге. Фундаментальное теория получила в трудах Я.Б. Зельдовича, Ю.Б. Харитона, Л.Д. Ландау, К.П. Станюковича и др.

В 1911 г. профессор М.М. Протодьяконов опубликовал первую научно обоснованную классификацию горных пород по крепости, которая до настоящего времени широко применяется в горной промышленности. Большой вклад в анализ физических явлений, связанных с действием взрыва на горную породу, а также в создание методов расчёта зарядов для различных условий сделан А.Ф. Беляевым, Б.М. Шехтером, К.К. Андреевым, Г.П. Демидюком, М.М. Докучаевым и другими учёными.

Более 100 лет назад было обнаружено кумулятивное действие зарядов. Первые исследования проведены в 1923-1926 гг. М. Сухаревским, установившим зависимость бронебойного действия кумулятивных зарядов от формы выемки и ряда других факторов. Строгая теория кумуляции была разработана в 1945 г. М.А. Лаврентьевым и независимо от него американскими учёными Тейлором, Райхельбергом и др.

Значительные успехи, достигнутые в управлении действием взрыва, обеспечили возможность проведения огромных по масштабам земляных работ по созданию защитной противоселевой плотины в октябре 1966 г. под Алма-Атой (в ущелье Медео) в труднодоступной местности в исключительно сжатые сроки. Общая масса зарядов первой серии взрывов составила 5290, а второй – 3946 т. Направленный взрыв используется для создания искусственных островов, при строительстве гидротехнических сооружений, каналов, водоёмов, при вскрытии пластов полезных ископаемых для разработки их открытым способом.

Группой учёных под руководством М. А. Лаврентьева предложен способ массовых взрывов на выброс с помощью системы удлиненных зарядов, расположенных в подземных выработках с заполнением пустот водой.

Разрушение горных пород при помощи буровзрывных работ при открытой и подземной добыче полезных ископаемых является основным процессом. Эффективность разрушения пород при взрывании в значительной степени определяет производительность последующих технологических процессов - погрузки, транспортирования и т.д. В связи с расширением объемов производства в угольной промышленности совершенствуются техника и технология буровзрывных работ. Широко внедряются более совершенные и эффективные буровые станки и машины, средства механизации заряжания ВВ, безопасные ВВ, способы управления действием взрыва [3].

В работе Б.Н. Кутузова [4] приведены краткие сведения о развитии горного дела. Изложены материалы о дымном и бездымном порохах как первых средствах для использования в горном деле. Содержатся данные о динамитах А. Нобеля и российских ученых, об аммонитах и ВВ, не содержащих химических ВВ, освещена история развития средств инициирования зарядов. Рассмотрены области применения взрывов в горном деле, строительстве и промышленности.

Одновременно с ростом объема применения индивидуальных химических ВВ и все растущей потребностью в источниках взрывной энергии эпоха динамита, так же как эпоха дымного пороха, характеризовалась многочисленными несчастными случаями вследствие высокой чувствительности нитроглицерина,

дымного пороха и капсюля детонатора. Поэтому перед исследователями в первой половине XX века была поставлена задача снижения чувствительности ВВ.

Во второй половине XX века можно отметить важное достижение, которое заключалось в расширении области использования сбалансированных смесей аммиачной селитры с горючими добавками и аммиачно-селитренных ВВ – самого дешевого источника энергии взрыва [5, 6, 7]. Расширение области применения аммиачно-селитренных ВВ осуществлялось в двух направлениях: 1) за счет максимального использования сбалансированных смесей аммиачной селитры с горючими добавками в динамитах, при этом существенно повышалась водоустойчивость этих смесей, и 2) создание рецептур безнитроглицериновых, аммиачно-селитренных ВВ. Быстрое, все расширяющее применение аммиачной селитры в последней половине динамитной эпохи обусловливалось не только экономической выгодой, но также преимуществами аммиачно-селитренных смесей по безопасности. Таким образом, удалось уменьшить аварийность, связанную с применением динамитов.

Сбалансированные аммиачно-селитренные взрывчатые смеси благодаря низкой чувствительности были достаточно безопасными при производстве, обращении и транспортировании.

В тоже время известны случаи, когда добавки, увеличивающие термическую стабильность аммиачной селитры, приводили к самовозгоранию с переходом во взрыв.

На сегодняшний момент достигнута максимальная безопасность, связанная с изготовлением, доставкой и переработкой аммиачной селитры. Фактические результаты внедрения на ряде горных предприятий производства ВВ показывают, что:

- Стоимость применяемых местных ВВ в 1,5-2,0 раза и более раз ниже, чем заводских;
- Уменьшается в пять и более раз объем перевозок на склады ВВ горных предприятий взрывоопасных грузов;

- Упрощается и удешевляется обустройство приёмных железнодорожных перегрузочных площадок для взрывоопасных грузов;
- Улучшаются условия снабжения горных предприятий взрывчатыми веществами местного изготовления.

Только несколько недостатков не позволили смеси АС-ДТ полностью заполнить рынок промышленных ВВ:

- она легко теряет детонационную способность под воздействием воды и поэтому в основном не может применяться в обводненных условиях, которые характерны для значительной части взрывных работ в промышленности;
- не смотря на полное заполнение объема скважины, эта смесь, имея низкую плотность, развивает также и низкое давление в скважине, недостаточное для эффективного разрушения крепчайших пород, особенно у подошвы уступа и при взрывании в условиях «зажима», при которых отбойка породы является наиболее трудной;
- смеси недостаточно физически стабильны. При больших высотах скважинных зарядов жидккая фаза в течении нескольких часов стекает в нижнюю часть заряда.

Недостаточная водоустойчивость этой смеси в настоящее время частично компенсируется использованием сложных методов осушения скважин.

На сегодняшний момент основными простейшими взрывчатыми веществами на основе аммиачной селитры являются:

- игданиты – сбалансированная по кислороду бинарная смесь гранулированной аммиачной селитры с дизельным топливом, изготавливаемая на месте применения. Игданит отличается от ВВ заводского производства простотой изготовления и низкой стоимостью. Изготавливается на централизованных стационарных установках, размещенных на специальных площадках при базисных или расходных складах ВВ, в смесительно-зарядно-транспортных машинах.
- гранулиты – изготавливаются на пористых сортах селитры, содержит в качестве горючего соляровое масло, которое полностью впитывается в гранулы пористой аммиачной селитры. Поэтому гранулы после смешивания почти сухие на

ощупь. Физически стабилен, масло из гранул не выделяется. Гранулит хранится без изменения химического состава и взрывчатых свойств в течение длительного времени. Практически не слеживается, сыпуч, не пылит, пригоден для пневматического заряжания. Благодаря однородности смещивания имеет более высокую детонационную способность, чем игданит. Применяется в сухих и слабо обводненных забоях. Изготавливаются на специализированных пунктах и заводах.

Как высокоеconomичные промышленные ВВ бестротиловые гранулированные взрывчатые вещества получили широкое применение во всех развитых горнодобывающих странах.

Горнодобывающая промышленность в настоящее время является не только одной из наиболее динамично развивающихся отраслей, но и отраслью, во многом определяющей уровень экономического развития страны в целом. При этом добыча руд и минерального сырья в основном ориентирована на открытый способ, как наиболее технологически эффективный, экономичный и безопасный.

Дальнейшие перспективы развития этого способа добычи связаны с работой в усложняющихся горно-геологических условиях, переходом на более глубокие горизонты и другими трудностями, приводящими к соответствующему увеличению объемов работ.

Вполне понятно, что с углублением карьеров (разрезов) возрастают и объемы вскрышных работ, большее значение приобретает качество подготовки горной массы, вопросы обеспечения промышленной безопасности при ведении работ и охраны окружающей среды.

Выполнение этих задач непосредственно зависит от эффективности и безопасности технологии ведения взрывных работ – важнейшей составляющей горной технологии.

Буровзрывной способ добычи полезных ископаемых при открытой разработке месторождений является основным, что иллюстрируют данные об объемах применения взрывчатых веществ. Динамика объемов производства и потребления ПВВ в РФ представлена на рисунке 1. Виден рост потребления как самих ВВ, так и изготавливаемых на местах потребления.

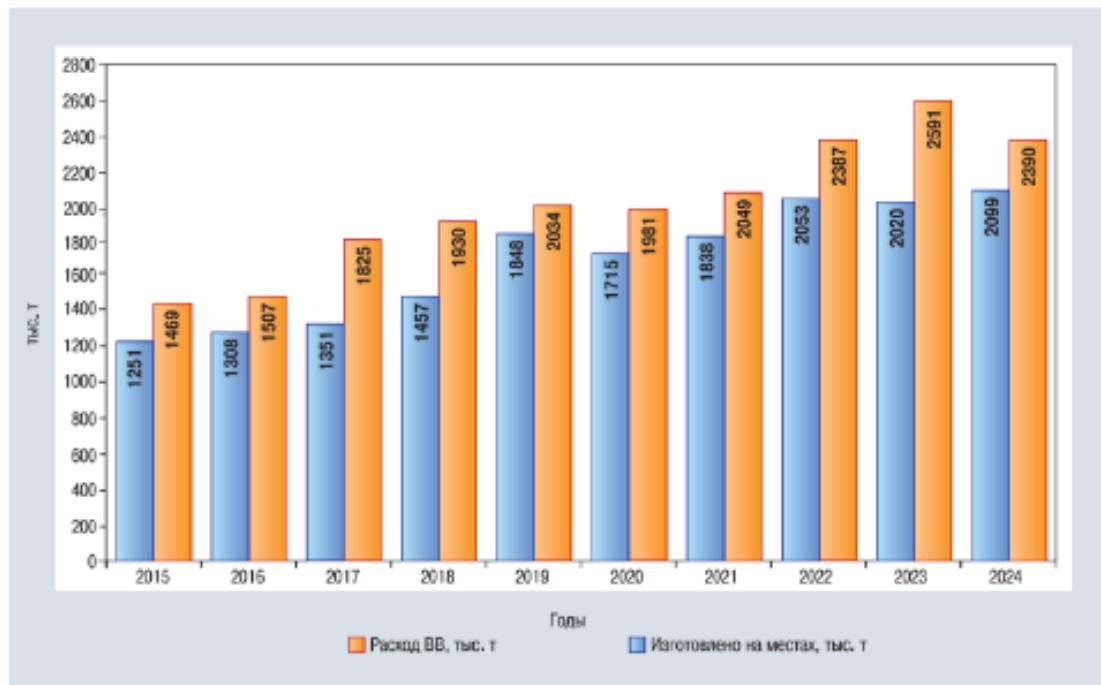


Рисунок 1 – Динамика объемов производства и потребления ПВВ в РФ

Экономическая эффективность взрывных работ определяется эффективностью применяемых ПВВ и возможностью максимальной механизации процессов, связанных с их изготовлением и применением. Этот вид работ, и без того выделяющийся своей повышенной опасностью, с повышением уровня их механизации и увеличением производительности может сделаться еще более опасным.

Исходя из вышеизложенного, в основе решения указанной задачи лежит выполнение трех, не всегда совместимых между собой требований, как повышение эффективности взрыва ПВВ, а также уровней механизации, технологической и экологической безопасности при их изготовлении и применении [8].

Исторический путь развития ПВВ был обусловлен старанием совместить эти важнейшие требования.

Повышение экономической эффективности взрывных работ и их безопасности связано с появлением ВВ простейшего состава и водосодержащих ВВ.

Объемы применения таких ВВ в высокоразвитых горнодобывающих странах, таких, как, например, США, Канада, Австралия, в настоящее время превышают

90 %. При этом значительная доля этих ВВ, для механизированного заряжания скважин, изготавливается непосредственно на местах потребления.

Россия также следует общемировым тенденциям. Так, по данным Ростехнадзора [1] РФ в 2024 году 73 % взрывчатых веществ изготавливается на местах применения. Необходимо отметить, что с усилением роли экономических факторов в работе предприятий, доля ВВ, изготавливаемых на горных предприятиях, в последние годы постоянно увеличивается. Если в 1991 г. эта величина составляла всего 16 %, то в 1999 г. она уже стала равна 43,5 %, а в 2024 г. превысила 73 % и, по-видимому, будет продолжать расти.

В 2010 г. уже эксплуатировалось 533 технических устройства (зарядчиков и т.п.) для изготовления гранулированных ВВ 47 стационарных пунктов горнодобывающих и иных предприятий по изготовлению раствора селитры, эмульсионной матрицы и иных компонентов для эмульсионных ВВ (ЭВВ), 25 комплексов подготовки гранулированных ВВ заводского производства к механизированному заряжанию, 160 передвижных установок, доставщиков раствора селитры и эмульсии, смесительно-зарядных и транспортно-зарядных машин для изготовления ЭВВ и заряжания ими скважин, 696 передвижных установок, смесительно-зарядных и транспортно-зарядных машин для изготовления 2–3-компонентных гранулированных бестротиловых и тротилсодержащих ВВ.

Современная взрывная техника, как и техника, вообще, впитала в себя многовековой опыт, творческие поиски, плоды напряжённого труда и таланта народных умельцев, изобретателей, техников, инженеров, учёных, усилиями которых постоянно обобщается, совершенствуется и преемственно обогащается наследие производственного, технического и научного опыта многих миллионов людей.

На предприятиях, поднадзорных Ростехнадзору, действует техническая политика повышения безопасности в том числе экологической и эффективности применения ВВ, совершенствования техники и технологии взрывных работ.

Особое внимание уделяется сокращению объёмов перевозок ПВВ за счёт увеличения их производства из невзрывчатых компонентов вблизи мест ведения взрывных работ, применения безопасных и эффективных ЭВВ.

Одним из достижений в области разработки ПВВ для открытых горных работ – стало создание ЭВВ на основе обратных эмульсий высоко концентрированных растворов окислителей (аммиачной, натриевой или кальциевой селитр) и нефтепродуктов (мазута, индустриального масла, дизельного топлива) в присутствии эмульгатора. ЭВВ – эффективные заменители штатных ПВВ благодаря доступности сырья (аммиачная селитра и нефтепродукты), безопасности при изготовлении и применении, высокой водоустойчивости и эффективности взрывания, меньшей себестоимости.

Только за период 1970-1985 гг. было выдано более сотни патентов на ВВ этого типа. Базовой основой ЭВВ является эмульсия типа «вода-в-масле». В качестве неорганических окислителей обычно используют аммиачную селитру и, при необходимости, натриевую или кальциевую селитры. Жидким горючим служат нефтепродукты (дизельное топливо, минеральные масла, реже мазут и др.). Стабильность эмульсии обеспечивается присутствием эмульгатора, растворенного в нефтепродукте.

В начале 80-х годов в ГосНИИ «Кристалл» были начаты исследования по созданию современных ЭВВ для беспатронного заряжания на открытых работах [9]. Промышленные испытания новых ВВ – порэmitов были проведены на карьерах Лебединского и Стойленского ГОКов. Для различных условий ведения взрывных работ было разработано несколько модификаций порэмита на различных окислителях и нефтепродуктах, в ряд составов для повышения мощности вводили алюминий. Отечественные ЭВВ изготавливаются из сравнительно дешевого и доступного сырья, а их сенсибилизация осуществляется газовыми пузырьками при заряжании скважины. По своим физико-химическим взрывчатым характеристикам порэмиты находятся на уровне лучших мировых образцов и соответствуют техническим требованиям горнодобывающих предприятий. ЭВВ применяются в

скважинах любой степени обводненности взамен дорогостоящего гранулотола и других ПВВ заводского изготовления.

Характеристики ПВВ, изготавливаемых на местах применения, в сравнении с гранулотолом (гранулированное водоустойчивое ПВВ, состоящее из тринитротолуола.) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики ПВВ

Взрывчатое вещество	Марка	Теплота взрыва, ккал/кг	Плотность заряжания, кг/м ³	Скорость детонации, км/с	Газовая вредность, л/кг
Гранулотол		980	1000	5,0-5,2	275,0
Порэмит	1 ИМ-Н	689	1250	4,9-5,2	12,2
	1 ИМ-К	693	1250	4,9-5,2	12,4
	1 МТ-Н	709	1250	4,9-5,2	11,8
	1 МТ-К	726	1250	4,9-5,2	12,0
	1 А	720	1200	4,9-5,1	40,0
Гранэмит	30/70	800	1350	4,9-5,2	38,0
	50/50	835	1400	4,8-5,2	36,0
	70/30	870	1300	3,5-4,0	34,0
Игданит		920	800-900	2,2-2,7	45,0
Гранулит	А-6	1100	1000	4,2-5,0	60,0

Сегодня многие компании занимается разработкой рецептур, технологии изготовления и применения ЭВВ, а также проектированием, строительством и эксплуатацией комплексов по производству ЭВВ, на крупных горнодобывающих предприятиях России.

Основными преимуществами ПЭВВ являются [3, 5, 9-21]:

- относительная простота производства;
- высокий уровень безопасности (исключение риска самодетонации), определяемый тем, что на всех этапах процесса производства ЭВВ на стационарных установках и в мобильных смесительно-зарядных машинах присутствуют только невзрывоопасные компоненты, которые приобретают взрывчатые свойства лишь после их смешения и заряжания во взрывные скважины (через 20-30 мин. после заряжания);

- относительная дешевизна ЭВВ, предопределенная дешевизной и доступностью основных видов сырья, используемого для их производства

(аммиачная селитра, индустриальное масло, вода);

- высокая работоспособность (особенно в крепких горных породах), сопоставимая с работоспособностью гранулотола (скорость детонации ЭВВ составляет 5,5 – 6 км/сек.);

- высокая водоустойчивость;

- возможность оперативного регулирования взрывчатых характеристик ЭВВ в процессе зарядки скважин (возможность изменения концентрации энергии по глубине скважины);

- полная механизация работ по заряжанию взрывных скважин.

Рассматривая современные технологии изготовления эмульсионных ВВ (ЭВВ), необходимо отметить, что все они основаны на одних и тех же физических и химических процессах, используют близкое по принципу действия основное технологическое оборудование и предусматривают последовательное выполнение следующих технологических стадий:

- подготовка сырья;
- подготовка раствора окислителей и масляной фазы и, при необходимости, растворов газогенерирующей добавки и водяного орошения;
- эмульгирование (образование эмульсии при смешении раствора окислителей и масляной фазы в миксере статического или динамического типа);
- смешение эмульсии с АСДТ (в случае приготовления смесевых эмульсионных взрывчатых веществ);
- сенсибилизация эмульсий (добавление микросфер или газогенерирующей добавки);
- заряжание ЭВВ в скважины.

Реализация указанных стадий осуществляется во всех известных технологиях частью на стационарных пунктах (установках), а частью в смесительно-зарядных машинах (СЗМ) и различается лишь соотношением этих стадий [3].

ПЭВВ представляют собой эмульсию второго рода, состоящую из раствора солей азотной кислоты, эмульгатора и нефтепродуктов. При производстве ПЭВВ

возможно образование некондиционной, то есть не соответствующей техническим условиям эмульсии. Ориентировочно объем таких потерь производства может достигать 5 % [22]. Таким образом общие потери в натуральном выражении могут достигать 70 000 т эмульсии в год.

Некондиционная эмульсия может образовываться вследствие ошибок технологического процесса производства, из-за использования некачественного сырья и из-за свойств самой эмульсионной системы [23, 24]. ПЭВВ, как эмульсия второго рода «вода-в-масле», представляет собой метастабильную систему, где капли концентрированного раствора аммиачной селитры (или других солей азотной кислоты), в качестве дисперсной фазы, распределены в непрерывной топливной фазе, содержащей растворенные в нефтепродуктах ПАВ. Учитывая высокую степень диспергирования эмульсий для ПЭВВ, они имеют большую поверхность контакта фаз, что приводит к увеличению свободной энергии поверхностного натяжения фаз и, соответственно, приводит к уменьшению стабильности системы. Несмотря на использование ПАВ и добавок, повышающих стабильность, в эмульсиях всегда происходят процессы деструкции – коалесценции и флокуляции, которые со временем приводят к полному разрушению эмульсии [9, 23, 24, 25, 26]. Как правило, время разрушения эмульсии превышает время, которое требуется для ее использования по назначению. Однако, при определенных условиях эти процессы значительно ускоряются и происходит образование полностью или частично разрушенной эмульсии, которая не соответствует требованиям для дальнейшего использования.

В российском законодательстве такие отходы определены приказом Росприроднадзора № 242 от 22.05.2017 как «отходы эмульсии диспергирования раствора аммиачной и натриевой селитр в индустриальном масле» и подлежат утилизации [2]. Законодательно в Российской Федерации прописана только утилизация уже сенсибилизованных эмульсий, которые являются взрывчатыми материалами [27]. Утилизация самого эмульсионного продукта не прописана и осуществляется изготовителем по принятым внутренним документам. При этом

сама по себе утилизация таких отходов является трудоемким и затратным процессом.

Для сравнения, в Китае, лидирующей стране по производству и потреблению ПЭВВ, вопросам утилизации уделено большее внимание. Стандарт WJ/T 9095-2018 «Утилизация некондиционной продукции и отходов эмульсионных взрывчатых веществ. Технические условия по безопасности» [28], принятый Департаментом безопасности производства Министерства промышленности и информационных технологий Китайской Народной Республики описывает требования по утилизации не только сенсибилизированной эмульсии, но и некондиционного эмульсионного продукта и отходов производства. Помимо этого, в стандарте предусмотрена вторичная переработка некондиционной эмульсионной матрицы.

Сегодня отходы эмульсионных производств в основном уничтожают подрывом или сжиганием по действующей документации производителя, что приносит дополнительные выбросы в окружающую среду.

Поэтому вопросы регенерации некондиционных эмульсионных полуфабрикатов ПВВ в исходные продукты для повторного их использования имеют не только научно-технический интерес, но и большое экономическое и экологическое значение [29].

Данный вопрос особенно актуален для регионов с затрудненной логистикой и жесткими природоохранными требованиями к технологиям в условиях легкоранимой экосистемы, в которой законодательно запрещено захоронение производственных отходов, например в арктической зоне. Сбор и транспортировка отходов для утилизации на специализированных предприятиях материковой части требуют дополнительных затрат, а также сопряжены с необходимостью оформления предприятиями лицензий на непрофильные виды деятельности, что значительно повышает риски, связанные с юридическими и поднадзорными аспектами деятельности [30].

Эти факторы обуславливают необходимость поиска и разработки новых технических и технологических решений при производстве и применении ПЭВВ,

направленных на минимизацию образования некондиции, отходов по средствам совершенствования рецептур с точки зрения их стабильности и возможности рециклика на местах производства.

1.2 Промышленные эмульсионной взрывчатые вещества

1.2.1 Общие сведения

ЭВВ обычно относятся к классу водоустойчивых промышленных взрывчатых веществ типа «вода-в-масле», приготовленных с использованием технологии эмульгирования [6, 9, 12, 31], при этом работы по повышению водоустойчивости продолжаются [32-34]. ЭВВ состоят из дисперсной фазы, представляющей собой меленькие капли водного раствора окислителя, взвешенные в непрерывной среде, состоящей из маслоподобного вещества, содержащего диспергированные пузырьки, полые стеклянные сферы или другие пористые материалы, образующие специализированную эмульсионную систему «вода-в-масле». ЭВВ в основном состоят из окислителя и горючего материала, образующих взрывчатую смесь, с кислородным балансом близким к нулю. Благодаря высокодисперсному раствору неорганического окислителя образующиеся капли имеют малый размер (обычно от нескольких десятых долей до десятков микрометров), что обеспечивает отличную диспергируемость [35, 36]. Это обеспечивает тесный контакт между окислителем и горючим материалом, что приводит к большой площади поверхности. Это значительно улучшает условия детонации. Более того, используя принцип, согласно которому насыщенные растворы неорганических солей-окислителей больше не поглощают воду, они достигают цели использования воды для сопротивления воде. Однако её плотность относительно высока, что требует большого количества энергии детонации, а передача детонации весьма затруднена. Её необходимо сенсибилизировать физическими или химическими методами. Адиабатические характеристики сжатия газа в структуре ВВ и теория «горячих точек» [37] используются для изменения внутренней плотности взрывчатого вещества, благодаря чему большое количество мельчайших пузырьков равномерно распределяется в эмульсионной матрице,

обеспечивая чувствительность к инициированию детонатором. Под воздействием внешней энергии сенсибилизирующий эффект пузырьков приводит к взрыву ВВ [38].

1.2.2 Структура эмульсий, компоненты и их функции

ПЭВВ представляют собой системы, в которых мелкие капли водного раствора окислителя, выступающие в качестве дисперсной фазы, находятся в равновесии в объеме непрерывной фазы, состоящей из маслянистого вещества и содержащей пузырьки газа или пустые стеклянные микросфера для сенсибилизации (рисунок 2) [9, 26, 40, 41].

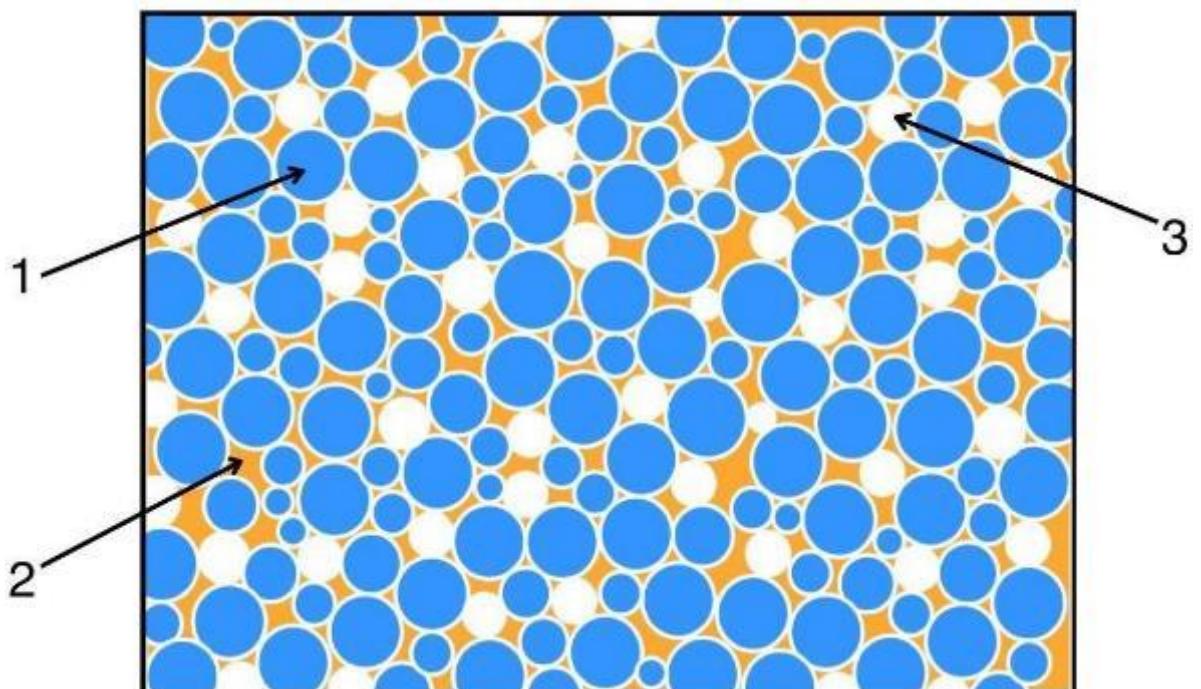


Рисунок 2 – Состав образца эмульсии на основе нитрата аммония:

- 1 – дисперсные частицы раствора нитрата аммония (окислитель);
- 2 – дисперсионная среда (горючее);
- 3 – сенсибилизатор (микросфера или пузырьки газа)

Для образования эмульсии необходимы два условия:

- две жидкости, которые входят в состав эмульсии, должны быть мало растворимые или нерастворимые друг в друге;
- в составе должен присутствовать стабилизатор, который будет увеличивать стабильность эмульсии.

Получение эмульсии сопровождается двумя конкурирующими процессами – диспергированием и коалесценцией [23]. Диспергирование – есть процесс измельчения объема жидкости в мелкие капли. Коалесценцией называют процесс слияние этих капель воедино. Суть заключается в учете баланса между этими двумя процессами. За устойчивость эмульсии отвечает минимум свободной поверхности между двумя жидкостями [39].

ЭВВ состоят из четырех основных наборов компонентов, формирующих три эмульсионные фазы [9, 26, 40, 41]. Для удовлетворения требований к стабильности эмульсионной системы и обеспечения высоких взрывчатых свойств и безопасности ЭВВ содержат разнообразное сырье, включая неорганические окислители, рассолы, масла, воски, эмульгаторы, модификаторы плотности и вспомогательные добавки. Эти сырьевые материалы играют различную роль в ЭВВ. Типичная формула эмульсионных взрывчатых веществ: дисперсная фаза, состоящая из водного раствора неорганической кислородсодержащей соли; непрерывная фаза, состоящая из нерастворимых в воде веществ, таких как масла и эмульгаторы, а также сенсибилизаторов и других специальных добавок [42].

В качестве раствора окислителя чаще всего используется растворенная в воде аммиачная селитра. Масляная фаза, в свою очередь, представляет собой смесь горючего и эмульгатора. В качестве горючего используют смесь дизельного топлива и индустриального технического масла.

Содержание основных компонентов в составе эмульсионной матрицы обычно примерно одинаково у различных производителей: аммиачная селитра 73-80 %, топливная (масляная) часть 2-10%, вода 10-15 % и другие добавки в небольших количествах в зависимости от условий и специфики применения [43].

1.2.2.1 Масляная фаза

Как правило, для масляной фазы используются нефтепродукты соответствующей вязкости, которые должны отвечать основным критериям выбора [44]: способность одновременно образовывать устойчивую эмульсию и обеспечивать нужную консистенцию системы, предотвращающую растекание при

определенной температуре. Именно поэтому необходимо тщательно отбирать углеродсодержащие горючие вещества, обладающие различной вязкостью при изменении температуры.

К распространенным горючим веществам относятся: дизельное топливо, масла (тяжелое, машинное, вазелиновое), различные воски (парафиновый, микрокристаллический, пчелиный, искусственный, лигнинный) [45-46], а также органические соединения, которым можно отнести: олефины, ароматические и нафтеновые углеводороды, спирты и насыщенные жирные кислоты [47-48]. Масляную фазу эмульсионных взрывчатых веществ можно в широком смысле определить как класс нерастворимых в воде органических соединений. В присутствии эмульгатора она образует эмульсию типа «вода-в-масле» с раствором соли-окислителя.

Её основные функции можно обобщить следующим образом [9, 49, 50]:

- Она представляет собой непрерывную фазу эмульсии типа «вода-в-масле». В ЭВВ, в связи с ограничениями по кислородному балансу и требованиями к взрывчатым свойствам, содержание масляной фазы составляет менее 10 % от дисперсной фазы. Поэтому вязкость и молекулярная структура масляной фазы, а также эмульгатор, имеют решающее значение. Достаточная прочность масляной пленки необходима для поддержания стабильности эмульсии.

- Углеводородные компоненты масляной фазы, такие как масло, воск и органические полимеры, действуют как агенты горения во взрывных реакциях, выделяя большое количество тепла, расширяясь и совершая работу. Они также тонко и равномерно диспергируют капли водного раствора окислителя, создавая масляную пленку, которая обволакивает капли, обеспечивая плотный и достаточный контакт, облегчая инициирование и распространение детонации.

- Обеспечивает хорошую водоустойчивость ЭВВ. В системе эмульсии «вода-в-масле» непрерывная фаза диспергируется и окружает водный раствор окислителя, образуя стабильную эмульсию, которая предотвращает расслоение масло-вода и противостоит эрозии и выщелачиванию внешней водой, что обеспечивает хорошую водоустойчивость.

- Поддержание необходимой вязкости. Поскольку конечная консистенция ЭВВ зависит от консистенции внешней фазы, а консистенцию масляной фазы можно регулировать добавлением добавок или использованием адсорбционных и спивающих свойств полимеров, они могут быть получены в соответствии с конкретными требованиями: от текучих жидкостей до мягких, похожих на смазку пластиков, и нелипких желеобразных продуктов. Поддержание необходимой вязкости также имеет решающее значение для сохранения стабильности эмульсии, неподвижности сенсибилизирующих пузырьков и поддержания необходимой чувствительности к детонации.

- Повышение безопасности. Благодаря скользящему контакту между частицами в системе эмульсии снижается сопротивление трению и обеспечивается механическая прочность. Поэтому ЭВВ очень нечувствительны к трению и большим ударно-волновым нагрузкам [50-52]. Это также тесно связано с ролью компонентов масляной фазы.

1.2.2.2 Водный раствор окислителя и его функции

Водный раствор окислителя обычно представляет собой раствор нитрата аммония в воде. В раствор могут быть включены и другие совместимые растворимые окислители, такие как нитраты натрия, кальция, калия, бария, перхлораты аммония и натрия, а также нитрат монометиламина. Раствор окислителя является основой приготовления ЭВВ [9, 35, 36, 50, 53-57].

Его основная функция – формирование дисперсной фазы, обеспечение окислителя, окислительно-восстановительной реакции и высвобождения энергии.

Во-вторых, водные растворы окислителя придают ЭВВ высокую плотность. При растворении в воде окислителя, обычно это неорганические соли, такие как нитрат аммония, нитрат натрия и перхлорат натрия, заполняются пустоты между частицами, что приводит к относительно высокой плотности.

В-третьих, улучшенные взрывчатые характеристики. С точки зрения скорости реакции, все существующие ПВВ имеют контактные границы раздела, представляющие собой гетерогенные системы, взрывные реакции которых

контролируются скоростью межфазной реакции. Чтобы минимизировать влияние этих границ, необходимо найти способы их устранения. В ЭВВ размер капель диспергированного водного раствора окислителя становится очень малым, что значительно увеличивает площадь контакта между окислителем и горючим. Кроме того, высокая плотность и сплошность системы также, в определённых пределах, увеличивают скорость и интенсивность детонации ЭВВ.

В-четвертых, по сравнению с использованием твердых солей-окислителей, этот метод обеспечивает большую гибкость в выборе сырья и регулировании эксплуатационных характеристик. Применение смешанных окислителей, правильный подбор содержания воды, а также добавление модификаторов кристаллов и антифризов значительно улучшают стабильность при хранении и низкотемпературные характеристики ЭВВ.

Наконец, вода обладает большой теплоёмкостью, поглощая при испарении большое количество тепла. За счет этого значительно снижается механическая и огневая чувствительность ЭВВ, создавая благоприятные условия для механизированного производства эмульсионных взрывчатых веществ, а также для механизированного смешивания и заряжания ВВ при буровзрывных работах.

Ввиду химической инертности воды и её высокой скрытой теплоты испарения, вода становится типичным нечувствительным агентом в эмульсионных взрывчатых веществах. Тепло, выделяющееся при взрыве системы, частично расходуется на нагрев и испарение воды, что приводит к потерям энергии. Поэтому содержание воды необходимо тщательно контролировать [58].

1.2.2.3 Сенсибилизаторы

Эмульсионная матрица приобретает детонационные свойства и становится ПЭВВ только в случае её сенсибилизации [35, 36, 41, 50, 59].

Сенсибилизаторы образуют дисперсную эмульсионную фазу, которая представляет из себя либо воздушные пространства, либо микропузырьки, возникающие в результате разложения химических веществ, либо полые

стеклянные или полимерные микросфера, а также частицы вспученного перлита, полистирола и пр. [9, 50, 60, 61, 62, 63, 64].

Модификаторы плотности, образующие третью эмульсионную дисперсную фазу, представляют собой вещества, которые вводят в ЭВВ многочисленные равномерно распределенные микропузырьки. Эти микропузырьки, в частности, эффективно регулируют плотность и энергию ЭВВ. Результаты исследований [65, 66] показывают, что эти микропузырьки, вносимые модификаторами плотности, должны быть как можно меньше, достаточно равномерно распределены и сохранять необходимую стабильность для предотвращения агрегации или утечки пузырьков, гарантируя взрывчатому веществу сохранение высокой чувствительности при хранении. Микроскопические наблюдения показывают, что в ЭВВ сенсибилизированные пузырьки или окклюдированные газы, образующиеся при разложении химических газообразователей, имеют тонкую структуру, обычно диаметром от 0,5 до 100 микрон, с высокой концентрацией от 5 до 50 микрон. Это позволяет предположить, что количество эффективных пузырьков в объеме взрывчатого вещества 1 см³ составляет приблизительно от 10 до 10⁷. В общем, окклюдированный газ, образованный механическими методами, добавлением химических газообразующих веществ и герметизацией вовлеченного газа.

Твёрдые микрочастицы в настоящее время являются распространённым модификатором плотности, используемым при производстве эмульсионных взрывчатых веществ. Компании в таких странах, как США, Швеция и Япония, обычно используют полые стеклянные микросфера, а некоторые также используют вспученный перлит или газоокклюзию. В нашей практике основными модификаторами плотности являются химические газообразователи.

1.2.2.4 Эмульгаторы

В ПЭВВ эмульгаторы обычно составляют всего 0,5–2,0 % от общего содержания остальных компонентов, они играют решающую роль. ПАВ со значением гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) от 3 до 7 чаще образуют эмульсии типа «вода-в-масле». Для производства ЭВВ применяются почти все

разновидности эмульгаторов такие как сорбитанмоноолеат, ксилитолмоноолеат, полиолефинаминоэфир и другие [67, 68].

Эмульсии, приготовленные с использованием одного эмульгатора, не очень стабильны. Поэтому для достижения наилучших результатов часто используют комбинацию двух или более эмульгаторов за счёт их синергетического эффекта. Поэтому в процессе приготовления часто используют смешанные эмульгаторы. Эмульгаторы позволяют двум несмешивающимся фазам самопроизвольно образовывать эмульсию. Эмульгаторы играют несколько ролей в образовании капель эмульсии [9, 16, 49, 50, 69, 70, 71].

Первый и наиболее очевидный эффект – снижение межфазного натяжения. Это напрямую влияет на размер капель. Как правило, чем ниже межфазное натяжение, тем меньше размер капель.

Во-вторых, поверхность капли расширяется за счет воздействия на свободную энергию поверхности.

В-третьих, создается градиент межфазного натяжения, способствующий образованию и разрыву капель.

В-четвертых, он снижает агрегацию в процессе эмульгирования. В процессе эмульгирования адсорбция ПАВ, как правило, неполная. Следовательно, поверхностное натяжение на границе раздела фаз со временем уменьшается. В результате адсорбции ПАВ пленка быстро истощается.

Эмульгаторы играют ключевую роль в стабильности эмульсий. Поэтому выбор правильного эмульгатора оказывает важное влияние на стабильность эмульсий.

Все эти компоненты в совокупности обеспечивают стабильность и эффективность эмульсионных взрывчатых веществ.

1.2.3 Стабильность эмульсионных взрывчатых веществ

1.2.3.1 Теория стабильности эмульсий

Стабильность ЭВВ определяется их способностью сохранять неизменными физические, химические свойства и детонационные характеристики, то есть не

подвергаться расслоению, деформации или деэмульгированию в течение определённого периода времени. Это важный технический показатель, используемый для оценки качества ЭВВ [72].

Основные характеристики, такие как плотность, агрегативная и кинетическая стабильность, играют ключевую роль в определении устойчивости эмульсий. Если более 60 % поверхности капель покрыто адсорбционным слоем стабилизирующего вещества, то такую эмульсию можно считать стабильной. Кроме того, на стабильность влияют плотности водной и масляной фаз, их пропорции, а также скорость потока и уровень поверхностного натяжения [73-76].

Одним из способов оценки устойчивости эмульсии является определение ее «жизни», то есть времени, в течение которого сохраняется однородность распределения капель дисперсной фазы по размерам. Для того чтобы эмульсия оставалась в кондиционном состоянии и была пригодна для использования, она должна соответствовать установленным требованиям и нормам.

Теория стабильности эмульсий является основой для изучения и выбора наилучшего пути процесса эмульгирования, основой для разработки наилучших условий процесса эмульгирования и ключом к улучшению качества продуктов и обеспечению их длительного хранения. Образование и стабильность эмульсий формируются равновесием между двумя противоположными конкурирующими процессами разделения жидкости на мелкие капли и рекомбинации капель в исходную жидкость. Этот равновесный процесс должен основываться на эмульгирующем эффекте эмульгатора и сильном механическом перемешивании, смешивании и сдвиге, чтобы позволить несмешивающемуся двухфазному или многофазному раствору образовать особую эмульсионную систему со значительной устойчивостью. Эта устойчивость может быть значительно повышена присутствием ПАВ или твердых порошков [39, 77].

Поскольку эмульсии по своей природе являются нестабильными термодинамическими системами с многочисленными компонентами и сложными внешними воздействиями, комплексной теории устойчивости эмульсий не

существует. Исследования в области теории эмульсий в некоторой степени сосредоточены на устойчивости системы и объяснении её свойств.

Основываясь на роли эмульгаторов, причины устойчивости эмульсий можно свести к следующему [78]:

1) Уменьшенное межфазное натяжение.

Эмульсии представляют собой многофазные, грубодисперсные вещества. В процессе образования эмульсии дисперсная фаза распадается на множество мельчайших частиц, что значительно увеличивает общую площадь поверхности раздела и межфазную энергию. Это делает систему термодинамически нестабильной. Добавление эмульгатора (обычно ПАВ) может снизить межфазное натяжение и стабилизировать эмульсию.

2) Формирование ориентированной межслойной пленки.

Структура ПАВ состоит из двух частей: полярной (гидрофильной) и неполярной (липофильной). На границе раздела двух фаз полярная часть растворяется в полярных растворителях (таких как вода, этанол), а неполярная – в неполярных (например, масло), образуя направленную структуру, благодаря которой поверхностное ненасыщенное силовое поле в некоторой степени уравновешивается, тем самым снижая поверхностное натяжение (или межфазное натяжение). Более того, поскольку неполярная часть ПАВ образует относительно прочную пленку на поверхности капли, она обладает определенной механической прочностью и защищает эмульсию.

3) Образование дисперсного двойного слоя [79].

Многочисленные исследования показали, что капли большинства устойчивых эмульсий несут электрический заряд. В случае неионогенных ПАВ и других неионогенных эмульгаторов, особенно в эмульсиях типа «вода-в-масле», заряд возникает за счет трения между каплями и средой. То есть, при контакте двух веществ вещество с большей диэлектрической проницаемостью несет положительный заряд. В эмульсиях диэлектрическая проницаемость воды значительно выше, чем у других часто встречающихся жидких фаз, поэтому капли воды в эмульсиях типа «вода-в-масле» заряжены положительно. Поскольку капли

в одной и той же эмульсии несут одинаковый знак заряда, а структура двойного слоя идентична, возникает отталкивание как между каплями, так и между двойными слоями. Этот отталкивающий эффект предотвращает разрушение эмульсии при столкновениях.

4) Смачивание и адсорбция.

Как и ПАВ, твердые порошки также оказывают значительное влияние на стабильность эмульсий. В зависимости от различной смачивающей способности воды и масла по отношению к твердым частицам, а также относительной величины межфазного натяжения, образующегося между водой, маслом и твердыми частицами, твердые порошки могут использоваться в качестве эмульгаторов, вызывая агрегацию порошков на границе раздела масло-вода с образованием прочной и стабильной межфазной пленки. Более того, эта агрегация порошков на границе раздела может также генерировать относительно высокий электрический потенциал, что способствует стабильности эмульсии. Например, твердые вещества, легко смачиваемые маслом, такие как сажа и графит, могут использоваться в качестве эмульгаторов для эмульсий типа «вода-в-масле». Очевидно, что при приготовлении ЭВВ добавление соответствующих твердых добавок благоприятно влияет на стабильность [80].

5) Эффект композитной межфазной пленки.

Шульман и Гокбейн изучили значение композитных межфазных пленок для эмульсий и отметили, что при появлении на границе раздела «композита» прочность композитной межфазной пленки увеличивается, снижается вероятность ее разрыва и слияния капель. Они также обнаружили, что для получения стабильной эмульсии диаметр капель не должен превышать 3 мкм, и чем меньше капли, тем они стабильнее. Кроме того, стабильность эмульсии зависит от свойств и толщины межфазной пленки, коэффициента расширения ПАВ и т.д. В общем случае, вещество, образующее стабильный «композит» на границе раздела, воздух-вода, оказывает наибольшее стабилизирующее действие на эмульсию [81].

Исследования показали [82], что среди факторов, стабилизирующих эмульсии, основным является образование защитной пленки с определенной

механической прочностью. Снижение межфазного натяжения не играет существенной роли в стабильности эмульсий. Электростатическое отталкивание работает только в разбавленных эмульсиях и не оказывает стабилизирующего действия на заряд гранул концентрированной эмульсии. Другими словами, наиболее важными факторами, влияющими на стабильность эмульсий, стабилизированных эмульгаторами, являются прочность и плотность межфазной пленки, в то время как концентрация эмульгатора, межфазное натяжение, вязкость и т.д. оказывают незначительное влияние на стабильность эмульсии.

1.2.3.2 Способы повышения стабильности

- 1) Использование смешанных окислителей. Температурный градиент растворимости аммиачной селитры в воде велик. С понижением температуры растворимость резко уменьшается, и происходит кристаллизация. Для понижения температуры кристаллизации системы можно использовать смешанные окислители.
- 2) Добавление модификаторов кристаллов. Обычно водорастворимых анионных ПАВ, которые изменяют кристаллизационные свойства неорганических кислородсодержащих солей, таких как нитрат аммония, и подавляют осаждение и рост их кристаллов.
- 3) Повышение прочности межфазной плёнки. Добавление ПАВ в систему «масло-вода» снижает межфазное натяжение и адсорбируется, образуя межфазную плёнку. Чем прочнее плёнка, тем сильнее её защитное действие на дисперсную фазу и тем меньше вероятность столкновения и коалесценции жидкостей, что повышает устойчивость образующейся эмульсии.
- 4) Правильный выбор материалов масляной фазы и контроль вязкости внешней фазы. Эксперименты показали, что состав материала масляной фазы влияет на стабильность эмульсии. С одной стороны, материал масляной фазы содержит определённые полярные органические вещества, которые могут образовывать межфазный «комплекс» или комплекс с водорастворимым ПАВ на границе раздела, тем самым способствуя стабильности эмульсии; с другой

стороны, из-за влияния длины цепи и вязкости эмульсия, образованная короткоцепочечными алифатическими углеводородами, всегда менее стабильна, чем эмульсия, образованная длинноцепочечными алифатическими углеводородами.

5) Подходящий тип и содержание эмульгатора. Все эмульгаторы со значением ГЛБ от 3 до 7 способны образовывать эмульсии типа «вода-в-масле». При одинаковых условиях процесса и содержании эмульгирующий эффект эмульгатора различается. В настоящее время наиболее широко используемым эмульгатором, например в Китае является Span-80 [83].

6) Добавление соответствующего количества стабилизатора эмульгирования. Добавление соответствующего количества твердого порошка, пчелиного воска, буры в качестве стабилизатора и высокохлорированного алкана с прямой цепью в качестве промоутера эмульгирования может эффективно улучшить стабильность ЭВВ.

1.2.4 Разрушение эмульсий и образование некондиции

Деэмульгирование означает обратный процесс, приводящий к полному разрушению эмульсии. Это нежелательная форма разрушения ЭВВ. Как правило, процесс деэмульгирования включает два этапа: флокуляцию и коалесценцию. Во время флокуляции капли дисперсной фазы объединяются в кластеры, но отдельные капли сохраняются. Эти кластеры часто обратимы. Во время коалесценции эти кластеры объединяются в одну большую каплю, что приводит к уменьшению количества капель и, в конечном итоге, к полному разрушению эмульсии. Этот процесс необратим. Скорость коалесценции капель выражается средней продолжительностью жизни капли, которая определяется двумя различными процессами. В первом процессе происходит выделение непрерывной фазы между каплей и поверхностью раздела; во втором процессе пленка разрывается, и капля исчезает. Межфазная пленка имеет наименьшую толщину по периметру «контактной» поверхности между каплей и поверхностью раздела, и разрыв пленки чаще всего происходит именно в этом месте. Это означает, что разрыв наиболее

вероятен по периметру. На этой границе, вследствие вибрации или термического воздействия, толщина в любой точке колеблется немного выше или ниже среднего значения. Деэмульсация начинается с образования отверстия в самом тонком месте. Отверстие продолжает расширяться, приводя к полному разрыву межфазной плёнки и разрушению эмульсии. Скорость разрыва межфазной пленки увеличивается с увеличением межфазного натяжения и уменьшается с увеличением толщины межфазной пленки и увеличением суммы плотностей двух фаз, что согласуется с выводом о межфазной пленке и стабильности.

Причиной образования некачественных ЭВВ в конечном итоге является разрушение эмульсионной системы, то есть деэмульгирование. Эмульсионные ВВ представляют собой особую эмульсионную систему типа «вода-в-масле» с водным раствором аммиачной селитры в качестве дисперсной фазы и масляной фазой в качестве непрерывной фазы. Эмульсия образуется под действием внешней энергии, при этом удельная поверхностная энергия резко возрастает. Это термодинамически нестабильная система. Согласно принципам термодинамики, свободная энталпия любой материальной системы при постоянных температуре и давлении имеет тенденцию к снижению. Следовательно, снижение удельной поверхностной энергии эмульсионной системы является самопроизвольным процессом, который приводит к слиянию капель жидкости, деформации и усадке масляной пленки, и уменьшению площади поверхности раздела фаз. Коалесценция мелких капель жидкости является термодинамически необратимым процессом. Значительная коалесценция приводит к выделению непрерывной фазы между каплями и поверхностью раздела фаз, что приводит к непрерывному разделению масляной и водной фаз и, в конечном итоге, к деэмульгированию. Другой причиной разрушения эмульсионной системы является кристаллизация пересыщенного водного раствора аммиачной селитры. С одной стороны, процесс кристаллизации создаёт когезионные силы, приводящие к растрескиванию масляной плёнки.

С другой стороны, по мере того как кристаллизация продолжает расти, ее объем и форма изменяются. В тяжелых случаях масляная пленка капель жидкости разрывается, что приводит к частичному или полному разрушению физической

структурой тесного контакта между окислителем и восстановителем. Исследования показали [84], что стабильность хранения ЭВВ тесно связана с количеством кристаллизации водного раствора. Когда количество кристаллизации достигает 30 % (объемных процентов) от общего количества окислителя, скорость детонации взрывчатого вещества начинает уменьшаться; когда она достигает 50 %, ЭВВ теряет чувствительность к детонатору. Явление кристаллизации в основном вызвано тем, что температура окружающей среды ниже температуры кристаллизации водного раствора аммиачной селитры. Кроме того, изменение кристаллической формы аммиачной селитры при комнатной температуре ускоряет разрушение эмульсионной системы. Вообще говоря, расслоение и деэмульгирование эмульсионной системы чаще встречаются в процессе производства ВВ, тогда как явления, вызванные кристаллизацией, в основном происходит в период хранения ЭВВ, вызывая затвердевание взрывчатого материала.

1.2.5 Источники образования некондиционных эмульсионных взрывчатых веществ

К некондиционным ЭВВ относятся продукты, подлежащие переработке и утилизации в процессе производства, хранения и применения из-за нарушения их свойств, функционирования или повреждения упаковки. К ним относятся: скопления материалов, передаваемые в нормальное производство в процессе производства, и остатки материалов, образующиеся при остановке и очистке системы; полуфабрикаты и готовые ЭВВ, на которые в процессе производства оказывают влияние сырье, контроль процесса и оборудование, что приводит к несоответствию физико-химических параметров и эксплуатационных характеристик установленным требованиям, а также к повреждению упаковочной пленки; продукты, поврежденные в упаковке и потерявшие свои эксплуатационные характеристики при хранении на складах предприятий, производящих, реализующих и использующих ВВ, а также продукты с истекшим сроком годности и пришедшие в негодность в результате длительного хранения; ЭВВ, не

взрывающиеся на месте проведения взрывных работ, и т. д.[85].

Изменение или нарушение свойств сырья является важной причиной отказа отходов ЭВВ. К основным видам сырья относятся:

Эмульгаторы, являясь важнейшим компонентом сырья для ЭВВ, оказывают существенное влияние на качество продукта. Значение ГЛБ ЭВВ должно быть в пределах от 3 до 7. Значения ГЛБ являются аддитивными. При недостаточной стабильности эмульсии, полученной с использованием одного эмульгатора, часто используют комбинацию из двух или более эмульгаторов [86]. СП-80 и полизобутиленсукцинимид обычно используют в сочетании в соответствии с соотношением. При неудовлетворительных показателях качества эмульгатора или несоответствующем соотношении компонентов смешивания получаются некачественные ЭВВ [87].

Эффективность, вязкость и срок хранения ЭВВ различаются в зависимости от типа материала масляной фазы [88]. Вязкость, проникновение, кислотное число и другие показатели материала масляной фазы оказывают существенное влияние на дальность детонации, интенсивность, водостойкость и стабильность ЭВВ [89]. Если показатели качества материала масляной фазы неудовлетворительны или пропорции неверны, будут получены некондиционные ЭВВ.

В качестве дисперсной фазы аммиачная селитра является наиболее часто используемым окислителем. Если градиент температуры ее раствора в воде слишком велик, она легко вызовет кристаллизацию, что отрицательно скажется на взрывчатых свойствах, водостойкости и стабильности ЭВВ [90]. Добавление сырья, такого как нитрат натрия, хлорид калия, мочевина и модификаторы, может улучшить состояние кристаллизации водного раствора аммиачной селитры, делая капли водной фазы более мелкими, тем самым снижая точку кристаллизации водной фазы [91]. В то же время температура материала водной фазы также оказывает важное влияние на характеристики ЭВВ. Поэтому, если пропорция и температура материала водной фазы не соответствуют техническим характеристикам, будут получены некачественные ЭВВ.

Изменение условий технологического процесса может привести к изменению

характеристик ЭВВ и даже к появлению некондиционной продукции. Основные условия контроля технологического процесса описаны ниже.

При слишком высокой скорости подачи масляная и водная фазы не успеют смешаться и образовать эмульсию, что приведет к недостаточному первоначальному эмульгированию. При слишком низкой скорости подачи возможно образование коллоидов, что повышает вязкость, затрудняет последующее равномерное распределение водной фазы и снижает стабильность ЭВВ.

Скорость перемешивания и сдвига зависят от диаметра диспергируемых капель. Чем выше скорость, тем мельче частицы эмульсии, что способствует повышению стабильности ЭВВ. Однако слишком высокая скорость перемешивания не способствует стабильности коллоида и безопасности производства.

При приготовлении эмульсионной матрицы, когда температура водной фазы низкая, раствор нитрата кристаллизуется на ранней стадии эмульгирования, что приводит к разрушению пленки на границе раздела вода-масло [92]. Если температура масляной фазы слишком низкая, то её вязкость будет высокой, и она не сможет полностью обволакивать мелкие капли раствора окислителя в процессе эмульгирования. Если температура водной фазы слишком высокая, это ускорит испарение воды и улетучивание материалов масляной фазы, снижая эффект эмульгирования, что повлияет на качество эмульсионной матрицы.

Температура эмульгирования должна соответствовать температуре водной и масляной фаз. Если температура эмульгирования ниже температуры кристаллизации водной фазы и температуры плавления масляной фазы, эмульсионная матрица типа «вода-в-масле» не будет соответствовать требованиям. Если температура эмульгирования слишком высокая, молекулы эмульгатора не смогут эффективно адсорбироваться водной и масляной фазами, что приведет к недостаточной прочности межфазной пленки и снижению стабильности, что приведет к разложению эмульгатора при высокой температуре и исчезновению эффекта эмульгирования [93].

Количество и способ добавления сенсибилизаторов и ускорителей напрямую влияют на эффект сенсибилизации. Равномерность добавления материалов, контроль методов перемешивания и правильное соблюдение времени перемешивания влияют на степень сенсибилизации и стабильность ЭВВ. Их качество существенно зависит от температуры сенсибилизации. В оптимальном диапазоне температур сенсибилизации вязкость матрицы является подходящей, и сенсибилизированные пузырьки распределяются более равномерно. Слишком высокая или слишком низкая температура снижает эффективность ЭВВ [94].

Рецептуры ЭВВ разнообразны, и соотношение различных ингредиентов также варьируется. Эффективность ЭВВ зависит не только от рецептуры и управления процессом, но и от состояния оборудования.

Эффективность ВВ зависит от однородности, дисперсности и частиц матрицы. Формование эмульсии основано на механическом движении смесителя, который выполняет две функции: во-первых, он проталкивает смесь масла и воды вверх и вниз вдоль оси; во-вторых, он механически сдвигает её, так что водный раствор окислителя в резервуаре диспергируется в масляной фазе и циркулирует туда и обратно, образуя вязкую эмульсию типа «вода-в-масле» [95].

С увеличением скорости размеров частиц эмульсионных капель уменьшается. Соответствующее увеличение скорости эмульгирования может эффективно повысить стабильность ЭВВ. Однако чрезмерно высокая скорость может легко привести к недостаточному содержанию свободного нитрата аммония в матрице, что негативно скажется на химической сенсибилизации и увеличит риск производственного процесса. При слишком низкой скорости содержание свободного нитрата аммония в матрице может легко стать слишком высоким, что может привести к её разрушению. Если скорость нестабильна в процессе эмульгирования, эмульсионное взрывчатое вещество не будет соответствовать стандартам качества.

В процессе заряжания, стабильность работы СЗМ оказывает прямое влияние на качество ЭВВ. Температура заряжания и давление заряжания напрямую влияют на внешний вид и плотность рулона ВВ. При слишком высокой температуре

упаковка рулона ВВ становится более хрупкой и более легко повреждается. При слишком низкой температуре скорость заряжания зарядной машины будет слишком медленной, а плотность ВВ будет слишком высокой. При слишком высоком давлении на ЭВВ растворимость аммиачной селитры уменьшится, прочность межфазной пленки ослабнет, водная фаза растворится, а скорость расслоения увеличится. Кроме того, давление вызывает разрушение сенсбилизатора, увеличение размеров капель жидкости, увеличение плотности, уменьшение расстояния детонации ЭВВ и одновременное влияние на скорость детонации [96]. Если во время работы зарядной машины скорость подачи термосвариваемой плёнки не поспевает за скоростью наполнения, давление наполнения становится слишком высоким, что может привести к разрыву труб и ослаблению застёжек. Ненадёжное уплотнение двух концов взрывчатого рулона, повреждение взрывчатого рулона и т.д., что приведёт к утечке взрывчатого вещества [97].

Ухудшение качества при хранении. К ним относятся недостаточная стабильность ЭВВ, обусловленная такими причинами, как качество сырья, контроль процесса и оборудования, а также ухудшение качества ЭВВ при хранении из-за ненадлежащего контроля условий транспортировки и хранения, на которые влияют температура и влажность. Ухудшение качества приводит к деэмульгированию или снижению эксплуатационных характеристик. Неправильная эксплуатация ЭВВ во время транспортировки, хранения и обращения с ними может привести к повреждению упаковки [98].

После истечения срока хранения ЭВВ их эксплуатационные характеристики ухудшаются, эмульсия разрушается, затвердевает и даже образует кристаллы, в результате чего ВВ не соответствуют эксплуатационным стандартам и даже возникает риск самовозгорания, что ставит под угрозу безопасность.

В процессе производства ЭВВ любой ненадлежащий контроль любого фактора приводит к образованию отходов. Отходы ЭВВ не только приводят к расточительному использованию сырья, что негативно сказывается на экономической эффективности предприятия, но и занимают складские площади,

увеличивают количество хранящихся на складе ВВ и не способствуют безопасности. Для обеспечения безопасности окружающей среды и персонала их необходимо уничтожать. Однако уничтожение отходов – весьма трудоемкая и сложная задача [99, 100].

1.3 Традиционные способы утилизации некондиционных эмульсионных взрывчатых веществ

Существует несколько наиболее часто используемых на практике методов переработки и утилизации ЭВВ.

Метод смешивания [46] заключается в добавлении определённой доли отходов в новую эмульсию после приготовления, что позволяет им тщательно перемешаться с новым производимым материалом, тем самым утилизируя отходы. Этот метод относительно прост и легко освоить, не требуя нового оборудования или смены технологии. Однако количество отходов, добавляемых в новую эмульсию, необходимо определять практическим путём. Неправильная пропорция может привести к увеличению количества отходов. Поэтому общее количество добавляемого вещества не должно превышать 1 % от общего количества эмульсионной матрицы при нормальном производстве [101]. Другие условия процесса, параметры контроля и рабочие процедуры должны соответствовать соответствующим технологическим регламентам и правилам техники безопасности.

Метод смешения наиболее распространённый метод переработки некондиционных ЭВВ в режиме онлайн. Однако процессы производства различаются у разных производителей. Методы сенсибилизации различаются: одни используют открытые сенсибилизаторы, другие – закрытые. В качестве зарядных устройств могут использоваться двухшнековые экструдеры или лопастные насосы. Поскольку этот метод переработки некондиционных ЭВВ предполагает добавление готовых продуктов или полуфабрикатов извне производственной системы, если они содержат металлический мусор, песок, гравий или кристаллы аммиачной селитры, трение может привести к взрыву при

попадании этих примесей в закрытый сенсибилизатор или зарядное устройство с лопастным насосом, что представляет серьёзную угрозу безопасности.

Метод одноразовой реэмульгации [102, 103]. Согласно стандартному процессу производства ЭВВ, готовятся водная и масляная фазы, в которых некондиционные ВВ растворяются в определенной пропорции. После полного растворения некондиционных ВВ водная и масляная фазы помещаются в эмульгатор для эмульгирования. Этот метод отличается от метода смешивания временем добавления, но более эффективен. Однако, если некондиционное ЭВВ сенсибилизировано перлитом или микросферами, то после растворения некондиционного ЭВВ необходимо удалить плавающий на поверхности водной фазы твердые частицы, что является трудоемким процессом.

Метод гидролиза используется для переработки некондиционных ЭВВ, которые, нет возможности перерабатывать в реальном времени. Он позволяет извлечь часть водной фазы, но обработанная масляная фаза может быть только уничтожена. Несмотря на то, что процесс гидролиза осуществляется в воде, из-за использования нагревательного оборудования существует риск сухого горения из-за неправильного контроля процесса гидролиза и чрезмерного нагрева.

Метод сжигания или высокотемпературный пиролиз [104]. Самый распространенный способ уничтожения некондиционных ЭВВ. Для некондиционных эмульсионных взрывчатых веществ, которые, согласно заключению экспертизы, представляют высокую опасность и не имеют высокой потребительской ценности данный метод является наиболее подходящим. Однако существуют также угрозы безопасности, связанные с необоснованной закладкой и изменением направления и скорости ветра во время сжигания, что может привести к переходу горения в детонацию.

1.4 Методы деэмульгирования и переработки эмульсионных взрывчатых веществ

При частичном или полном разрушении эмульсионной системы детонационные характеристики эмульсионного взрывчатого вещества резко

ухудшаются, вплоть до несоответствия заданным требованиям. Приведённый выше анализ показывает, что, несмотря на разрушение эмульсионной системы, различные основные компоненты ЭВВ остаются практически неизменными, и подавляющее большинство этих компонентов, очевидно, пригодны для повторного использования. В частности, аммиачная селитра, основной компонент ЭВВ, растворяется при нагревании и может быть использована повторно.

Учитывая, что образовавшиеся эмульсии зачастую не подлежат повторному использованию или переработке в процессе производства, были предприняты попытки по крайней мере частично или полностью восстановить компоненты эмульсий для их повторного использования при производстве новых эмульсий или для других целей. В таких отраслях, как нефтехимия или добыча полезных ископаемых, эмульсии часто разрушают или деэмульгируют, чтобы можно было восстановить один или несколько компонентов.

Физико-химические методы разрушения эмульсий (деэмульгирования) включают механические, термические, химические, электрические и ультразвуковые воздействия. Выбор метода определяется типом эмульсии и её стойкостью. На практике ни один из методов не используется в чистом виде — в промышленности применяют комбинации различных способов.

1.4.1 Механические, термические, электрические и ультразвуковые методы

К механическим относятся отстаивание, центрифugирование, фильтрация, но все они используются только при разрушении нестойких эмульсий.

Термические методы заключаются в нагреве эмульсии до 45–120°C или замораживании. При нагревании уменьшается прочность слоя эмульгатора, увеличивается разница плотностей масляной фазы и воды, что приводит к расслоению. В процессе замораживания зарождаются кристаллы льда, которые растут, захватывая воду, масляные капли сжимаются, при этом разрываются оболочки, которые предотвращают коалесценцию. Данные методы не эффективны при необходимости разделения больших объемов эмульсии, так как требуют затрат энергии и деэмульгирование проводится небольшими порциями.

Электрические методы достаточно распространены и существуют соответствующие технические решения и способы. Например, в патенте [105] описан способ разрушения эмульсии типа «вода-в-масле» путем последовательного контактирования матрицы с электродами. Благодаря данному методу можно безостановочно разрушать эмульсии, содержащие механические примеси, с большой эффективностью. Это можно осуществить, воздействуя на один из электродов постоянным напряжением, в то время как второй электрод будет заземлен. Эмульсию турбулентным потоком пропускают через первый электрод, где механические примеси не откладываются. Если же это произойдет, то частицы сразу же смываются потоком. Эмульсия проходит через второй электрод при поддержании ламинарного режима. Заряженные частицы направляются к поверхности электрода, где капли воды задерживаются, увеличиваются в размере и оседают вниз.

В патенте [106] описано изобретение для разделения эмульсий «вода-в-масле» в электрическом поле. Матрица поступает в камеру, расположенную между электродами, где создается неоднородное электрическое поле, что позволяет формировать ограниченный объем с оптимальной напряженностью, путем подбора сечений камеры в различных участках межэлектродного пространства и разности потенциалов между электродами.

Существует метод [107], в котором эмульсия направляется через гидрофобные диэлектрические каналы, после чего, ее подвергают гомогенизации, которая способствует равномерному распределению частиц воды и масла, облегчая их разделение под действием электрического поля. Далее через матрицу пропускают электрическое поле высокой напряжённости и отправляют в гравитационный отстой для дальнейшего разделения. Электрообработка осуществляется при таких параметрах канала и расхода, которые обеспечивают формирование потока с электрическими свойствами, которые исключают возможность возникновения электрического пробоя. Это дает эффективно разрушать эмульсию, избегая при этом образования локальных точек высокого напряжения, которые часто приводят к короткому замыканию и снижению общей

эффективности процесса.

Техническое изобретение [108] относится к процессу обработки эмульсий с целью разделения их компонентов в условиях воздействия одностороннего магнитного поля. В процессе обработки на отдельные капли дисперсной фазы накладывается электрический заряд, когда эмульсия проходит через канал. Затем, благодаря воздействию сильного одностороннего магнитного поля, приложенного к потоку эмульсии, заряженные капли отклоняются в направлении, близком к нормали, и их электрические заряды нейтрализуются. Это приводит к слиянию капель, в результате чего, образуется жидкая водная фаза, которую можно отделить от образовавшейся, более легкой по плотности, масляной фазы под действием силы тяжести или с помощью центрифугирования. Осаждение в резервуаре завершает процесс разделения.

Техническое изобретение [109] основывается на зарядке капель и повышении их скорости выхода. Сначала эмульсия пропускается через систему электропроводящих элементов, находящихся в электрическом поле. После чего проходит через систему изолированных потенциальных электродов. Капли воды, попадая в электрическое поле, заряжаются не только при контакте с заряженным электродом, но и при соприкосновении с любым электропроводящим объектом, находящимся в этом поле. Такой принцип действия электропроводящих элементов основан на электростатической индукции.

Применяется разрушение эмульсии ультразвуковыми методами. В патенте [110] описан способ разрушения эмульсии с применением ультразвукового воздействия, который включает в себя обработку эмульсии деэмульгатором, ультразвуком и процесс отстаивания. Оптимальный уровень удельной акустической мощности ультразвука определяется заранее для достижения наилучших результатов. В процессе ультразвуковой обработки происходит отстаивание эмульсии, при этом устанавливается высокий уровень удельной акустической мощности, который позволяет снизить долю жидкости в эмульсии ниже порогового значения за минимально возможное время.

Параллельно осуществляется последовательная обработка эмульсии ультразвуком с использованием как высоких, так и оптимальных уровней удельной акустической мощности. При высоком уровне акустической мощности происходит быстрое отделение значительного объёма воды, однако это также может привести к увеличению диспергирования, что затрудняет достижение высоких показателей обезвоживания.

С другой стороны, увеличение процесса коалесценции капель жидкости и минимизирование диспергирования можно добиться за счет оптимального уровня удельной акустической мощности. Это способствует максимальному эффекту в глубине обезвоживания эмульсии. Таким образом, данный метод позволяет существенно сократить время отстаивания и снизить капитальные затраты на процесс обезвоживания эмульсии.

Техническое изобретение [111] основывается на способе разделения эмульсии с применением ультразвукового воздействия. Данный метод включает ультразвуковую обработку матрицы, при которой предварительно определяют оптимальные частоты ультразвука, отталкиваясь от размера капель воды. Это позволяет достичь минимального содержания воды в смеси. Процесс обработки осуществляется с динамической корректировкой оптимальной частоты ультразвукового воздействия в соответствии с изменением размера капель воды. Был установлено, что оптимальная частота ультразвукового воздействия возрастает с уменьшением размера капель воды. В ходе обработки эмульсии капли воды увеличиваются в размере, поэтому для эффективного обезвоживания эмульсии целесообразно снижать оптимальную частоту ультразвука. Это способствует дополнительному увеличению капель и их дальнейшему отделению от смеси.

В патенте [112] описана технология разрушения стойких водонефтяных эмульсий ультразвуковым методом. Это достигается путем нагревания водонефтяной эмульсии, введения реагента-деэмульгатора и воды, а также последовательного изменения частоты ультразвукового воздействия и удельной акустической мощности в зависимости от изменения размера преобладающих

капель воды в процессе разрушения эмульсий. Перед подачей в емкость нагретой эмульсии, где находятся капли воды размером от 10 до 80 мкм, в нее вводят активированную пресную воду, которая предварительно обрабатывается ультразвуковыми генераторами с частотами излучаемых волн 18, 22 и 44 кГц. В начальной стационарной емкости происходит укрупнение капель воды размером от 10 мкм при частоте ультразвукового воздействия 50-44 кГц и удельной акустической мощности 20-30 Вт/дм³. Затем обезвоженное сырье смешивают с реагентом-деэмульгатором и активированной водой, после чего осуществляется финальный этап обезвоживания с использованием гравитационного отстоя.

Патент [113] описывает метод разрушения эмульсий типа «Вода-в-Масле» с использованием ультразвука. Способ заключается в добавлении суспензии нанопорошка нитрида алюминия в ацетоне к матрице с последующей обработкой смеси ультразвуком с частотой 24,5 кГц и мощностью 1 кВт в проточном режиме.

Разделение обработанной эмульсии на масляную и водную фракции осуществляется либо путем отстаивания, либо центрифугированием. В случае, если в эмульсии присутствуют твёрдые минеральные частицы, после её разрушения они осаждаются в виде отдельной фракции.

Данный способ обеспечивает эффективное разрушение водонефтяных эмульсий с остаточным содержанием воды в нефтяной фазе менее 1% мас. Процесс обработки характеризуется непрерывностью и экономичностью за счёт использования суспензии нанопорошка нитрида алюминия в ацетоне, который является недорогим и доступным реагентом.

Технический результат изобретения [114] достигается за счет использования метода ультразвуковой диспергации деэмульгатора в водонефтяной эмульсии. В эмульсию, температура которой колеблется в пределах от 25 °С до 60 °С, вводится деэмульгатор, после чего полученную смесь подвергают воздействию ультразвука в проточном канале. В этом канале создаются условия для формирования цилиндрического или квазицилиндрического акустического концентратора, резонансная частота которого находится в диапазоне от 19 кГц до 25 кГц. При этом выбираются такие параметры, как длина канала и скорость потока, чтобы время

воздействия на поступающую эмульсию составляло не менее 20 с.

Цилиндрический акустический фокусирующий концентратор представляет собой устройство цилиндрической формы, в котором происходит увеличение интенсивности ультразвуковых волн в фокальной области, которая расположена вдоль оси цилиндра.

Квазицилиндрический фокусирующий акустический концентратор – это канал с нецилиндрическим сечением, в котором также наблюдается аналогичное увеличение интенсивности ультразвуковых волн.

Изобретение [115] относится к ультразвуковым способам и устройствам для деэмульгирования эмульсии «вода-в-масле». При использовании представленного метода происходит образование потока матрицы под воздействием ультразвука, при этом ультразвуковое поле стабильно поддерживается вдоль всего потока. Дополнительно формируются коррелированные ультразвуковые волны, направленные в соответствии с потоком эмульсии. Также, параллельно с этим вводится волна, движущаяся против течения эмульсии. На передней и задней сторонах устройства располагаются ультразвуковые датчики-преобразователи. Когда эмульсия проходит через данное устройство, происходит её осаждение и разделение. В рамках устройства, ультразвуковая волна может принимать форму трубы с различными параметрическими характеристиками и может соединяться с другими трубами для разрушения эмульсии, без ограничения статическим диаметром.

Однако, это не единственный возможный вариант реализации данного метода. Например, один из оптимальных способов протекания эмульсии в области ультразвукового воздействия заключается в выравнивании направления потока с направлением распространения ультразвука, сосредоточенного вдоль центральной оси области воздействия.

Для повышения эффективности процесса и дополнительной стабилизации целесообразно, чтобы попутные и противоточные ультразвуковые волны имели равную интенсивность звука в области его воздействия. Рекомендуется, чтобы интенсивность противоточной волны не снижалась ниже уровня интенсивности

попутной волны, чтобы избежать значительных расхождений в этих параметрах. Также необходимо поддерживать динамическое значение интенсивности на уровне, не превышающем 0,5 Вт/см². Это позволит свести к минимуму риски дестабилизации процесса разрушения эмульсионной матрицы.

Кроме того, данный патент предусматривает устройство для деэмульгирования эмульсионной матрицы до полного разложения. Это устройство должно содержать как минимум одну зону, через которую проходят эмульсионные потоки. При этом на передней стороне устройства располагается, по меньшей мере, один ультразвуковой датчик-преобразователь, создающий попутную ультразвуковую волну необходимой интенсивности в направлении потока эмульсии. На задней стороне устройства установлен второй датчик-преобразователь, формирующий противоточную волну, направленную против движения эмульсии. В нужный момент оба датчика-преобразователя синхронно срабатывают, создавая ультразвуковые волны, которые способствуют разрушению эмульсии на составные компоненты. Данный метод позволяет разделить эмульсионную матрицу без применения традиционных методов теплового нагрева

Это изобретение представляет собой наиболее безопасный метод деэмульгирования, основанный на комбинированном воздействии ультразвуковых волн, направленных в противоположные стороны. При этом направления этих волн должны совпадать с направлением потока эмульсии, что способствует увеличению времени воздействия ультразвукового поля и полному разрушению матрицы.

Существуют также различные аппараты, совмещающие несколько способов разрушения, например механические и химические.

В патенте [116] описан аппарат для разделения эмульсии «Вода-в-Масле». Через штуцер во входную камеру поступает матрица, где в течение 10 минут проходит процесс отстаивания. Далее, по изолированным каналам с перегородками эмульсия поступает в нижнюю часть рабочей камеры, а в верхнюю часть поступает «свободная» вода. Проходя через распределители, жидкости контактируют при встречном гравитационном движении. При этом, частицы масляной фазы, находящиеся в воде, укрупняются, сталкиваясь с потоком всплывающей эмульсии,

тем самым, уменьшая содержание их в воде. Включения воды в эмульсии подвергаются воздействию потока оседающей воды, распределенной по горизонтальному сечению аппарата.

В изобретении [117] предложен метод разделения эмульсионной матрицы на водную и масляную фазы. Процесс осуществляется в несколько последовательных этапов. В верхнюю часть перевернутой конусообразной зоны разделения эмульсия подается тангенциально и движется по спиральной траектории вниз. Подача смеси с определенной скоростью создает условия для сдвига, разрушая высоковязкую защитную плёнку вокруг диспергированных частиц воды и способствуя образованию капель.

В этих условиях эмульсия и капли воды вступают в контакт с коалесцирующей мембраной в зоне конического разделения. Она способствует соединению капель в водную фазу, которая в виде потока движется к вершине зоны разделения. Масляная фаза также выводится из верней части зоны разделения. Также можно добавить деэмульгатор для ускорения процесса.

В патенте [118] представлен метод обезвоживания высокоустойчивых водоуглеводородных эмульсий с целью получения исходных продуктов, пригодных для дальнейшего использования в качестве сырья. Процесс начинается с подачи эмульсии в испаритель, где происходит её обезвоживание. Для стабилизации этого процесса применяются дополнительные устройства, такие как мешалка, циркуляционный насос и диспергатор. Эти механизмы обеспечивают механическое воздействие и турбулизацию эмульсии, что способствует более эффективному обезвоживанию. После чего, полученное сырье проходит проверку на соответствие установленным требованиям, что гарантирует его высокое качество и безопасность.

1.4.2 Разрушение эмульсии химическими деэмульгаторами

Химические методы разрушения подразумевают взаимодействие с веществом деэмульгатором.

Деэмульгирование эмульсий типа «вода-в-масле» с использованием

химических реагентов представляет из себя один из наиболее востребованных методов благодаря своей гибкости и универсальности. Правильный выбор деэмульгатора и оптимальных условий его применения позволяет эффективно разрушать эмульсии с различной степенью стабильности [119-122].

1.4.2.1 Механизм химического деэмульгирования и виды деэмульгаторов

Суть процесса химического деэмульгирования заключается в том, что молекулы деэмульгатора проникают и прилипают к поверхности раздела капель эмульсии, вытесняют естественный эмульгатор и разрушают межфазную пленку, высвобождая заключенную в пленке воду, а капли воды объединяются, образуя крупные капли и оседая на дно, а фазы масла и воды разделяются.

Процесс деэмульгирования представляет из себя метод разделения эмульсии на ее компоненты.

Для эффективного разрушения эмульсии с помощью деэмульгаторов применяются следующие основные принципы [123-125]:

- 1) Адсорбционное вытеснение: эмульгатор вытесняет глобулы воды, стабилизирующие эмульсию. Этот процесс происходит благодаря адсорбции деэмульгатора на поверхности глобул воды, что приводит к изменению свойств адсорбционного слоя и снижению его устойчивости.
- 2) Создание нестабильных эмульсий: деэмульгаторы создают эмульсии противоположного типа, что приводит к их разрушению. Этот метод основан на изменении типа эмульсии (например, превращении прямой эмульсии в обратную), делая её нестабильной и способствуя последующему разделению фаз.
- 3) Химическое растворение: деэмульгаторы химически разрушают адсорбционную плёнку, способствуя разделению фаз. Это позволяет разделить эмульсию на составляющие компоненты. деэмульгатор образует мицеллы, солюбилизирует молекулы эмульгатора и заставляет эмульгированную масляную фазу деэмульсифицироваться;
- 4) Механизм флокуляции и агрегации [126, 127]: молекулы деэмульгатора с большей молекулярной массой собирают мельчайшие капли в свободные

«агрегаты» в форме рыбьих яиц, увеличивая вероятность столкновения капель друг с другом;

5) Механизм нейтрализации заряда мембранны раздела фаз: нейтрализует заряд мембранны раздела фаз эмульсии типа «масло-в-воде» и снижает силу отталкивания между каплями жидкости;

Действие деэмульгаторов на эмульсию представляет собой сложный и многогранный процесс, требующий глубокого понимания и тщательного анализа.

Через адсорбцию на частицах коллоидных или грубодисперсных природных эмульгаторов молекулы деэмульгаторов изменяют их смачиваемость. Это позволяет им перемещаться с границы раздела фаз внутрь одной из фаз – водной или масляной, занимая позицию на этой границе. В результате этого снижается поверхностное натяжение, так как образовавшиеся адсорбционные слои молекул деэмульгатора имеют низкие структурные и механические свойства. Этот процесс способствует быстрой коалесценции капель воды.

Чтобы эффективно разрушать эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, деэмульгатор должен обладать хорошими свойствами смачивания, что позволит перемещать эти частицы внутрь объема.

Некоторые исследователи утверждают, что электрические поля, которые мешают слиянию капель жидкости в эмульсии, могут быть устранины за счет введения в систему ПАВ.

Применение деэмульгаторов ведет к образованию комплексных соединений между гидрофобными стабилизаторами эмульсий и гидрофильными молекулами ПАВ. Это взаимодействие приводит к снижению способности природных стабилизаторов эмульгировать воду, что является значительным аспектом в процессе деэмульгирования.

В свою очередь, другие исследователи считают, что деэмульгаторы представляют собой ПАВ, способные образовывать эмульсии обратного типа. Эти соединения обладают выраженными гидрофильными свойствами и демонстрируют более высокую поверхностную активность, чем у масла, позволяя им образовывать оболочки с низкой механической прочностью.

Исследуя действия химических веществ в качестве деэмульгаторов, можно выделить несколько ключевых аспектов. Эти вещества создают необходимые условия для разрушения эмульсий, ликвидируя препятствия для слияния водных частиц. Это достигается путем замены бронирующих, механически прочных оболочек на более слабые, а также нейтрализуя заряд глобул, облегчая их агрегацию.

Для эффективного разделения эмульсии, помимо вышеупомянутых условий, следует учитывать несколько дополнительных факторов. Во-первых, необходимо обеспечить тщательное перемешивание деэмульгатора с эмульсией, чтобы способствовать быстрому достижению деэмульгатора на поверхности глобул. Это является важным аспектом, так как равномерное распределение деэмульгатора способствует быстрому и эффективному взаимодействию с глобулами. Во-вторых, рекомендуется производить подогрев эмульсии, чтобы увеличить частоту столкновений между глобулами. Это, в свою очередь, ускоряет процесс разделения, так как более высокие температуры способствуют повышению энергии молекул. При увеличении температуры молекулы становятся более активными, приводя к снижению вязкости жидкости. Это облегчает движение водяных частиц и их осаждение, предотвращая образование плотных эмульсионных структур.

Кроме того, повышенная температура также увеличивает давление внутри глобул, что может способствовать разрыву поверхностных пленок. Таким образом, создание оптимальных условий, включая механическое перемешивание и контроль температуры, значительно улучшает эффективность процесса деэмульгирования, обеспечивая желаемый результат в разделении эмульсий.

Принцип действия деэмульгаторов основан на снижении поверхностного натяжения дисперсной фазы. Современные деэмульгаторы можно разделить на две основные категории: неэлектролитические и коллоидные.

Неэлектролитические деэмульгаторы представляют собой органические вещества, такие как керосин, бензиновые фракции, бензол и спирты, которые часто используются в лабораторных и научно-исследовательских целях. Однако их применение в промышленности иногда ограничено из-за зависимости от

углеводородов.

Коллоидные деэмульгаторы, в свою очередь, являются ПАВ, которые преобразуют эмульсионную матрицу в нужную форму эмульсии, действуя при этом, как обратные эмульгаторы. Их применение в промышленности стало более распространённым благодаря большой многофункциональности.

Данная категория деэмульгаторов делится также на: ионогенные и неионогенные. Ионогенные деэмульгаторы подразделяются на анионактивные и катионактивные, в зависимости от типа поверхностно-активных групп, присутствующих в составе.

Анионактивные деэмульгаторы, присутствующие в водной среде, подвергаются диссоциации, в результате чего образуются отрицательно заряженные ионы углеводородной составляющей и положительно заряженные ионы металла или водорода. Сульфанол, сульфоэфиры, нейтрализованный чёрный контакт и карбоновые кислоты – все эти вещества являются анионами, которые входят в состав анионактивных деэмульгаторов.

Катионактивные деэмульгаторы, такие как АНП-2, катамин-АБ и хлористая соль первичного амина, в присутствии воды разделяются на положительно заряженные радикалы и отрицательно заряженные остатки кислоты. Однако их применение в настоящее время не является распространённым.

К неионогенным деэмульгаторам относятся такие вещества, как L-1632 (США), сепарол WK-25, WF-41, WF-34 (Германия), а также проксанол 186, 146, 305 и дисолван V 2830 (Германия). Эти деэмульгаторы не выделяют ионы в водной среде и демонстрируют высокую устойчивость к изменениям pH и растворимости солей, что позволяет им сохранять свою функциональность в различных условиях.

Неионогенные ПАВ имеют ряд преимуществ перед ионогенными. Они расходуются в меньших количествах, могут растворяться как в воде, так и в масле, а также не вступают в реакцию с кислотами и солями, которые содержатся эмульсионной матрице. Это даёт им ряд преимуществ перед ионогенными ПАВ. Кроме того, при использовании таких ПАВ не происходит застоя в аппаратах и трубах. Стоимость неионогенных ПАВ в 40 раз выше, но расход в сотни раз

меньше, делая их более экономичными в использовании. Они быстро смешиваются с углеводородами, а низкая обводненность не требует увеличения расхода.

Также деэмульгаторы можно дополнительно классифицировать по растворимости: водорастворимые, растворимые в углеводородах и растворимые в других жидкостях.

Примеры водорастворимых деэмульгаторов включают: алкилфенолы (ОП-10), органические спирты (глицерин, оксанол) и синтезированные смеси оксиэтилированных жидких органических кислот. Деэмульгаторы, которые растворимы исключительно в углеводородах, формируют с ними истинные или коллоидные растворы и имеют очень низкую растворимость в воде. К ним можно отнести такие вещества как дипроксамин-157 и другие. Коэффициент растворимости деэмульгаторов, которые растворяются в воде, может достигать 85 %. Деэмульгаторы, растворимые как в воде, так и в углеводородах, в среднем, имеют степень диссоциации в районе 50 %. Деэмульгаторы, растворимые только в углеводородах, редко превышают 15 %.

Эффективность деэмульгатора в разрушении эмульсионной матрицы может быть обоснована только в определённых случаях и при соблюдении определённых условий. В частности, для достижения желаемого результата необходимо, чтобы состав исходной эмульсии и её физико-химические свойства соответствовали параметрам, которые были учтены при разработке деэмульгатора.

Основные критерии качества современных деэмульгаторов включают [128]:

1. Отсутствие коррозионных свойств.
2. Отсутствие способности изменения состава углеводородной смеси при эффективном смешивании.
3. Способность эффективно разрушать эмульсии при минимальных расходах на массовое или мольное соотношение к эмульсии.
4. Растворимость и возможность лёгкого извлечения из одной фазы полученных регенераторов, особенно водных растворов.
5. Доступность на рынке, включая низкую стоимость и распространённость в продаже.

6. Отсутствие сусpendированных или взвешенных частиц.

1.4.2.2 Обзор деэмульгаторов и способов разрушения эмульсий

Эффективный метод деэмульгирования эмульсий типа «вода-в-масле» описан в патенте [129]. В качестве биоразлагаемого деэмульгатора используется амфифильный гидроксильный полиэфир. Традиционные деэмульгаторы обладают недостаточной биоразлагаемостью из-за наличия длинных углеродных цепей или углеродно-кислородных эфирных связей. Ключевым аспектом данного изобретения является создание слабых и легко разрушимых связей, таких как эфирные связи. Еще одним важным моментом в данной работе является контроль молекулярной массы указанных химических соединений, чтобы гарантировать их быстрое биоразложение. Гидроксильная группа образуется в результате реакции между карбоксильным соединением, содержащим не менее двух карбоксильных групп, и эпоксидным соединением с одной эпоксидной группой. Кроме того, такие соединения формируются в процессе этерификации. Эта реакция происходит в расплаве, растворе или смесях растворов при температуре от комнатной до 200 °C и атмосферном давлении, когда эпоксидные соединения взаимодействуют с карбоновыми кислотами. Оптимальный диапазон температур для этой реакции лежит в интервале от 60 до 150 °C без необходимости добавления катализатора. Для повышения конверсии эпоксидной группы также используется пропионовая кислота, что позволяет конечным продуктам деэмульгирования иметь меньшую токсичность.

В патенте [130] описан состав деэмульгатора, стабилизированный тонкодисперсными механическими примесями. Состав представляет из себя комбинацию компонентов, включающую блок-сополимер оксидов этилена и пропилена, полученный на основе глицерина (Лапрол 6003-2Б-18), блок-сополимер оксидов этилена и пропилена, синтезированный на основе этилендиамина (Дипроксамин 157-65М), а также растворитель, представляющий собой смесь нефраса и метанола в соотношении 7 к 3 или метанола и дистиллированной воды в соотношении 3 к 1. Кроме того, в состав входит Нефтенол КС – продукт

конденсации оксиэтилированного нонилфенола с различной степенью оксиэтилирования с полиоксиметиленом и диамидом угольной кислоты.

В патенте [131] представлен эффективный способ разрушения системы эмульсии воды и масла, который также может быть применён и к типу эмульсии «масло-в-воде». Для этого используется деэмульгирующий состав, который включает в себя три компонента: анионное поверхностно-активное вещество, неионогенное поверхностно-активное вещество и смесь растворяющей основы. Анионное поверхностно-активное вещество выбирается из группы, включающей алкилсульфосукцинаты, алкилфосфатные сложные эфиры, алкилфосфоновые кислоты, их соли и комбинации этих веществ. Неионогенное поверхностно-активное вещество выбирается из группы, состоящей из сополимеров оксида этилена и оксида пропилена, этоксилированных эфиров жирных кислот и полиэтиленгликоля, терпеновых алcoxилатов, этоксилированных спиртов, модифицированных алканоламинов и их комбинаций. Также состав включает основу растворителя, состоящую из смеси эфиров двухосновных кислот. Технический результат заключается в получении основ растворителей для деэмульгирующих составов, которые будут менее токсичными и более экологически чистыми.

Ключевым аспектом для разделения фаз в техническом изобретении, согласно патенту [132], является образование мицелл. Основная цель этого процесса заключается в снижении количества масляного остатка в водной среде. Разбавленная эмульсия, подлежащая разрушению, смешивается с заранее подготовленной трехфазной системой, которая состоит из воды, мицеллярной фазы и масла. Эти компоненты могут либо смешиваться, либо происходит наслаждение матрицы на тройную систему. Мицеллярная фаза представляет собой смесь из органической жидкости, воды и ПАВ. В качестве гидрофильных ПАВ применяются катионные и анионные соединения. Гидрофобные же представляют собой кислоты, амины, жирные спирты, а также эфиры ангидросорбита и ксилита с жирными кислотами. Кроме того, могут использоваться неионогенные поверхностно-активные вещества, такие как оксиэтилированные продукты

спиртов, кислот и алкилфенолов. В случае, если система содержит избыток водной и органической фаз, могут образовываться мицеллы, так как компоненты не могут смешиваться, но будут находиться в состоянии равновесия. Процесс отстаивания приводит к разделению системы на три фазы. Состав и поглощающая способность мицеллярной фазы могут регулироваться путем добавления гидрофобного компонента, например, амина, жирного спирта или кислоты, до тех пор, пока не будут восстановлены четкие границы между мицеллярной фазой, водой и маслом.

Метод разрушения эмульсии с использованием высокомолекулярных соединений описан в патенте [133]. В ходе этого процесса в матрицу добавляются твердые, нерастворимые соединения, такие как лигнин и гемицеллюлоза. После этого смесь тщательно перемешивается в течение 30-60 минут и оставляется на отстаивание на протяжении 4-24 часов для окончательного разделения водной и масляной фаз. По завершению процесса деэмульгирования, смесь приобретает вид трёхфазной системы, где верхний слой представляет собой органическую фазу, ниже располагается водная фаза, а на дне сосуда находится твёрдая фаза реагентов, в которой присутствуют примеси твёрдых компонентов, выделенных из смеси, в количестве от 2 до 3 % масс.

Патент [134] описывает изобретение, в котором для разрушения эмульсии «вода-в-масле» используется деэмульгатор смоляного типа. Он включает использование оксиэтилированных продуктов, полученных путем межфазной конденсации алкилфенолов, в частности, новолак с 4-6-ядерными структурами и ПАВ, которые являются органическими производными сульфонатов. Кроме того, в процессе используется органический растворитель и формальдегид, а также катализатор в виде кислоты с рРа более 2 (бензойная, салициловая, фосфорная, адипиновая и молочная кислоты).

Патент [135] описывает метод деэмульсации эмульсий, основанный на использовании смеси, состоящей из кубовых остатков, образующихся в процессе производства спиртов, неионногенных ПАВ и растворителя. В частности, основу данной смеси составляют кубовые остатки, полученные при производстве бутиловых спиртов, масляных альдегидов, 2-этилгексанола, этилбензола и этилен-

пропиленовых соединений с дополнительной мерой динамического состава по массовым процентам: бутилбутират, ангидрид 2-этилгексановой кислоты и изомасляный альдегид и другие. Кроме того, в качестве ароматических углеводородов используют кубовые остатки производства толуола и ксиола. Это позволяет заменять и добавлять неидентифицированные высококипящие компоненты в суммарном составе до 100. Процесс деэмульгирования проходит при относительно низкой температуре от 8 до 10 °C, что обеспечивает эффективное разделение эмульсии и выделение значительного объема воды.

В патенте [136] описан способ извлечения углеводородов из стойких водонефтяных эмульсий, стабилизированных механическими примесями. Этот способ предполагает обработку эмульсионного слоя кислотным реагентом, содержащим ингибиранную соляную кислоту, в сочетании с поверхностно-активным веществом. После чего, эмульсия подвергается нагреванию и отстаиванию. В отличие от других методов, данный способ использует поверхностно-активное вещество, которое может быть либо водомаслорастворимым, например, оксиэтилированныеmonoалкилфенолы, полученными из тримеров пропилена со степенью оксиэтилирования 6-12, либо блоксополимеры оксидов этилена и окиси пропилена на основе глицерина, а также оксиэтилированная смесь моно- и диалкилфенолов под торговой маркой ОП-7. Также, могут использоваться водорастворимые ПАВ, выбранные из группы аммониевых оснований, акцентированных на четвертичном синтезе, сульфонатах и добавок, связанных с процессом этилирования. Кроме того, в процесс дополнительно вводят растворитель, например, метанол, этанол, пропанол, изопропанол, н-бутилцеллозол или ацетона, а также добавляется вода.

Технологическое изобретение [137] описывает способ разрушения устойчивой обратной водонефтяной эмульсии, основанный на применении эффективной смеси реагента-деструктора. В ходе создания этой смеси было установлено, что содержащиеся в ней вещества обладают общими деэмульгирующими свойствами. Разработанный состав представляет собой комбинацию раствора неионогенного поверхностно-активного вещества с

массовой долей не менее 10% в метаноле и ароматическом растворителе в готовом виде с обезвоженной и дегазированной нефтью в соотношении от 1:9 до 1:1. Технология применения смеси реагента-деструктора включает в себя два последовательных этапа. На первом этапе, с использованием специализированного насосного оборудования и резервуара, готовится смесь реагента-деструктора в строго определённом соотношении, для которого рекомендуется оптимальная пропорция 1 к 9. Такое соотношение обеспечивает результативность за счёт максимального взаимодействия смеси с фрагментами неразложившегося геля, присутствующего в пласте. Для того чтобы реакция между реагентом-деструктором и устойчивой эмульсией была полной и эффективной перед запуском скважины, рекомендуется выдержать смесь в течение восьми часов.

На втором этапе, с использованием насосного оборудования и емкости осуществляется приготовление смеси реагента-деструктора в строго определённом соотношении, где оптимальное соотношение реагента-деструктора составляет 1:1. Смесь реагента-деструктора может быть применена в сочетании с другими химическими реагентами, такими как деэмульгаторы, ингибиторы коррозии, солеотложения, бактерициды и другими, которые применяются в процессе сбора и подготовки нефти, не оказывая негативного влияния на эксплуатационные характеристики смеси.

Известен способ по патенту [138], в котором в качестве добавок используют реагент на основе смеси высших диоксановых спиртов, раствор коагулянта - водный раствор сульфата алюминия с концентрацией 100-350 г/л, раствор смеси неионогенных и ионогенных ПАВ в органическом растворителе. Добавки вводят последовательно и после ввода перемешивают в течение не менее 0,5 ч, далее смесь выдерживают не менее 6 ч, производят последующее центрифugирование и отделившуюся при этом олеофильную фазу направляют на повторное использование.

Известен способ по патенту [139] разрушения водонефтяных эмульсий путем приведения в контакт с водонефтяной эмульсией деэмульгирующей композиции, содержащей кубовые остатки производства спиртов, неионогенное поверхностно-

активное вещество НПАВ и растворитель, при этом в качестве НПАВ используют НПАВ, выбранный из ряда блоксополимеров окисей алкиленов, или из ряда модифицированных блоксополимеров окисей алкиленов, или из ряда оксиэтилированных фенольных или фенолформальдегидных смол.

Известен способ по патенту [140] разрушения устойчивых разбавленных эмульсий, включающий обработку демульгирующим составом с последующим отстаиванием и разделением на масло и воду.

Во всех этих способах в качестве деэмульгатора используются ПАВ различной природы.

Известны способы, когда в качестве деэмульгатора могут быть использованы различные другие вещества.

Известен способ по патенту [141], который заключается в разрушении эмульсии с помощью активных высокомолекулярных соединений. В эмульсию добавляют твердофазные нерастворимые соединения гемицеллюлозы и лигнина с последующим перемешиванием и отстаиванием смеси. В частности, в нефтепродукты добавляют опилки.

В патенте [142] представлен способ преобразования эмульсии «вода-в-масле» в дисперсию «масло-в-воде» при температуре окружающей среды, которой затем можно дать отстояться и разделиться по существу на отдельные масляную и водную фазы, включающий: смешивание смеси, содержащей эмульсию "вода в масле", количество воды, достаточное для осуществления инверсии эмульсии, и эффективное количество деэмульгатора, выбранного из группы, состоящей из оксиалкилированных аминов, солей алкиларилсульфоновой кислоты, оксиалкилированных фенольных смол, фолиевых аминов, сложных эфиров гликоля, полиоксиалкилированного гликоля. сложные эфиры, полиоксэтилированные гликолевые эфиры, сложные эфиры жирных кислот, полиоксиэтилированные гликолевые эфиры, сложные эфиры жирных кислот, оксиалкилированные полиолы, оксиалкилированные гликоли в количестве, достаточном для образования масляной дисперсии в воде.

Использование химических реагентов для деэмульгирования стало наиболее распространенной практикой благодаря своим преимуществам:

- Высокая эффективность: химические реагенты эффективно разрушают эмульсии, позволяя быстро и полностью разделить фазы.
- Простота оборудования: оборудование, необходимое для установки, является простым, надежным и удобным в использовании.
- Гибкость: процесс можно контролировать, изменяя концентрацию и тип химического реагента, что позволяет адаптировать его к конкретным условиям и требованиям.
- Снижение потерь продукта: деэмульгирование позволяет предотвратить потери ценных компонентов, которые могут содержаться в эмульсии.
- Улучшение качества продукции: разделение фаз способствует улучшению качества конечного продукта, устранив нежелательные примеси и улучшив его физические и химические свойства.
- Безопасность: современные химические реагенты разработаны с учетом требований экологической безопасности, что минимизирует риски для здоровья и окружающей среды.

1.5 Обзор способов и технических решений по переработке и рециклингу эмульсионных промышленных взрывчатых веществ

До сих пор методы обращения с отработанной эмульсией для ВВ обычно включали хранение с последующим вывозом, сжигание при высокой температуре или аналогичные методы уничтожения. Производители ЭВВ также могут уничтожать отработанную эмульсию, доставляя её на полигон для подрыва или взрывных испытаний и инициируя её с помощью ВВ, или используя её в качестве обсадной трубы для закрытия горловины взрывных скважин, заполненных взрывчатыми веществами. Таким образом, утилизация отработанных эмульсий может привести к значительным материальным и экономическим потерям для производителей. Кроме того, в зависимости от используемого метода уничтожения они могут представлять опасность для окружающей среды.

Предпринимались попытки повторного использования отработанных эмульсий, но они не всегда были успешными. К трудностям, связанным с повторным использованием отработанных материалов, относится, например, тот факт, что эмульсии, используемые во взрывчатых веществах, имеют точный состав, рассчитанный на применение в конкретном продукте. Эти составы не всегда взаимозаменяемы и не всегда могут быть изменены для получения другого состава. Это сильно ограничивает возможности переработки. Кроме того, эмульсии не всегда достаточно устойчивы для переработки. Если эмульсии типа «вода-в-масле», используемые во взрывчатых веществах, подвергаются механическому воздействию или смещиванию, при чрезмерном воздействии могут начать разрушаться. Это разрушение может включать, например, частичное разделение эмульсионных фаз или кристаллизацию соли окислителя, содержащейся в водной фазе. Это особенно актуально, если дать им остыть до температуры, при которой они были изготовлены (обычно от 60 до 120 °C), а затем снова перемешать.

Проведен патентный поиск по способам разрушения, переработки и утилизации ПЭВВ. Поиск показал, что на сегодняшний день наибольшее количество научных исследований и разработок по данной теме нашли отражение в Китае. На сегодняшний день в России подана единственная заявка [143] на способ переработки, включающий смещивание отходов ЭВВ с топливным раствором и водой.

Многие работы направлены на утилизацию, то есть решение вопроса потенциальной опасности некондиционных ЭВВ, которые необходимо решать при транспортировке на места уничтожения или при хранении.

Способ [144] представляет собой устройство для обработки некондиционных взрывчатых веществ, включающее в себя блок повышения давления и загрузочный трубопровод. Блок повышения давления оснащен первым нагревательным и теплоизоляционным устройством, а также полостью для порохового заряда и выпускным отверстием для лекарства, соединенным с полостью для порохового заряда. Выпускное отверстие для лекарства соединено с загрузочным трубопроводом. Во время работы некондиционная эмульсия в напорном агрегате

нагревается до одинаковой температуры, что приводит к снижению её вязкости и повышению подвижности. Затем эмульсия выдавливается из напорного агрегата и поступает в загрузочный трубопровод. Загрузочный трубопровод представляет собой обычную транспортировочную трубу, поэтому по ней можно подавать пороховую затравку во взрывчатое вещество, которое затем поступает в предыдущую зарядную машину. Таким образом достигается цель рециркуляции, что позволяет избежать потенциальной угрозы безопасности.

Изобретение [145] позволяет эффективно и безопасно перерабатывать, и утилизировать эмульгированные взрывоопасные отходы на упаковочной пластиковой плёнке с минимальным воздействием на окружающую среду.

Эмульсии, используемые при производстве ВВ, особенно чувствительны к изменениям в составе. Это является важным аспектом, поскольку исходное сырье для взрывчатых веществ не должно содержать примесей, которые, в свою очередь, могут негативно сказаться на стабильности хранения, температурной устойчивости и взрывных свойствах эмульсионных веществ. Присутствие даже незначительного количества примесей может помешать образованию водной и органической фаз в эмульсии во время её производства, что может привести к снижению качества конечного продукта. Поэтому появляются установки по переработки, учитывающие данное обстоятельство.

Технологическая установка, предназначенная для переработки ЭВВ, описана в [146]. Она включает в себя сетчатый фильтр, резервуар для хранения, комплект экранов и сеть трубопроводов, используемых для подачи масла и вытеснения топлива. Благодаря использованию сетчатого фильтра, предотвращается попадание твердых частиц далее в систему. Такой подход позволяет более эффективно управлять процессом переработки, минимизируя потери и обеспечивая более безопасное обращение с отходами.

В [147] предложено создание технологического узла, технологической системы и мест их размещения, в которых осуществляется переработка отработанной эмульсии взрывчатых веществ, не создающие рисков для безопасности при переработке отработанной эмульсии взрывчатых веществ.

Установка для переработки отработанной эмульсии ВВ, описанная в настоящем изобретении, включает в себя резервуар для хранения, сетчатый фильтр, герметичную крышку, часть для подачи масла и часть для вытеснения топлива. Сетчатый фильтр расположен в резервуаре для хранения, герметичная крышка закрывает резервуар для хранения, а верхняя часть части для подачи масла соединена с резервуаром для хранения. Часть для вытеснения топлива соединена с нижней частью резервуара для хранения.

Существуют способы использования некондиционных эмульсионных матриц при производстве гранулированных ВВ. Например в [148] предложено смешивание пористого гранулированного нитрата аммония, дизельного топлива и некондиционные эмульсии в соотношении по массе (60–72): (3–5): (25–35).

Способов и технических решений по регенерации или рециклингу, то есть извлечению и последующему возврату регенерированных исходных компонентов обратно в производство ЭВВ не так много. Поиск позволил выявить наиболее подходящие по теме исследования настоящей работы.

Изобретение [149] относится к способу регенерации отработанного эмульсионного взрывчатого вещества, который включает следующие этапы: (1) от 95,5 до 99,5 % эмульсионного взрывчатого вещества по массе нагревают до разрушения эмульсии при температуре от 80 до 100 °С и перемешивают в течение 20–25 минут. (2) Добавляется от 0,1 до 3,3 % составной масляной фазы, которая эмульгируется в течение 20–30 минут. (3) Добавляется от 0,4 до 4,4 % пенообразователя для эмульгирования и перемешивается в течение 5–10 минут. Настоящее изобретение широко применяется для переработки отработанной эмульсии взрывчатых веществ для химической сенсибилизации.

В патенте [150] предложен способ восстановления отработанного эмульгированного взрывчатого вещества. В нем предлагается метод восстановления отработанного эмульгированного взрывчатого вещества путём его плавления и повторного эмульгирования. Поскольку при плавлении в плавильной ёмкости существует определённая потенциальная угроза безопасности, этот метод применим только к эмульгированному взрывчатому веществу с химической

сенсибилизацией и не подходит для восстановления отработанного порошкообразного эмульгированного взрывчатого вещества и матрицы.

В [151] предложен высокоэффективный и безопасный метод переработки эмульсионных отходов, не наносящий вреда окружающей среде. Процесс включает в себя подачу, растворение, фильтрацию, осаждение и разделение компонентов эмульсии, что позволяет повторно использовать нитрат аммония в качестве топлива для взрывчатых веществ. Преимущества изобретения заключаются в следующем: сначала отходы и растворитель на масляной основе подвергаются гибридному нагреву, в результате чего они полностью друг в друге. После фильтрации и очистки от примесей в эмульсии образуется эмульгирующий нитрат аммония, который отделяется от фильтрата, осаждается и возвращается в цикл. После центрифugирования растворителя, он полностью относится к отходам общего промышленного назначения или его можно использовать повторно в качестве растворитель.

Способ переработки эмульсии «вода-в-масле» по [152], включает разбавление водой и добавление масляной среды для получения смеси эмульсии воды в масле и использование этой смеси в качестве всей масляной фазы или её части при производстве новой эмульсии. Изобретение обеспечивает способ рециркуляции отработанной водонефтяной эмульсии, при этом отработанная эмульсия включает непрерывную органическую фазу масла и эмульгатора и прерывистую водную фазу, при этом процесс включает разбавление до предпочтительно 20% по массе указанной отработанной эмульсии путем добавления предпочтительно по меньшей мере 80% по массе масляной среды для образования смеси масла и отработанной эмульсии и использование указанной смеси масла и отработанной эмульсии в качестве всей или части масляной фазы при производстве новой водонефтяной эмульсии.

Наиболее полно к рассматриваемой теме подходит решение по способу и процессу рециклинга некондиции при производстве эмульсионных матриц по патенту [153] полученному компанией Orica Explosives Technology Pty Ltd, в котором описан процесс деэмульгирования эмульсии типа «вода в масле»,

включающий смешивание эмульсии с органической жидкостью, а затем с водосмешиваемым органическим веществом, которое предпочтительно является спиртом. Процесс деэмульгирования для разделения эмульсии «вода в масле» на водную и органическую фазы по предложенному изобретению включает следующие этапы: (а) разбавление указанной эмульсии «вода в масле» путем добавления масляной среды; (б) перемешивание или центрифугирование смеси, полученной на этапе (а), до тех пор, пока водная фаза не начнет отделяться от органической фазы; (с) добавление по меньшей мере одного смещающегося с водой органического вещества в смесь, полученную на этапе (б), чтобы водная и органическая фазы образовали отдельные слои; и (д) отделение водной фазы от органической.

В этом способе смещающееся с водой органическое вещество, добавляемое на этапе (с), может представлять собой спирт, например метанол, этанол, бутанол или изопропанол, или их смеси. Предпочтительно, чтобы количество добавляемых водорастворимых органических веществ составляло до 30 %, а наиболее предпочтительно – от 5 до 15 % от массы эмульсии. Добавление водорастворимых органических веществ способствует разделению фаз и облегчает растворение молекул эмульгатора в органической топливной фазе.

После разделения фаз топливную и водную фазы можно разделить физически любым удобным способом, например декантацией. Добавленное смещающееся с водой органическое вещество может оказаться в водной фазе, где оно может оставаться, если его присутствие допустимо для последующего включения в эмульсию «вода-в-масле». В качестве альтернативы вещество, растворимое в масле, может оказаться в органической фазе, если концентрация соли в водной фазе препятствует или снижает растворимость вещества в водной фазе. Однако добавленные водорастворимые органические вещества можно отделить от водной или органической фазы, например, выпариванием или дистилляцией, чтобы затем повторно использовать их при последующем деэмульгировании. Водную фазу также можно обработать, чтобы извлечь соль, путем выпаривания воды.

Эмульгаторы, обычно присутствующие в эмульсии «вода-в-масле», как

правило, попадают в органическую топливную фазу. После отделения топливной фазы от водной её можно повторно использовать для производства новой эмульсии «вода-в-масле».

Предложенный способ имеет следующие недостатки:

- разделение эмульсии на фазы происходит как минимум двумя различными действующими веществами, вводимыми на разных стадиях процесса, а именно добавление масляной среды (стадия а) и затем по меньшей мере одного смещающегося с водой органического вещества (стадия б);

- при перемешивании или центрифугировании эмульсии «вода в масле» являющейся основой ПЭВВ, получаемой как «расплав окислителя (обычно аммиачная селитра) в топливе», после добавления масляной среды, если водная фаза начнет отделяться от органической, то «окислитель» неминуемо начнет кристаллизоваться при температурах ниже температуры получения «расплава окислителя» и кристаллы будут как в водной так и в масляной фазе, то есть процесс по пункту (б) осуществим только при нагревании разделяемой смеси до температуры при которой был получен «расплав окислителя». Таким способом получить регенерат раствора окислителя, который можно будет дальше использовать при производстве ПЭВВ не представляется возможным;

- изобретением на этапе (с) предполагается добавление метанола, этанола, бутанола или изопропанола или их смеси в чистом не разбавленном водой виде. Аммиачная селитра растворима в воде, метаноле, этаноле [154]. Данные по растворимости в бутаноле или изопропаноле отсутствуют. Таким образом заявленное изобретение может быть только частично реализовано стадией (с) с применением метанола или этанола, когда они будут растворять образующиеся кристаллы аммиачной селитры на стадии (б) и только при условии достаточного количества их (в зависимости от концентрации «окислителя» в эмульсии) с учетом температуры ведения процесса деэмульгирования;

- после отделения водной фазы от органической (стадия д), полученных при деэмульгировании эмульсии с применением метанола или этанола, очистка регенераторов масляной фазы и раствора окислителя, с целью их последующего

использования при производстве новых ПЭВВ, от указанных спиртов будет достаточно проблематичной, трудоемкой и требующей дополнительных компонентов и/или оборудования. Если проводить, например выпаривание спирта из водной фазы, а это необходимо, так как невозможно будет получить новую эмульсии с применением не очищенного регенерата, то «окислитель» начнет кристаллизоваться при уменьшении количества спирта в растворе, так как исходное количество воды будет недостаточно;

- способ не предусматривает очистку органической фазы от масляной среды, добавляемой на этапе (а), и предлагает использовать масляно-поверхностно-активную смесь для производства новых эмульсионных взрывчатых веществ, что невозможно, так как масляная среда по изобретению и является одним из деэмульгаторов.

Таким образом заявленный способ является не осуществим в предложенном описании и получить регенераты раствора окислителя и топливной фазы исходного состава для производства новых ПЭВВ по нему невозможно.

1.6 Выводы по литературному обзору

Литературный обзор показал, что проблема утилизации и рециклика некондиционных эмульсионных продуктов ВВ весьма актуальна. Не смотря на большое количество имеющихся результатов научных исследований и изобретений в данной области не существует технологий позволяющих полностью получить исходные компоненты и вернуть их в технологический процесс для получения новых ЭВВ. Недостатками всех вышеописанных способов является сложность очистки разделенных фаз от растворенного или смешенного с ними деэмульгатора. Данные способы не технологичны при необходимости получения регенераторов для последующего их вторичного применения.

В последние годы наблюдаются практики повторного использования отработанных эмульсий, однако этот процесс сталкивается с рядом сложностей. Эмульсии, предназначенные для использования в производстве взрывчатых веществ, имеют строго определённый состав, который разрабатывается специально

для конкретного продукта. Эти составы, как правило, не являются взаимозаменяемыми, и их изменение для создания иных рецептур исключает возможности переработки. Более того, стабильность эмульсии не всегда может быть гарантирована, что добавляет дополнительные риски при попытках повторного использования.

С учетом этих сложностей, были предприняты шаги по восстановлению некоторых компонентов матрицы для дальнейшего использования в производстве новых эмульсий. Однако большинство изобретений в этой области требуют добавления химических агентов, таких как деэмульгаторы, которые, в свою очередь, разрушают саму эмульсию. Присутствие этих агентов делает как водную, так и органическую фазы непригодными для повторного использования в других эмульсиях, и их удаление бывает практически невозможным.

В представленном литературном обзоре были изложены теоретические принципы получения и разделения эмульсий типа «вода-в-масле», а также их физико-химические характеристики. Кроме того, были рассмотрены результаты патентных исследований, посвящённых изучению процесса разложения эмульсий. На основе проведенного анализа литературных источников можно сделать вывод, что исследования в области получения промышленных эмульсионных взрывчатых веществ из перерабатываемых отходов являются актуальным и перспективным направлением. Это обусловлено не только экологической безопасностью и экономической эффективностью таких технологий, но и возможностью снижения производственных отходов.

Однако для более широкого внедрения этих технологий в промышленность необходимо дальнейшее изучение и оптимизация процессов получения, разработка новых составов и методов рециклинга отходов. Также требуется проведение дополнительных исследований в области безопасности и эффективности использования таких взрывчатых веществ.

Глава 2. Методическая часть

2.1 Объекты исследования

Исследования проводились на образцах эмульсии «Березит®» марки СБ1, которая представляет собой эмульсию второго рода «вода-в-масле» и состоит из раствора солей азотной кислоты, эмульгатора и нефтепродуктов. Дисперсной фазой являются капли концентрированного раствора аммиачной селитры, а дисперсионной средой – топливная фаза, состоящая из индустриального масла И-20А, дизельного топлива, а также растворенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в виде эмульгатора «Березит®». В состав эмульсионной матрицы на стадии приготовления раствора аммиачной селитры добавляли уксусную кислоту, необходимую для получения в дальнейшем стабильной газогенерации. В качестве газогенерирующей добавки при получении ПЭВВ «Березит®» использовали раствор нитрита натрия. Полный состав эмульсии представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Компонентный состав эмульсии «Березит®» марки СБ1

Компоненты (наименование)		Содержание, масс. %
1.	Раствор окислителя	92,0
	Аммиачная селитра (ГОСТ 2-2013) [155]	75,5
	Вода техническая	16,5
2.	Топливная фаза	8,0
	Масло индустриальное И-20А (ГОСТ 20799-2022) [156]	3,0
	Дизельное топливо (ГОСТ 305-2013) [157]	3,0
	Эмульгатор «Березит®» (ТУ 2432-002-66506333-2013)	2,0
3.	Компоненты для газогенерации	
	30 масс. % раствор уксусной кислоты (ГОСТ 61-75 [158]) (сверх 100 % по отношению к эмульсионной матрице)	0,2
	10 масс. % раствор нитрита натрия (ГОСТ 4197-74 [159]) (сверх 100 % по отношению к подкисленной эмульсионной матрице)	1,3

Некондиционную эмульсионную матрицу «Березит®» для переработки и выделения регенераторов раствора окислителя и масляной фазы получали с действующих объектов. Внешний вид объектов исследования представлен на рисунке 3.

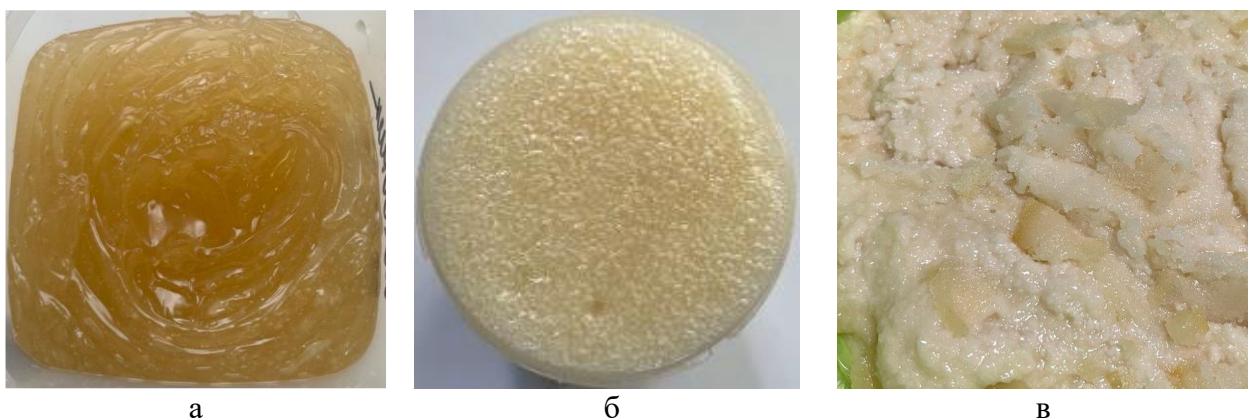


Рисунок 3 – Внешний вид объектов исследования:

- а) эмульсионная матрица; б) газифицированная эмульсия (ПЭВВ);
в) некондиционная закристаллизовавшаяся эмульсия

2.2 Получение эмульсионной матрицы

Способ получения эмульсионной матрицы состоит из предварительной подготовки основных ее компонентов (эмulsionных фаз), а именно топливного раствора (ТР) и горячего раствора окислителя (ГРО) (водного раствора аммиачной селитры), и последующего эмульгирования с образованием обратной эмульсии «вода-в-масле».

2.2.1 Оборудование и средства измерения

В работе применялись следующее оборудование и средства измерения.

В таблице 3 представлено оборудование, используемое при получении эмульсионных матриц.

Таблица 3 – Используемое оборудование

№ п/п	Оборудование	Технические характеристики, стандарты
1	Аналитические весы	Модель OHAUS PRSeries. Дискретность 0,1 мг; наибольший предел взвешивания 220 г.
2	Лабораторные весы	Модель АСОМ JW-1. Точность измерения 0,01 г.
3	Платформенные весы	Модель Sartorius 6101. Точность измерения 0,1 г.
4	Лабораторный стеклянный термометр	Температурный диапазон от 0 до 150°C; точность измерений 1°C

Окончание таблицы 3

№ п/п	Оборудование	Технические характеристики, стандарты
5	Электронагревательная плита	Модель Нововятка Искорка 4010. Нагревательный элемент закрытого типа.
6	Водяная баня	Модель Grant. Специальных требований не предъявляется.
7	Планетарный миксер	Модель Viatto HLB-7 белый. Объем стакана 7 л; максимальная нагрузка – 1,5 кг; мощность 800 Вт; 6 скоростных режимов, скорость вращения 1000 об/мин.
8	Роторный испаритель	Модель Rotary evaporator
9	Часы с таймером	-
10	Промывалка	
11	Металлическая коррозионностойкая кружка емкостью 1,0 л	-
12	Чашка Петри термостойкая	
13	Резиновая груша	
14	Стеклянная градуированная пипетка	
15	Стеклянная воронка	
16	Стеклянная делительная воронка	
17	Стеклянный ртутный термометр	Шкала измерения до 100 °C и выше

2.2.2 Топливный раствор

Подготовка топливного раствора заключается в растворении эмульгатора в индустриальном масле и дизельном топливе. Для чего в термостойкий стеклянный стакан (объемом не менее 200 мл) заливают дизельное топливо, индустриальное масло и эмульгатор (в соответствии с рецептурным составом). Взвешивание компонентов производят на технических весах с точностью до 0,1 г. После этого, периодически перемешивая, смесь нефтепродуктов с эмульгатором нагревают на электрической плитке до ~ 70 °C.

После приготовления ТР проводится визуальная оценка равномерности перемешивания нефтепродуктов, а также замеряется плотность ТР при

температуре 20 °С с помощью ареометра АОН-1.

2.2.3 Горячий раствор окислителя

ГРО представляет собой концентрированный раствор аммиачной селитры, который при 80–85 °С находится в состоянии близкому к насыщенному. Его приготовление производится в термостойком стеклянном стакане (объемом ~ 2 л) добавлением к расчетному количеству воды, необходимого количества газогенерирующей добавок (уксусная кислота) и аммиачной селитры. В случае хранения селитры в условиях повышенной влажности её необходимо предварительно высушить в сушильном шкафу при 60 °С в течение нескольких часов.

По качеству воды, используемой для приготовления раствора, она может быть технической (водопроводной) при ее слабой минерализации ($\text{pH} = 6,5 – 7,5$). Если содержание солей в технической воде высокое, предпочтительно для приготовления раствора окислителя использовать дистиллированную воду.

Для полного растворения селитры в воде стакан нагревают на электронагревательной плитке. Температура раствора в процессе разогрева должна контролироваться термометром и не должна превышать 85 °С. Перегрев раствора окислителя крайне нежелателен, тем более нельзя допускать его кипения, т. к. при этом часть селитры может разлагаться с потерей аммиака, что приведет к снижению содержания аммиачной селитры в растворе и изменению его кислотности. Напротив, во избежание остывания раствора окислителя во время подготовительных действий кружку с раствором рекомендуется обернуть теплоизолирующим полотном.

В процессе приготовления ГРО осуществляется проверка качества приготовленного раствора окислителя по следующим показателям:

- внешний вид;
- плотность ГРО при температуре раствора 80 °С;
- водородный показатель ГРО (pH раствора);
- температура точки кристаллизации ГРО.

Внешний вид определяется визуально. Температура ГРО не должна превышать 85 °С. При визуальном осмотре раствор должен быть прозрачным, что свидетельствует о полном растворении окислителя в воде.

После полного растворения селитры, полученный раствор взвешивают и с целью сохранения компонентного состава ГРО с помощью пипетки или шприца компенсируют часть воды, испарившейся во время нагрева раствора.

Плотность ГРО определяют с помощью ареометра АОН-1 с диапазоном измерения от 1,35 до 1,38 г/см³.

Водородный показатель ГРО определяют с помощью рН-метра.

Температуру точки кристаллизации определяют следующим образом:

В чистый, сухой стеклянный лабораторный стакан объемом от 100 до 200 мл наливают 2/3 от объема стакана, раствор окислителя температурой не менее 80 °С.

В стакан с раствором помещается термометр и с его помощью осуществляется равномерное перемешивание раствора, с образованием водоворота раствора. В процессе перемешивания раствора будет происходить его охлаждение. От количества раствора в стакане будет зависеть скорость охлаждения раствора и точность определения точки кристаллизации. Точкой кристаллизации ГРО является температура раствора, при которой в растворе начнут образовываться кристаллы окислителя. При стандартном компонентном составе ГРО, точкой кристаллизации ГРО является температура от 66 до 68 °С.

2.2.4 Эмульгирование

Для эмульгирования топливный раствор разогретый до 70 °С заливают в чашу планетарного миксера, при интенсивном перемешивании масла венчиком миксера в начальный момент смешения компонентов (для этого на миксере необходимо установить самую высокую скорость («5») вращения перемешивающего венчика) и в течение не более 20 сек необходимо начать добавлять к масляной фазе равномерно струей ГРО, с температурой 85 – 87 °С. Необходимое время для заливания всей порции раствора окислителя должно составлять ~ 80-90 с.

Первоначально образовавшаяся эмульсия должна перемешиваться на максимальных оборотах миксера в течение 3 минут.

Общее время эмульгирования от момента добавления ГРО в ТР до выключения миксера должно составлять 4,5 – 5 минут.

По окончанию эмульгирования, во избежание попадания кристаллов селитры в готовую эмульсию, с крышки миксера, образованных в начале процесса эмульгирования, осторожно поднимается крышка с рабочей частью миксера и венчиком. Извлекается чаша с полученной эмульсией. Крышка от остатков эмульсии протирается бумажными салфетками, венчик отсоединяют от миксера, освобождают от остатков эмульсии и протирают насухо.

2.3 Определение показателей качества эмульсии

Для проверки качества эмульсии использовалось оборудование, представленное в таблице 4.

Таблица 4 – Оборудование для проверки качества образца

№ п/п	Оборудование	Технические характеристики, стандарты
1	Цифровой измеритель емкости с датчиком по электропроводности	Модель VICI VC 6013. ГОСТ 32411-2013 [160] приложение А. Диапазон измерений до 20 мФ.
2	Вискозиметр	Модель IKA ROTOVISC me-vi. Точность вязкости $\pm 1\%$ от конечного значения в диапазоне измерений. Отображает текущее значение вязкости (сП или мПа·с)
3	Лабораторные весы	Модель АСОМ JW-1. Точность измерения 0,01 г.
4	Сушильный шкаф	Модель BINDER G mbh. Диапазон измерений до 300 °C
5	Морозильная камера	Модель МНТ-45С. Регулируемый диапазон температур от +10 до -45 °C
6	Стеклянный ртутный термометр	Шкала измерения до 100 °C и выше

Окончание таблицы 4

№ п/п	Оборудование	Технические характеристики, стандарты
7	Металлический коррозионностойкий мерный стакан емкостью 0,3 – 0,4 л	-
8	Шпатель	-
9	Ложка из нержавеющей стали	-
10	Часы с таймером	-
11	Пластиковый контейнер с круглым дном	-

2.3.1. Определение плотности эмульсии

Плотность измеряют согласно ГОСТ 32411-2013 [160]. Пустой металлический стакан объемом $V=150$ мл и массой $m=110$ г. наполняют эмульсией из емкости после эмульгирования небольшими порциями с периодическим постукиванием дном стакана о поверхность стола так, чтобы эмульсия равномерно заняла весь объем стакана. Выступающую часть эмульсии удаляют шпателем с выравниванием поверхности по срезу стакана и взвешивают, записывая результат взвешивания в граммах до второго десятичного знака.

При проведении анализа температура эмульсии должна быть от 65 °С до 70 °С, время от момента заполнения стакана до взвешивания не должно превышать более 5 минут.

Плотность эмульсии ρ , г/см³, вычисляют по формуле (1):

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{V} \quad (1)$$

где ρ – масса стакана с эмульсией, г; m_1 – масса пустого стакана, г; m_2 – вместимость стакана, см.

Проводят два параллельных определения, по результатам которых вычисляют среднее арифметическое значение, округляемое до сотой доли грамма на кубический сантиметр. Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать предела повторяемости (сходимости), равного 0,03 г/см³ при доверительной вероятности 0,95.

2.3.2 Определение электроемкости эмульсии

Электроемкость измеряют согласно ГОСТ 32411-2013 [160]. Метод основан на измерении электрической емкости в объеме пробы эмульсии, отобранной для анализа. Измерение проводят с использованием LCR-метра работающим в диапазоне от 10 до 1000 пФ с датчиком соответствующим рисунку 4.

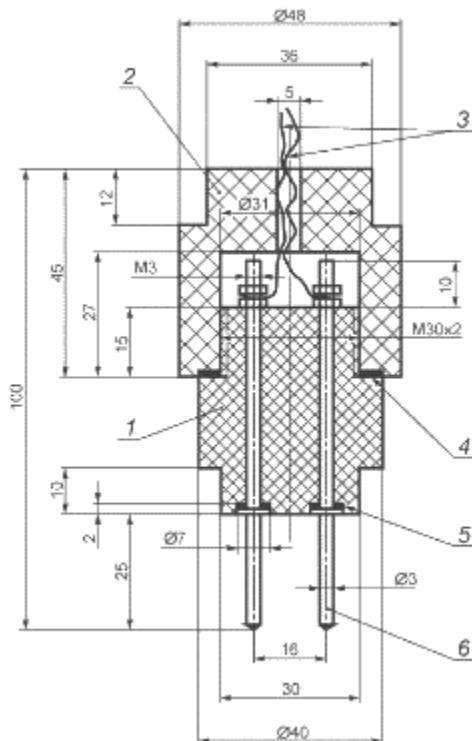


Рисунок 4 – Датчик измерителя электрической емкости:

1 – корпус фторопластовый; 2 – крышка фторопластовая; 3 – провода в экранирующей оплётке, заземленные; 4,5 – прокладка из маслостойчивой резины; 6 – электроды

От пробы, предназначеннной для проведения анализа, отбирают от 200 до 300 г горячей эмульсии и помещают в стакан. Эмульсию в стакане слегка уплотняют легким постукиванием дном стакана о поверхность стола.

Измеритель включают в сеть и приступают к измерениям, опуская электроды датчика в измеряемую эмульсию не глубже чем на половину нижнего утолщения датчика. В стакан с эмульсией опускают датчик измерителя емкости таким образом, чтобы электроды датчика были погружены в эмульсию на всю длину до основания датчика, но не касались дна и стенок стакана, и записывают показания цифрового табло или шкалы прибора.

Измерение проводят не менее трех раз, при различных положениях датчика измерителя емкости в объеме эмульсии.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение всех измерений. Результат анализа округляют до целого числа.

2.3.3 Определение вязкости эмульсии

Вязкость эмульсионной матрицы имеет непосредственное отношение к дисперсности эмульсионной системы, так как характеризует размер частиц (глобул), численно преобладающих в дисперсной фазе эмульсии. На размер глобул и связанную с ним вязкость эмульсии оказывают влияние тип эмульгатора и нефтепродуктов, входящих в состав масляной фазы.

Кроме этого, вязкость зависит от температуры эмульсии. При охлаждении эмульсионной матрицы ее вязкость способна увеличиваться в 2 – 3 раза.

Для измерения вязкости эмульсионной матрицы используют вискозиметр Брукфильда DV2T. Если вязкость эмульсии не превышает 45 000 сПз в вискозиметр устанавливают шпиндель №6, если вязкость эмульсии от 45 000 до 200 000 сПз – устанавливают шпиндель № 7 из набора RV-шпинделей для вязкотекучих веществ. Скорость вращения шпинделя в обоих случаях устанавливается 20 об/мин.

Измерение вязкости проводят не позднее 10 – 15 минут после получения эмульсионной матрицы, при этом ее температура должна составлять 65–70 °C.

Для измерения шпиндель вискозиметра вертикально погружают, дважды опуская его в эмульсию, для исключения образования воздушной прослойки между поверхностью шпинделя и эмульсией. Глубина погружения устанавливается по отметке на шпинделе. Опускают шпиндель в образец и присоединяют его соединительной гайкой. Так же, во время измерения вязкости необходимо исключить влияние пристеночного трения эмульсии о стенку емкости, для чего при отборе пробы следует использовать достаточно широкий лабораторный стакан объемом не менее 500 мл и диаметром не менее 80 мм.

Во время измерения записывают показания вискозиметра дважды: первый раз – сразу после запуска вращения шпинделя (2 – 3 оборота шпинделя, 5-10 с после запуска), второй раз – через 3 минуты после начала вращения.

По окончанию измерений шпиндель извлекают из эмульсии и тактильно проверяют наличие на его поверхности кристаллов аммиачной селитры.

В случае устойчивой эмульсии наиболее близкими к истинному значению являются показания прибора в первом измерении, стабилизирующиеся на 2 – 3 оборот шпинделя.

Значительная разница показаний вязкости между замерами (Δv) и появление кристаллов на поверхности шпинделя свидетельствует о низкой стабильности эмульсии, «истирающейся» под воздействием вращающегося шпинделя. В этом случае ни одно из измерений вязкости не отражает истинного значения вязкости, а носит лишь ориентировочный характер.

2.3.4 Измерение размера капель эмульсии

Измерение размера капли эмульсии с помощью иммерсионной микроскопии при 1000 кратном увеличении (при наличии окуляров допускается увеличение до 2000-крат). Из отобранной пробы эмульсии отбирается капелька эмульсии и помещается на предметное стекло, сверху кладется покровное стекло и прижимается пальцами, для равномерного распределения на предметном стекле. На покровное стекло капается капля иммерсионного масла для работы с объективом x100.

Предметное стекло с эмульсией укладывается на предметный столик микроскопа. С помощью цифрового окуляра изучается пробы с целью замера размера глобул эмульсии и количество выпадения кристаллов в пробе.

2.3.5 Темперирование эмульсии

Циклическое темперирование позволяет определить стабильность эмульсии.

От свежеприготовленной пробы эмульсии отбирают от 200 до 300 г горячей эмульсии и помещают в прозрачную пластиковую емкость. Эмульсию в стакане

слегка уплотняют легким постукиванием дном стакана о поверхность стола. Образец эмульсии помещается в термошкаф предварительно нагретый до 60 °С. Образец эмульсии хранится при данной температуре в течение 24 часов. После выдержки в термошкафу 24 часа образец извлекается и помещается на 24 часа в морозильную камеру с температурой – 24 °С. В морозильной камере он также выдерживается 24 часа. После каждого цикла осуществляется визуальный осмотр образца на наличие образования кристаллов АС в эмульсии и на поверхности, наличие признаков расслоения эмульсии, а также проводится замер электроемкости данного образца. Фиксируют количество цикло, визуальные наблюдения и данные замера электроемкости. Также допускается отбор пробы эмульсии с целью изучения образца под микроскопом. Циклическое темперирование повторяют до выявления признаков деструкции образца эмульсии.

2.3.6 Нормирование значений показателей качества, характеризующих стабильность эмульсии

На основании опыта исследования свойств эмульсионной матрицы «Березит», установлено, что граничные условия образования устойчивой эмульсии (пороговые условия) находятся при следующих значениях показателей ее качества (таблица 5).

Таблица 5 – Показатели качества стабильной эмульсионной матрицы

Показатель	Допустимые значения
Плотность (ρ), г/см ³	1,30 – 1,32
Вязкость (η), сП	20 000 – 45 000*
Допустимая разница между замерами вязкости ($\Delta\eta$), сП	не более 3 000
Электроемкость (C), пФ	не более 220
Максимальный размер частиц дисперсной фазы, мкм	15

*Вязкость эмульсии указана при температуре эмульсии от 20 до 80 °С.

Для более точного определения границы перехода между образованием нестабильной и стабильной эмульсионной матрицы в рамках данной методики предлагается различать несколько признаков и степеней ее неустойчивости (таблица 6).

Таблица 6 – Степени устойчивости эмульсионной матрицы

Степень неустойчивости	Проявляющиеся признаки	Условное обозначение
Очень сильная	Разрушение эмульсии на миксере	разрушение миксером (РМ)
Сильная	Кристаллизация эмульсии на миксере	кристаллизация (К)
Умеренная	Появление кристаллов при истирании эмульсии между пальцами	тактильная кристаллизация (ТК)
Слабая	Появление кристаллов на вращающемся шпинделе вискозиметра Брукфильда при одновременно сильной разнице между замерами вязкости ($\Delta\nu$)	шпиндельная кристаллизация (ШК)
Очень слабая	Истирание эмульсии между пальцами оставляет «белый след»	белый след (БС)

2.4 Определение водоустойчивости

Водоустойчивость эмульсий характеризуется массой аммиачной селитры, перешедшей в раствор с единицы площади контакта эмульсии с водой. Водоустойчивость определяли согласно ГОСТ 32411-2013 [160] с использованием для количественного анализа ВЖХ.

Для проведения исследований внутренний диаметр стакана, в котором проводят анализ, замеряют в двух диаметрально противоположных точках, записывая результат измерения до десятой доли сантиметра.

Навеску свежеприготовленной эмульсии массой от 100 до 150 г помещают в стакан таким образом, чтобы эмульсия заполнила все сечение стакана и имела ровную поверхность без воздушных включений. Затем осторожно по стенкам стакана приливают 150 см³ дистиллированной воды, имеющей температуру (20 ± 5) °С, и выдерживают при этой температуре в течение 4 или 24 ч.

Раствор, образовавшийся при выдержке эмульсии под слоем воды в течение 4 или 24 ч, сливают в мерную колбу вместимостью 250 или 500 см³, содержимое которой доводят до отметки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученные образцы анализируют методом ВЭЖХ-А на определение содержания анионов. Хроматограмма должна показать пик иона NO_3^- и его количество в мг/л. Это значение пересчитывается с учетом разбавления для получения реального показателя.

2.5 Исследование детонации

Исследование детонации ПЭВВ проводилось электромагнитным методом. Сущность метода заключается в измерении ЭДС, генерируемой проводником, движущемся в постоянном магнитном поле. Принципиальная схема представлена на рисунке 5.

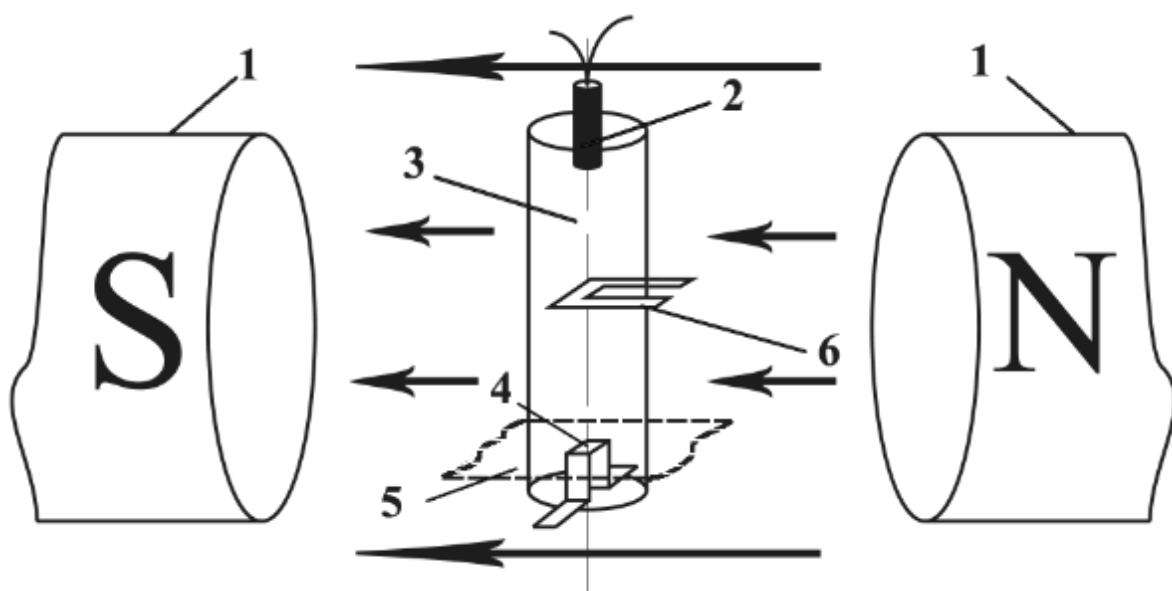


Рисунок 5 – Принципиальная схема измерения электромагнитным методом:

- 1 – полюса магнита; 2 – инициатор; 3 – заряд; 4 – «П»-образный датчик;
- 5 – рабочая плоскость «П»-образного датчика;
- 6 – дополнительный датчик для измерения скорости детонации (опционально)

Горизонтальная площадка «П»-образного датчика используется в качестве движущегося проводника, вовлекаемая в движение совместно с продуктами взрывного превращения.

Основными сложностями является создание такой измерительной части, в которой обеспечивается химическая стабильность исследуемых ПЭВВ и целостность проводника как до испытаний, так и при воздействии характерных для взрывных процессов экстремальных давлений и температур, что отчасти было решено модифицированием методики [161] в которой электромагнитный датчик устанавливался на границе взрывчатый состав парфин, с последующей коррекцией результатов, связанных с выносом датчика из взрывчатого состава. Схема заряда представлена на рисунке 6.



Рисунок 6 – Схема подготовленного заряда для определения параметров детонационных волн электромагнитным методом

Разница во времени между сигналами от «рвущегося» и «П»-образного датчика позволяет рассчитать скорость детонации на конечном участке заряда L, а длина заряда H проектируется с учетом стабилизации детонационного процесса внутри заряда исследуемого состава.

Подготовленный заряд с датчиками переносился в бронекамеру, устанавливался между полюсами электромагнита строго вертикально с расположением центральной оси заряда непосредственно над датчиком. Датчики соединялись спайкой с коаксиальным кабелем, подключаемым к осциллографу.

Постоянное однородное магнитное поле создавалось электромагнитом во взрывозащищенном исполнении с питанием постоянным током от генератора ПН-175. Достигаемая величина магнитной индукции при токе в 24 А составляла 0,21 Тл, обеспечивая эффективное вертикальное разрешение осцилограмм. Инициирование осуществлялось взрывотехнической сборкой, идентичной по производительности инициирующему заряду капсюля-детонатора КД №8. Генерация и проведение к испытываемому составу плоской ударной волны достигалась за счет использования специально подготовленного промежуточного детонатора.

Генерируемая проводящим «П»-образным датчиком ЭДС фиксируется цифровым осциллографом. Получаемые значения ЭДС прямо пропорциональны скорости движения рабочей плоскости «П»-образного датчика с учетом магнитной индукции и длины рабочей плоскости.

В работе использован цифровой осциллограф Rigol DS-4024 (чувствительность от 1 мВ, временная развертка от 2 нс) [162].

2.6 Чувствительно к удару

Чувствительность к удару эмульсионных матриц и ПЭВВ проводили с использованием упрощенных методов испытаний, к которым относится ГОСТ 4545-88 «Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару» [163]. В рамках этого стандарта определяются показатели частоты взрывов и нижнего предела чувствительности к удару.

Для проведения испытаний использовался копер Козлова (К-44-II), представленный на рисунке 7. Масса груза во всех экспериментах была фиксированной и составляла 10 кг.

Испытание твердых ВВ на чувствительность к удару проводили в двух приборах: 1 и 2, называемых приборами с затрудненным и свободным истечением вещества соответственно. Диаметр роликов, используемых для испытаний, составлял 10 мм. Нами была использована модифицированная версия прибора 2, где вместо стальной муфты с зазором использовалась калька, не препятствующая

свободному истечению вещества при ударе. Схемы приборов приведены на рисунок 8.

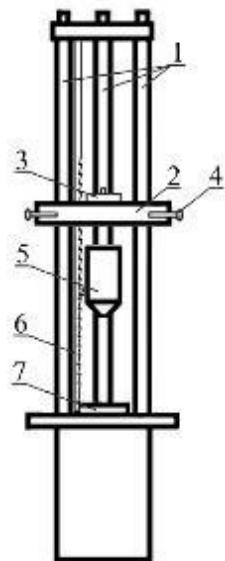


Рисунок 7 – Схема вертикального копра К-44-II

1 – направляющие; 2 – устройство для зацепления и сбрасывания груза;
3 – спусковой механизм; 4 – фиксирующий болт; 5 – груз;
6 – зубчатая рейка для зацепления груза при отскоке; 7 – наковальня

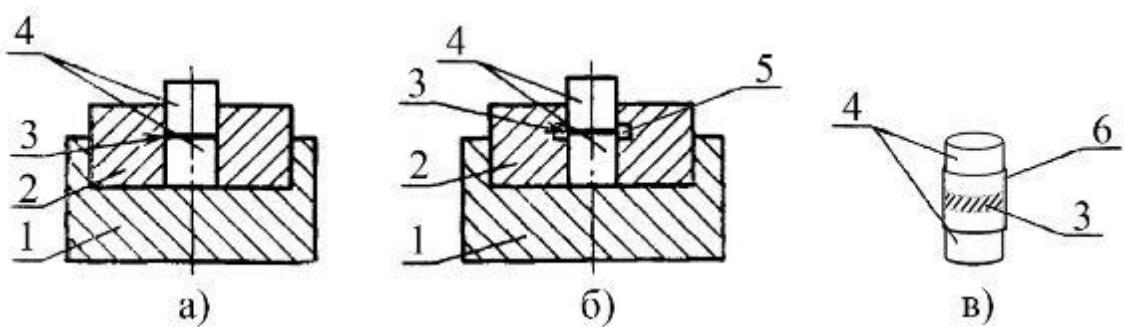


Рисунок 8 – а) прибор 1, б) прибор 2, в) модифицированный прибор 2:

1 – поддон; 2 – муфта; 3 – навеска ВВ; 4 – ролик;
5 – кольцевая канавка; 6 – муфта из кальки

При определении частоты взрывов использовался прибор 1, масса навески 50 мг и высота сброса груза – 250 мм. Производилось 25 ударов и фиксировалось наличие или отсутствие признаков взрыва (наличие звукового эффекта, пламени или следов ожога на роликах или муфте прибора, запах) после чего рассчитывалось значение частоты взрывов. Ролики и муфты подбирались таким образом, чтобы зазор между ними был минимальным и ролики с усилием входили в отверстие

муфты. Это делалось с целью обеспечения наибольшего затруднения при истечении вещества из-под роликов.

Для определения нижнего предела чувствительности к удару использовался модифицированный прибор 2, масса навески 100 мг и подбиралась максимальная высота сбрасывания груза, при которой из 25 испытаний не происходило ни одного взрыва. Предварительное подпрессовывание эмульсии не проводилось, так как она склонна к вытеканию при приложении незначительного давления. Также не прессовалась и некондиционная эмульсия, представляющая собой закристаллизовавшуюся желтоватую массу с содержанием в ней масляной фазы более 3 масс. %.

Для создания более экстремальных условий также были проведены исследования чувствительности к удару в условиях, отличающихся от стандартных: вдвое увеличивалась высота сброса груза при испытаниях на частоту взрывов и определялся нижний предел чувствительности к удару в условиях затрудненного истечения вещества в приборе 1.

Под лабораторными методами испытаний понимаются специальные испытания с возможностью регистрации быстропротекающих процессов осциллографом, а именно регистрацией приложенного ударного давления тензометрическим датчиком и фиксацией вспышки света фотодиодом при взрыве. Такая инструментальная база применяется в рамках метода критических давлений, который был разработан в начале 1960-х годов группой сотрудников ИХФ РАН под руководством Л.Г. Болховитинова, Г.Т. Афанасьева и В.К. Боболева [164]. Кроме того, аналогичный подход использовался А.В. Дубовиком при исследовании чувствительности к удару вязкотекучих взрывчатых систем [165]. Схема подключения, а также фотография снаряженного прибора, установленного соосно ролику тензодатчика представлена на рисунок 9.

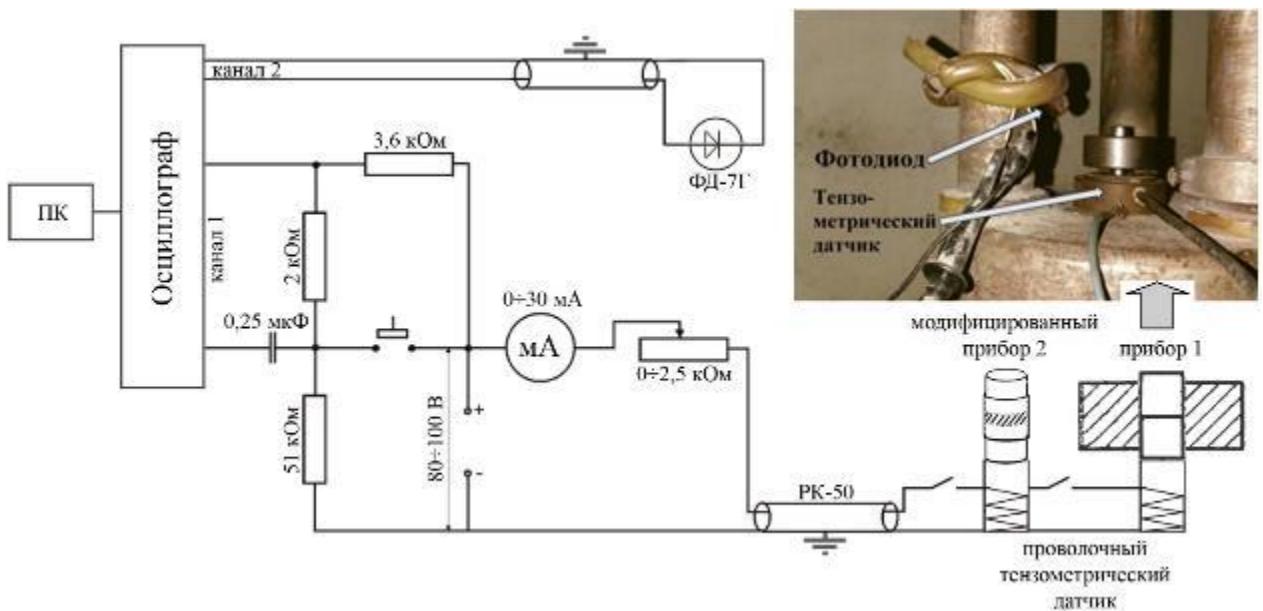


Рисунок 9 – Схема подключения тензометрического датчика и фотодиода к осциллографу; фотография снаряженного прибора с затрудненным истечением вещества, установленного соосно с роликом тензометрического датчика

Для изготовления тензодатчика использовался шарикоподшипниковый ролик диаметром 10 мм и константановая проволока НЭК-0,03 длиной порядка 120 мм и диаметром сечения 0,03 мм. Сложенную вдвое проволоку вначале приклеивали к верхней части боковой поверхности ролика, после чего делали около 15-30 равноудаленных витков для получения датчика сопротивлением 500 – 1500 Ом. Затем концы проволоки припаивали к эbonитовой заготовке, соединённой с осциллографом, и производили серию холостых ударов для калибровки датчика.

На рисунке 10 представлено изображение тензометрического датчика в эbonитовой заготовке, а также типичная осциллограмма холостого удара, произведенного с высоты 0,5 м. На осциллограмме нижний сигнал (1) характеризует изменение напряжения на тензометрическом датчике пропорционально приложенному давлению, а верхний сигнал (2) – сигнал фотодиода. В результате обработки осциллограммы было получено значение калибровочного коэффициента (K_p), характеризующего чувствительность тензодатчика.

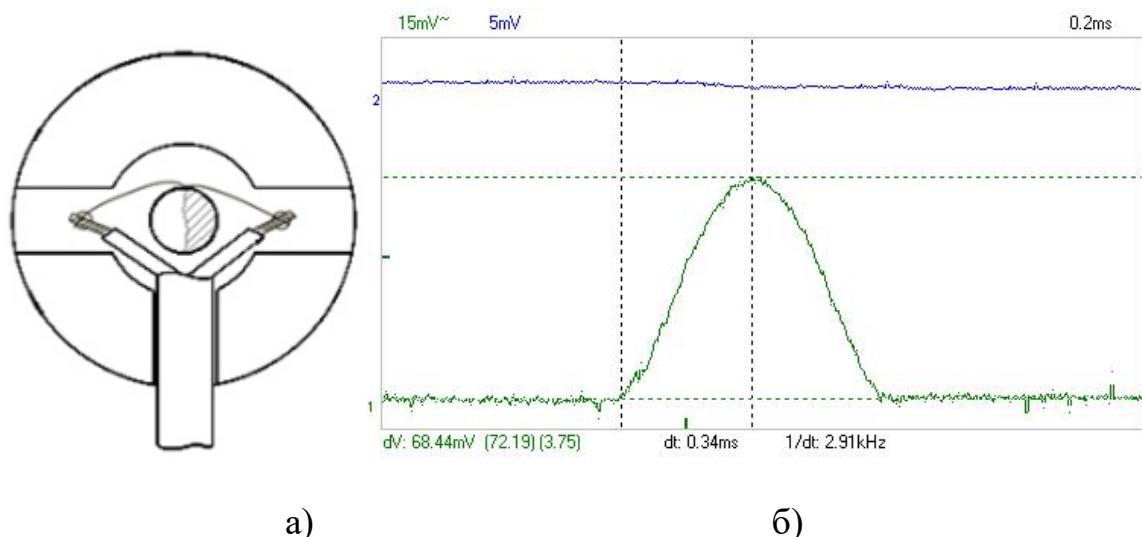


Рисунок 10 – а) тензометрический датчик, припаянный к эбонитовой заготовке; б) осциллограмма холостого удара: $H = 0,5$ м, $P_{max} = 2,018$ ГПа, $K_p = 0,02967$ ГПа/мВ

При проведении испытаний использовалось два вида снаряженных роликовых прибора: со свободным истечением вещества и с затрудненным истечением. Снаряженная роликовая сборка вместе с тензодатчиком давления на третьем ролике, соосном с двумя другими, устанавливалась в основание копра, как видно на схеме рисунка 9. Германиевый фотодиод ФД-7Г с областью спектральной чувствительности 0,3-1,8 мкм располагался рядом для фиксации вспышки при взрыве. Чтобы стальная муфта не препятствовала регистрации вспышки в сборке с затрудненным истечением вещества фотодиод направляли на зазор между роликами и муфтой. Для увеличения чувствительности фотодиода также производилось отключение общего освещения в лаборатории в момент удара. Тензометрический датчик и фотодиод подключались к двухканальному осциллографу PCS 500 с полосой пропускания 50 МГц для одновременной регистрации момента возникновения взрыва [166].

Глава 3. Разработка способа разрушения эмульсионных матриц, разделению и извлечению регенераторов

В главе приведены результаты экспериментальных исследований по разработке химического способа разрушения эмульсионной матрицы ПЭВВ, разделению и извлечению регенераторов, анализу их состава и оценки пригодности для вторичного использования. Создана лабораторная установка извлечения регенераторов из некондиционной эмульсионной матрицы.

3.1 Способ разрушения эмульсионных матриц

Первоначально исследовались два способа разрушения кондиционной эмульсии и выделения из неё регенераторов исходных компонентов.

3.1.1 Физико-химический метод контролируемого разрушения эмульсии

Физико-химический способ контролируемого разрушения эмульсии представляет собой термоциклирование эмульсии. Оно позволяет ускорить процесс старения эмульсии и разрушения дисперсной системы.

Термоциклирование производилось по следующей схеме: от свежеприготовленной пробы эмульсии отбирали 300 г горячей эмульсии и помещали в прозрачный пластиковый контейнер. Эмульсию в контейнере слегка уплотняли легким постукиванием дном контейнера о поверхность стола. Образец эмульсии помещали в термошкаф предварительно нагретый до 60 °С. Образец эмульсии выдерживался при данной температуре в течение 24 ч. После 24 часовой выдержки в термошкафу образец извлекался и помещался на 24 ч в морозильную камеру с температурой –40 °С. В морозильной камере он также выдерживался 24 ч. После каждого цикла осуществлялся визуальный осмотр образца на наличие образования кристаллов АС в эмульсии и на поверхности, наличие признаков расслоения эмульсии, а также проводился замер электроемкости данного образца. Также допускался отбор пробы эмульсии с целью изучения образца под микроскопом. Термоциклирование повторяли до полной деструкции образца эмульсии.

В результате физико-химический метод был признан неэффективным, в частности, термоциклирования в промышленных условиях.

Данный вывод был сделан из-за длительности разрушения эмульсии (более 7 полных циклов нагрева и охлаждения, что соответствует 14 суткам) и необходимости разрушения большого количества эмульсии за раз, для чего на рынке не предусмотрено необходимого оборудования.

3.1.2 Химический метод контролируемого разрушения эмульсии

Химическое разрушение проводилось смешением с подогревом до 50 °C эмульсионной матрицы с раствором вещества деэмульгатора в необходимой пропорции и дальнейшем перемешивании до разрушения эмульсионной матрицы.

В работе было исследовано 4 самых доступных ПАВ различного типа являющихся потенциальными деэмульгаторами. Также была исследована деэмульгирующая способность изопропилового спирта (ИПС), так как известно, что спирты обладают высокой поверхностной активностью и вытесняют молекулы стабилизатора с поверхности раздела фаз, но не способны к образованию механически устойчивых слоев:

- ПАВ «Катамин АБ» (ТУ 9392-113-68194079-2016) – Алкилдиметилбензиламмонийхлорид (50 масс. %). «Катамин АБ» относится к катионным ПАВ и представляет собой четвертичную аммониевую соль – смесь алкилдиметилбензиламмоний хлоридов. В концентрированном виде имеет вид вязкой жидкости со слабым специфическим запахом моющего средства, с неограниченной растворимостью в воде.

- ПАВ ОС-20(А) (ГОСТ 10730-82 [167]) – полиэтиленгликоловые эфиры синтетических первичных высших жирных спиртов фракции С16-С18. Внешне представляет собой воскообразные чешуйки от белого до желтого цвета. ПАВ относится к классу неионогенных ПАВ.

- ПАВ ОП-10 (ГОСТ 8433-81 [168]) (80 масс.%) – представляет собой продукт обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена. Маслоподобная прозрачная жидкость, обладают слабощелочной или слабокислой

реакцией, хорошо растворима в воде. Является неионогенным поверхностно-активным веществом.

- ПАВ натрий лаурилсульфат (НЛС) (импорт) – натриевая соль лаурилсерной кислоты, анионоактивное поверхностно-активное вещество. Представляет собой белый порошок.
- Изопропиловый спирт (ИПС) (ГОСТ 9805-84 [169]) – диметилкарбинол. Органическое соединение, простейший вторичный одноатомный спирт алифатического ряда. Прозрачная, бесцветная жидкость с резким характерным запахом. Хорошо растворяет многие эфирные масла, алкалоиды, некоторые синтетические смолы и другие химические соединения.

Предварительно происходила подготовка деэмульгатора. В случае если деэмульгатор представляет собой жидкость, то проводили ее разбавление до необходимой массовой концентрации дистиллированной водой. Для этого в стеклянную тару объёмом не менее 0,5 л вносили необходимое количество жидкого деэмульгатора и разбавляли до нужной концентрации. Степень разбавления контролировалась электронными весами с точностью не менее 0,01 г.

В случае использования порошкового деэмульгатора его предварительно растворяли в дистиллированной воде используя стеклянную тару и весы с точностью не менее 0,01 г. Из полученного концентраты делали раствор необходимой массовой концентрации по аналогии с описанным выше способом.

После подготовки деэмульгатора изготавливали образец «эмulsionя + деэмульгатор». Эмульсионную матрицу помещали в пластиковый контейнер объёмом не менее 100 мл и добавляли необходимое количество раствора деэмульгатора. Производилась фиксация внешнего вида содержимого контейнера. Далее содержимое контейнера перемешивалось с помощью магнитной мешалки при подогреве до 50 °С в течение 30 минут. После окончания перемешивания производилась дополнительная фиксация внешнего вида содержимого контейнера и был сделан предварительный вывод о применимости использованного деэмульгатора. Далее образец убирался на хранение на 7 дней, в течение которых

ежедневно производился осмотр образца. После 7 дней был сделан вывод о применимости данного деэмульгатора.

В таблице 7 представлен состав изготовленных образцов «эмulsion + деэмульгатор».

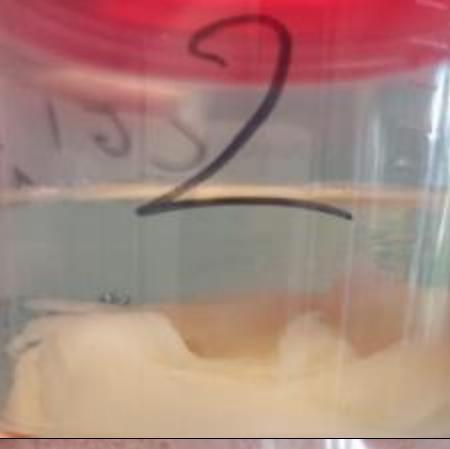
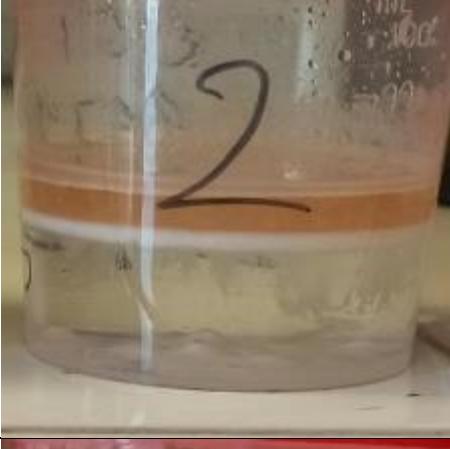
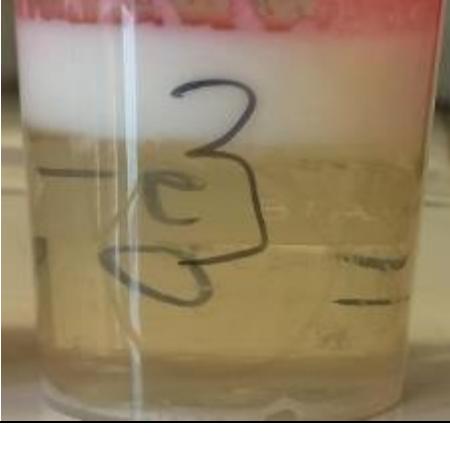
Таблица 7 – Состав образцов «эмulsion + деэмульгатор»

Номер образца	Наименование деэмульгатора – концентрация, масс. %	Массовое соотношение количества эмульсии к деэмульгатору
1	Катамин АБ – 20,5	1
2	Катамин АБ – 20,5	0,5
3	ОС-20(А) – 8,3	1
4	ОС-20(А) – 8,3	0,5
5	Катамин АБ – 20,5 + ОС-20(А) – 8,3	0,5
6	Катамин АБ – 20,5 + ОС-20(А) – 8,3	1
7	ИПС – 5	1
8	ИПС – 30	1
9	ИПС – 40	1
10	ИПС – 50	0,5
11	ИПС – 25	1
12	ОП-10 – 80	2
13	НЛС – 6,67	2
14	НЛС – 6,67	4
15	НЛС – 6,67 + Катамин АБ – 51	4
16	НЛС – 6,67 + ОС-20 (А) – 5	4
17	Катамин АБ – 25,5	1
18	ИПС – 50	2
19	Катамин АБ – 12,75	2
20	Катамин АБ – 6,4	1
21	ИПС – 12,5 + Катамин АБ – 12,75	1
22	ИПС – 12,5 + Катамин АБ – 6,4	1
23	Катамин АБ – 25,5	2
24	Катамин АБ – 25,5	3
25	ОП-10 – 40	1
26	ОП-10 – 10	2
27	ИПС – 45	1
28	ОП-10 – 35	0,3
29	ОС-20 – 12,5	1
30	НЛС – 12,5	0,7
31	ОС-20 – 12	0,9
32	НЛС – 12,5	0,7

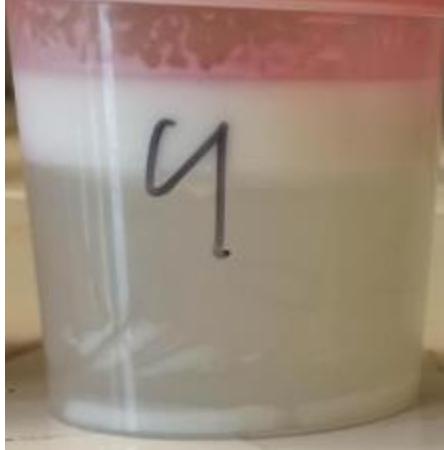
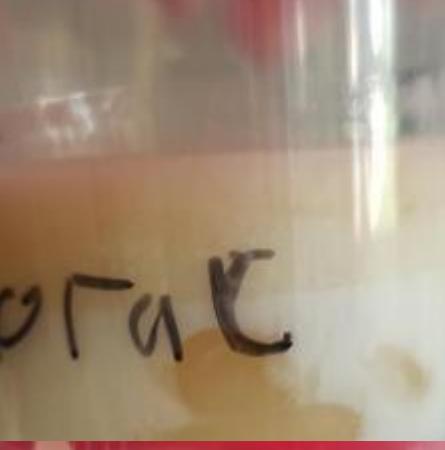
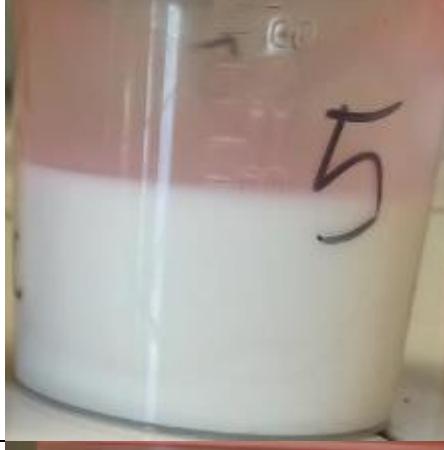
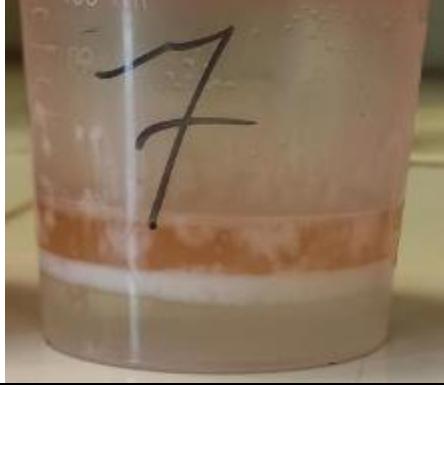
Каждый образец подвергался визуальному осмотру с фотофиксацией. Первый осмотр проводился после смешения эмульсии с деэмульгатором в планетарном миксере, повторный после недели хранения (для образцов, где эмульсия не разрушилась сразу после смешения с деэмульгатором).

В таблице 8 представлены фотографии образцов до и после перемешивания/хранения.

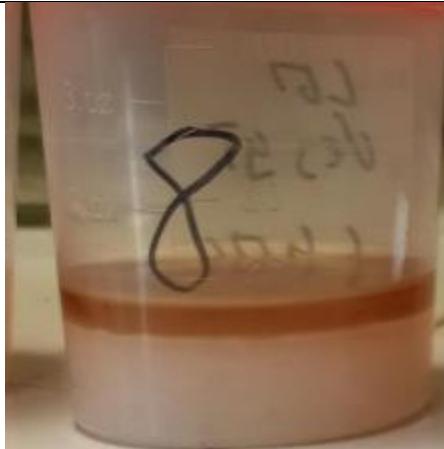
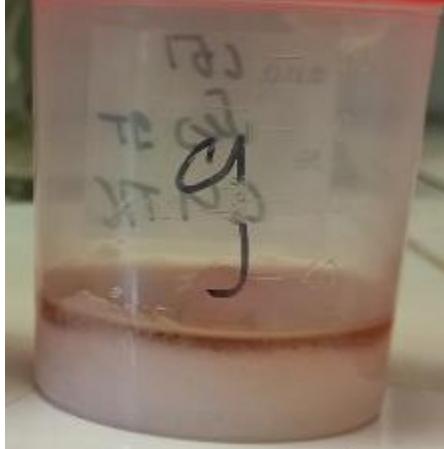
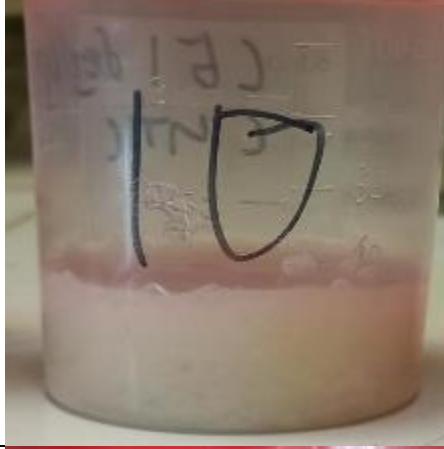
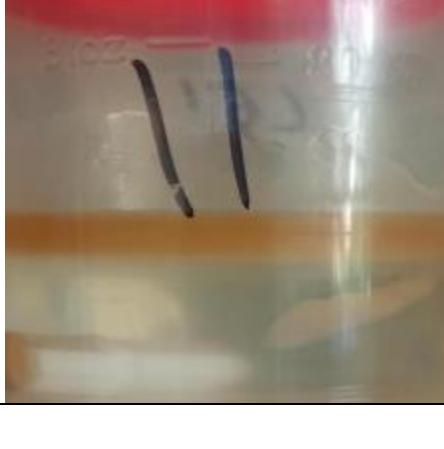
Таблица 8 – Фотографии образцов до и после перемешивания/хранения

№	Фотографии образцов	
	До	После
1		
2		
3		

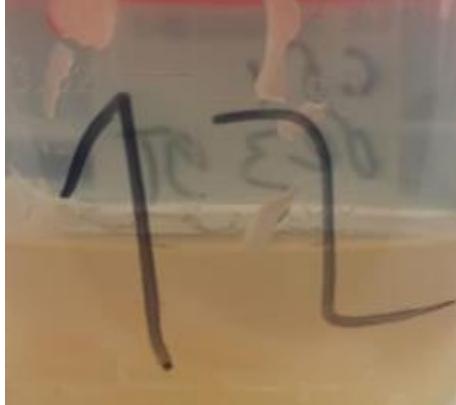
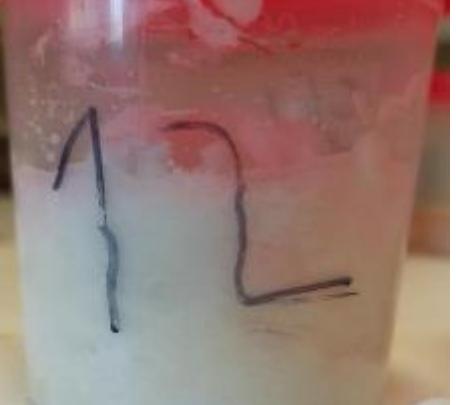
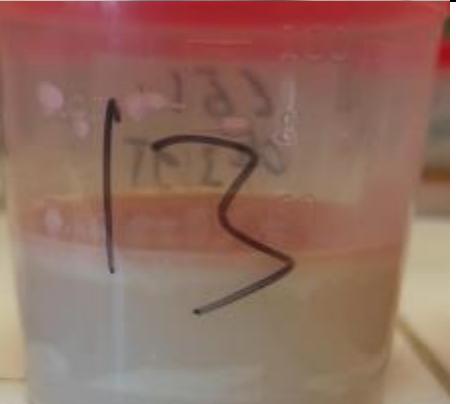
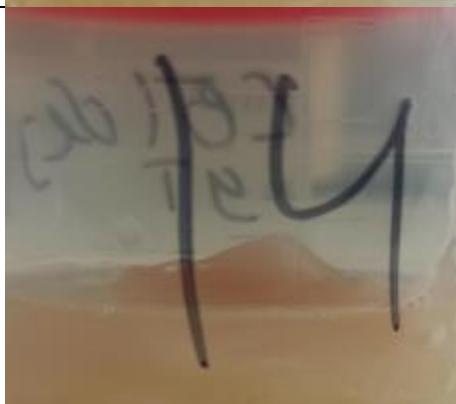
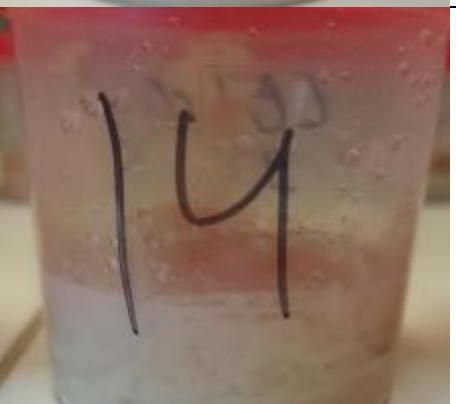
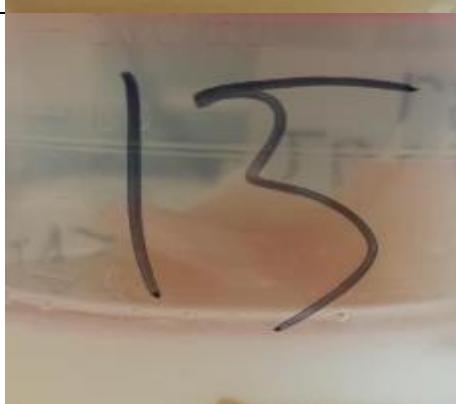
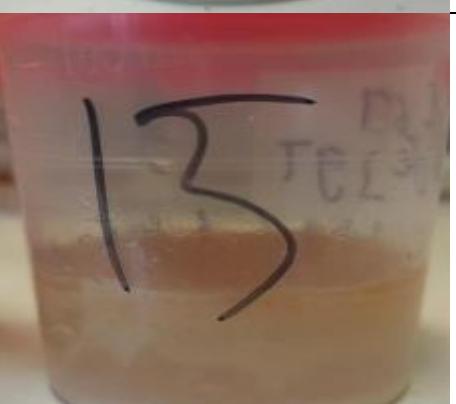
Продолжение таблицы 8

№	Фотографии образцов	
	До	После
4		
5		
6		
7		

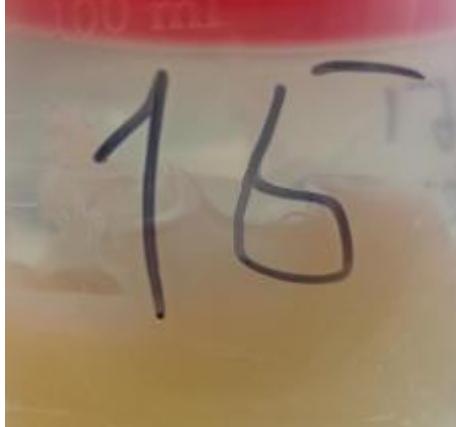
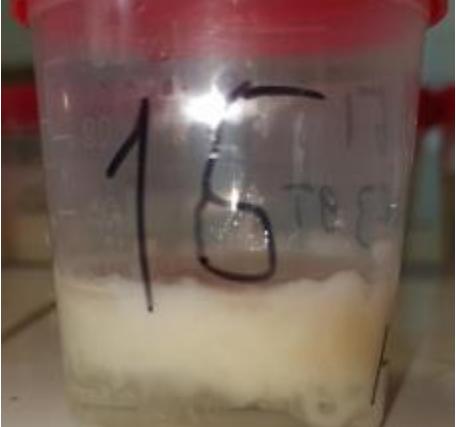
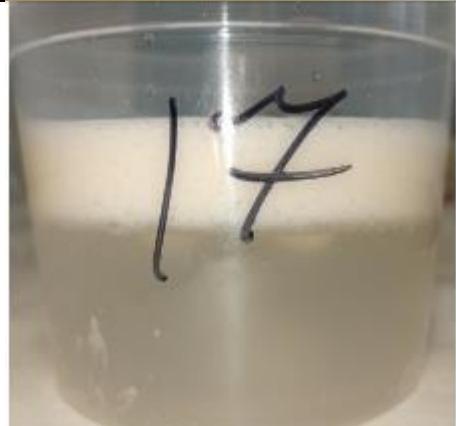
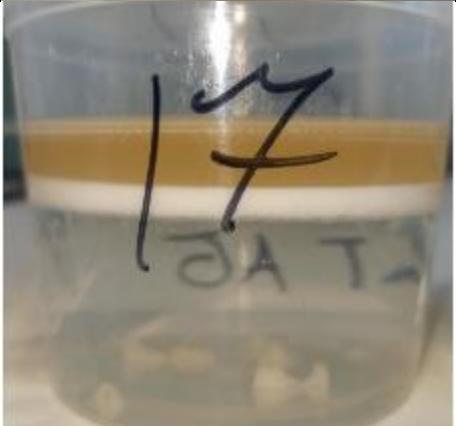
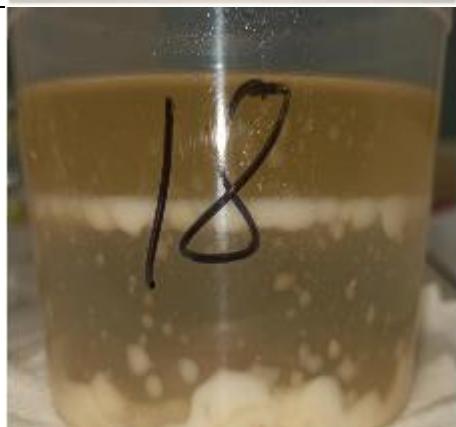
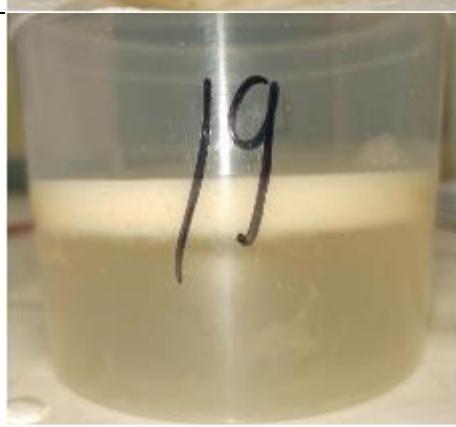
Продолжение таблицы 8

№	Фотографии образцов	
	До	После
8		
9		
10		
11		

Продолжение таблицы 8

№	Фотографии образцов	
	До	После
12		
13		
14		
15		

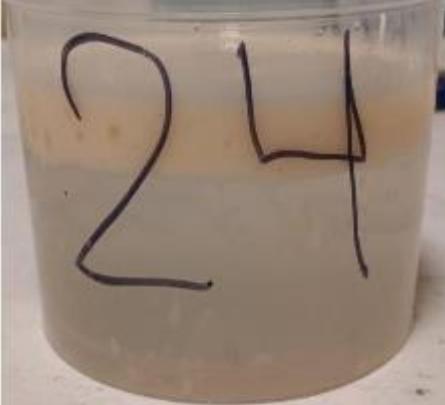
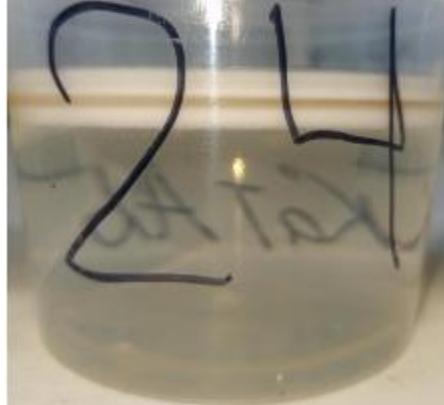
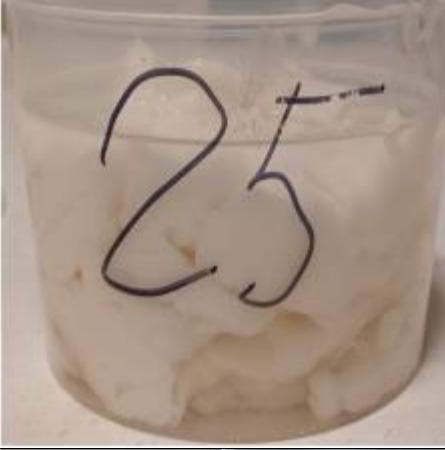
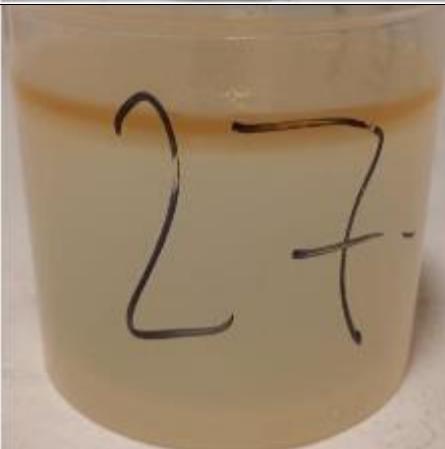
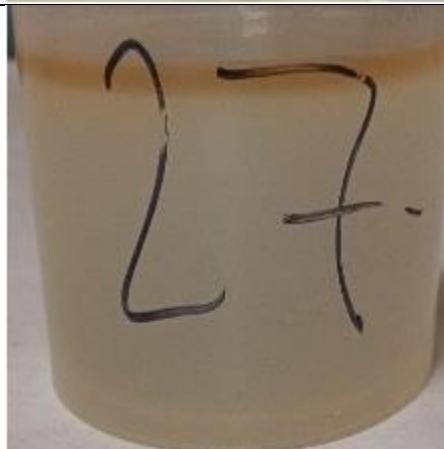
Продолжение таблицы 8

№	Фотографии образцов	
	До	После
16		
17		
18		
19		

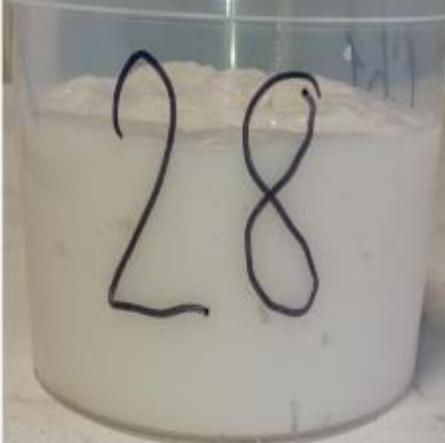
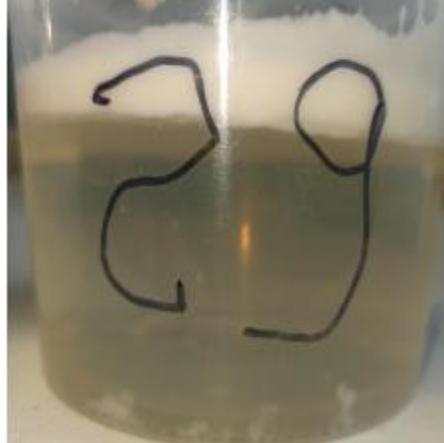
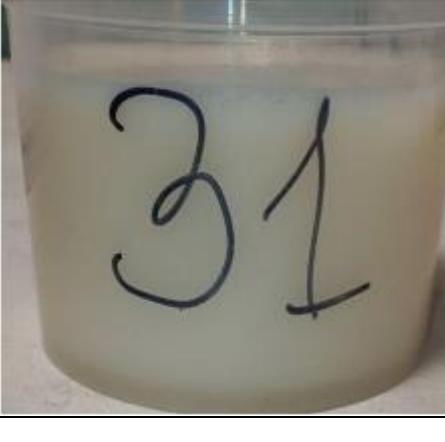
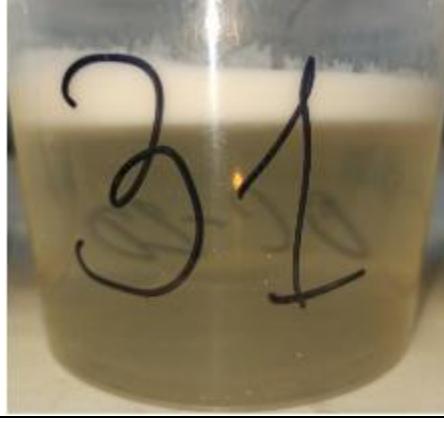
Продолжение таблицы 8

№	Фотографии образцов	
	До	После
20		
21		
22		
23		

Продолжение таблицы 8

№	Фотографии образцов	
	До	После
24		
25		
26		
27		

Продолжение таблицы 8

№	Фотографии образцов	
	До	После
28		(фото утеряно) Образец не претерпел изменений
29		
30		
31		

Окончание таблицы 8

№	Фотографии образцов	
	До	После
32		

Все деэмульгаторы приводили к разрушению эмульсии и образованию различных фаз. Схематично они были разделены на группы и представлены в виде схемы на рисунке 11.

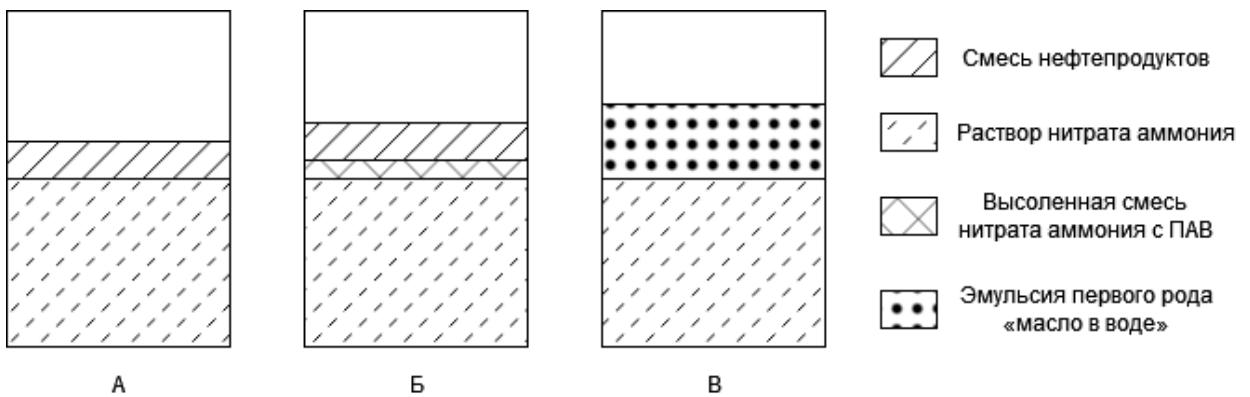


Рисунок 11 – Схематическое изображение образцов:
А – образцы первой группы; Б – образцы второй группы; В – образцы третьей группы

Приемлемым результатом для последующего выделения регенераторов считалось получение образцов первой группы, так как они разделялись на две фазы в виде раствора окислителя и смеси нефтепродуктов с ПАВ [170].

Наилучший результат по разрушению эмульсии показали «Катамин АБ» и ИПС. При этом первый образовывал слои по схеме Б рисунка 11, а второй в зависимости от концентрации и соотношения несколько видов.

При определении эффективной концентрации и соотношения ИПС было установлено, что при проведении деэмульгирования растворами в массовом

соотношении 1:1 к эмульсии с концентрацией выше 30 % происходит разложение эмульсии с образованием масляной фазы и выделением водно-спиртовой фазы с осадком соли аммиачной селитры (рисунок 12а) в следствии недостатка воды. Концентрации от 1 % до 10 % показали неэффективное разрушение эмульсии, она либо не разрушалась, либо разрушалась не полностью и оставался третий слой (рисунок 12б). Поэтому был выбран диапазон концентраций от 10 % до 30 %, при котором эмульсия разрушалась с образованием двух четко не смешивающихся фаз (рисунок 12в).

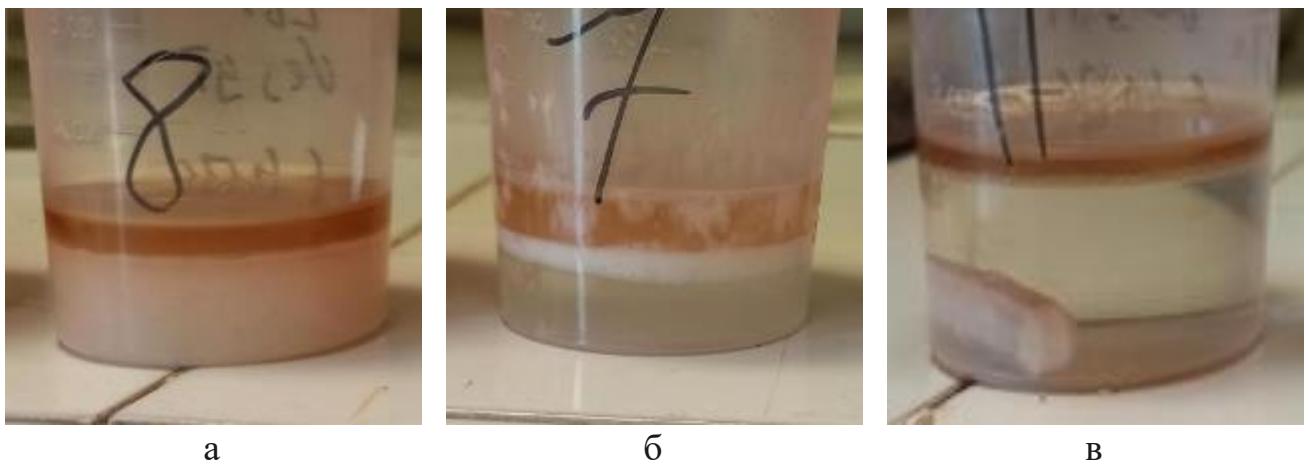


Рисунок 12 – Разрушение эмульсии при различных концентрациях ИПС:
а – более 30 %; б – менее 10 %; в – от 10 до 30 %

Разделение образовавшихся регенераторов проводилось двумя способами: с помощью делительной воронки ВД-1-1000 и с помощью обеззоленного фильтра «синяя лента».

Основным способом являлся разделение с помощью делительной воронки ВД-1-1000. Образец заливался в делительную воронку с помощью стеклянной лабораторной воронки, после чего выдерживался до расслаивания смеси. После этого проводилось разделение фаз регенераторов.

После разделения ректификаторов проводилось измерение их массы. Для смеси нефтепродуктов на текущий момент принято считать, что она содержит только изначальную смесь индустриального масла/дизельного топлива/эмulsionатора. Для получившегося раствора нитрата аммония определялась массовая доля соли путем отбора пробы известной массы из раствора и выпаривания его на чашке Петри на электроплитке. После этого замерялась масса сухого остатка и проводилось

фотофиксация полученных кристаллов с помощью микроскопа, работающего по методу светлого поля, с целью определения наличия примесей.

На рисунке 13 показан внешний вид сухого остатка после выпаривания пробы регенерата растворителя из образца №11, где в качестве деэмульгатора использовался ИПС.



Рисунок 13 – внешний вид сухого остатка образца с деэмульгатором ИПС

После этого образовавшиеся кристаллы рассматривались с помощью микроскопа. На рисунке 14 показан внешний вид образовавшихся кристаллов при выпаривании пробы из образца №11.



Рисунок 14 – внешний вид образовавшихся кристаллов аммиачной селитры из образца №11

На рисунке 15 показан внешний вид сухого остатка после выпаривания пробы регенерата раствора окислителя из образца №2, где в качестве деэмульгатора использовался Катамин АБ.

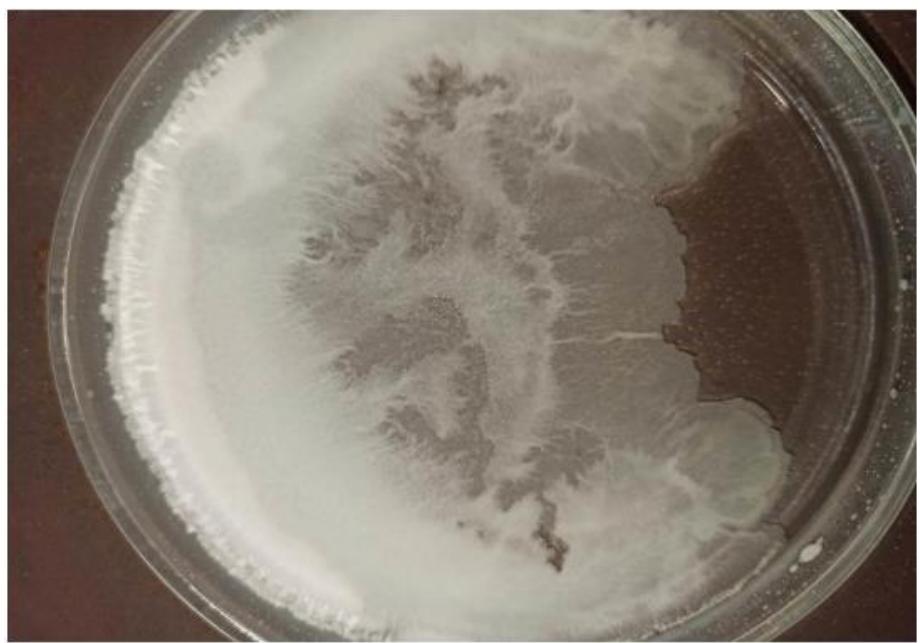


Рисунок 15 – внешний вид сухого остатка образца с деэмульгатором «Катамин АБ»

Судя по внешнему виду, в составе полученного регенерата имелось некоторое количество «Катамин АБ». Структура полученного сухого остатка, рассмотренная под микроскопом Левенгука, косвенно это подтверждает. На рисунке 16 показан внешний вид сухого остатка при рассмотрении под микроскопом.



Рисунок 16 – Внешний вид образовавшихся кристаллов аммиачной селитры из образца №2

Примесь «Катамин АБ» может характеризоваться отличной структурой образовавшихся кристаллов, по сравнению с образцами с добавлением деэмульгатора на основе ИПС, где считается что вся масса ИПС была выпарена из раствора вместе с водой.

Так же было изучено поведение трудноотделимой фазы при ее выпаривании на электроплитке. На рисунке 17 показан внешний вид трудноотделимой фазы образца №2 после выпаривания.



Рисунок 17 – внешний вид трудноотделимой фазы после выпаривания

На рисунке 17 видно, что в промежуточной фазе содержалась аммиачная селитра. Это можно определить по образованию больших кристаллов селитры. Так же сама фаза содержит большое количество «Катамин АБ», так как он не кристаллизуется при температуре около 100 °С оставаясь вязкой жидкостью. Предполагается, что значительная часть трудноотделимой фазы представляет собой эмульсию, содержащую большое количество «Катамин АБ» и некоторое количество нитрата аммония, воды и смеси нефтепродуктов.

Далее необходимо было провести очистку регенераторов от деэмульгатора. Доступными и простыми методами провести отделение «Катамин АБ» не удалось.

При использовании в качестве деэмульгатора изопропилового спирта очистка проводилась с помощью роторного испарителя методом вакуумной перегонки. Схема устройства роторного испарителя представлена на рисунке 18.

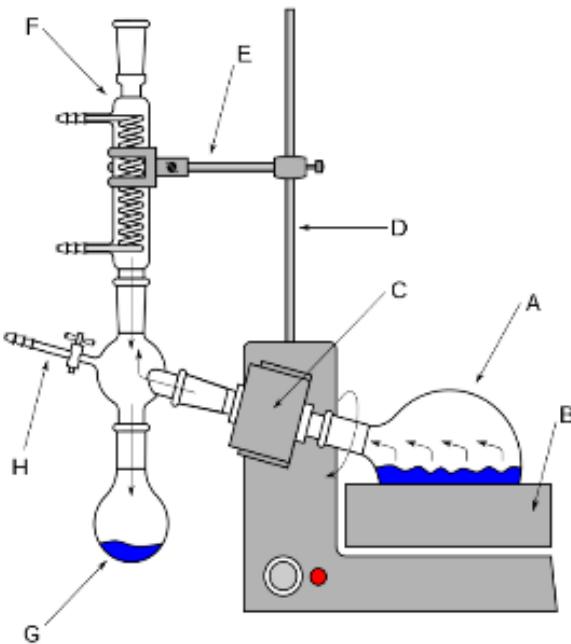


Рисунок 18 – Схема устройства роторного испарителя:

А – круглодонная колба, В – водяная баня, С – двигатель ротора, D – штатив, Е – лапка, F – обратный холодильник, G – колба-приемник, H – кран сброса вакуума

У полученных после перегонки регенераторов растворов окислителя замерялась масса и объем. У регенераторов масляной фазы проводился замер массы. Все полученные образцы отогнанного спирта подвергались измерению массы и объема.

Анализ регенераторов проводили гравиметрически и при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии (анализ нитрат ионов). Содержание ИПС при отгонке в паровой фазе определяли газовым анализом.

По результатам экспериментальных исследований установлено, что регенерат масляной фазы (РМФ) – не содержит ИПС и может далее быть использован без специальной подготовки. Регенерат раствора окислителя (РРО) – после отделения ИПС на роторном испарителе представляет собой разбавленный раствор окислителя. Для дальнейшего использования РРО при производстве новой эмульсионной матрицы в него нужно добавлять необходимое количество нитрата

аммония для получения требуемого содержания в 75,5 масс. %, поэтому была получена зависимость плотности РРО от концентрации (рисунок 19).

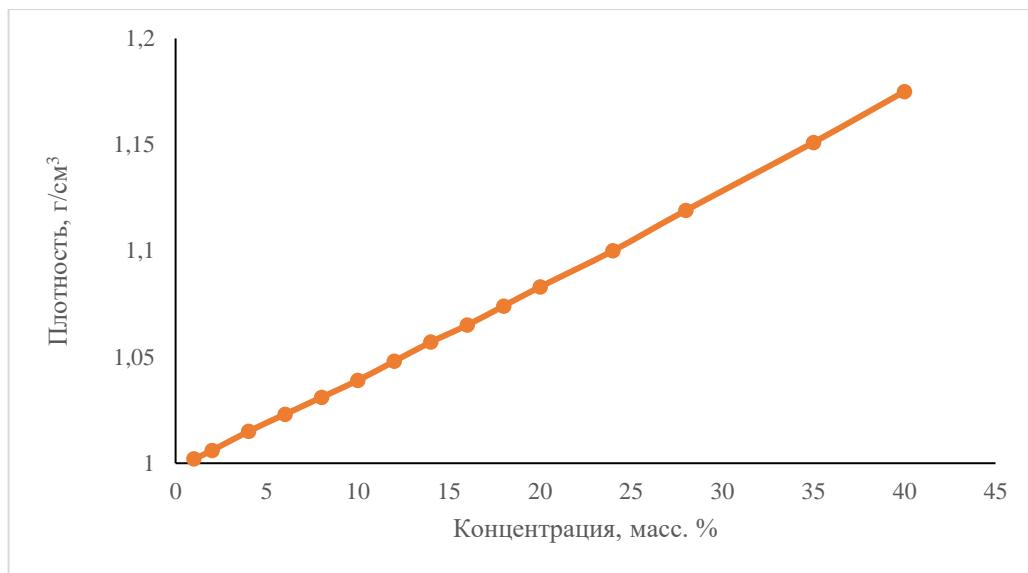


Рисунок 19 – Зависимость плотности РРО от концентрации нитрата аммония

Таким образом, в качестве наиболее эффективного деэмульгатора был выбран ИПС, который полностью переходил в раствор нитрата аммония и отгонялся из него на роторном испарителе. Раствор ИПС для эффективного деэмульгирования должен содержать 10 – 30 масс.% и применяться в соотношении 1:1 к разделяемой эмульсионной матрице

3.2 Лабораторная установка разделения и извлечения регенераторов из эмульсионных матриц

По результатам проведенных исследований была спроектирована и сконструирована лабораторная установка и разработан временный технологический регламент.

Процесс переработки некондиционной эмульсионной матрицы является периодическим. Максимальная разовая загрузка в рамках лабораторной установки рассчитана на переработку 0,5 кг некондиционной эмульсии. Время переработки зависит от исходного состояния некондиции.

Технологический процесс направлен на переработку некондиционной эмульсионной матрицы «Березит®» по ТУ 2241-002-431204295932-2010 [171] или

аналогичных по составу других марок.

Схема лабораторной установки представлена на рисунке 20.

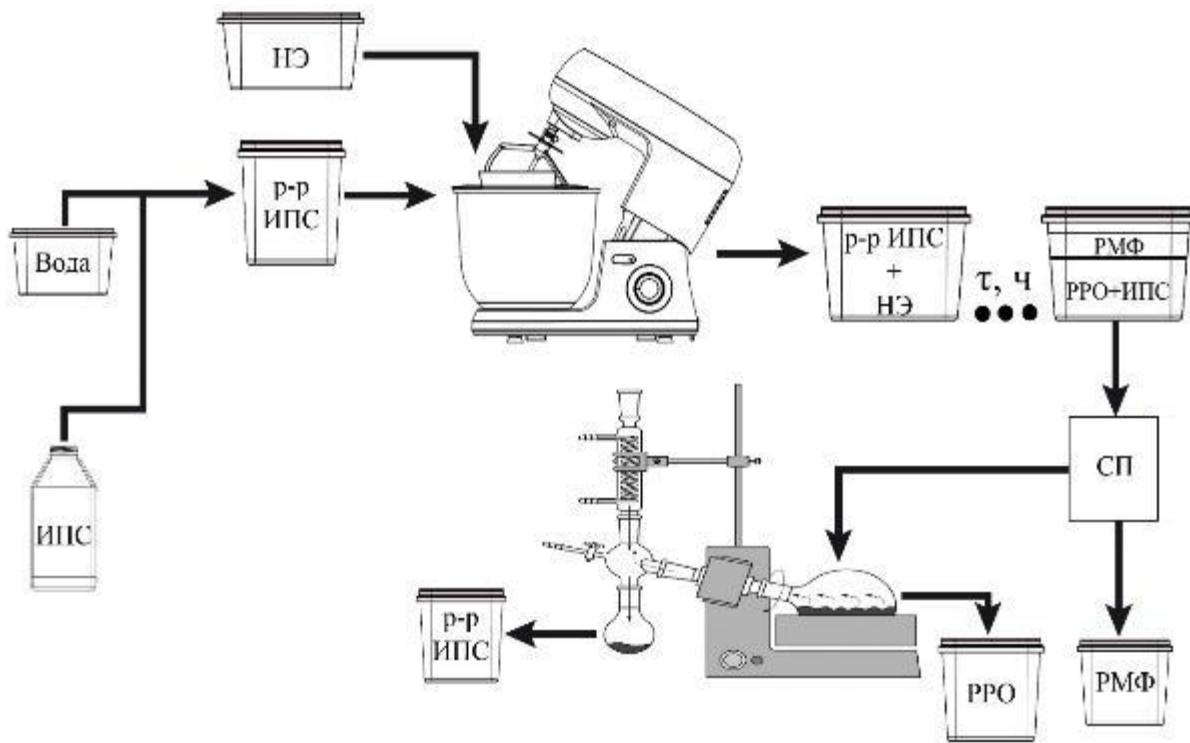


Рисунок 20 – Схема лабораторной установки выделения регенераторов

Лабораторный процесс переработки некондиционной эмульсии состоит из следующих этапов:

- приготовления раствора деэмульгатора;
- загрузка НЭ;
- деэмульгирование;
- отделение образовавшихся фаз РО и ТФ;
- очистка РРО от ИПС;
- фасовка РРО и РМФ.

Указанные этапы осуществляются по схеме, укомплектованной соответствующим лабораторным оборудованием:

- пластиковая тара для приготовления раствора ИПС;
- планетарный миксер;
- пластиковая тара для хранения смеси ИПС с некондиционной эмульсией с целью ее деэмульгирования;

- воронка-сепаратор (СП) для отделения РРО с ИПС от РМФ, либо делительная воронка ВД-1-1000 (ISO 4800);
- вакуумный роторный испаритель;
- емкости для хранения раствора ИПС, РРО и РМФ;
- лабораторные весы с точностью до 0,01 г.

Характеристика лабораторного оборудования представлена в отдельном разделе.

Лабораторная схема переработки некондиционной эмульсии приведена в разделе «Схема лабораторной установки».

Приготовление раствора деэмульгатора производится в пластиковой емкости объемом более 1 л. Деэмульгатор состоит из двух компонентов: изопропилового спирта и воды. Изопропиловый спирт храниться в металлическом ящике в стеклянных банках, объемом 1 л.

В начале процесса приготовления раствора деэмульгатора, в тару заливается расчетное количество водопроводной воды. Затем в воду добавляют необходимое количество ИПС, так чтобы концентрация ИПС составила 20 масс. %. Взвешивание всех компонентов производится на лабораторных весах с точностью до 0,01 г.

Следующий этап включает подготовку твердой некондиционной эмульсии. При необходимости она должна быть предварительно измельчена. Рассчитанная масса твердой или жидкой некондиционной эмульсии загружается в стакан планетарного миксера. Затем сюда же добавляют приготовленный 20% раствор ИПС. При этом масса раствора деэмульгатора должна быть взята по отношению к массе некондиционной эмульсии в соотношении 1:1.

По окончании процесса дозирования порции ИПС и некондиционной эмульсии в стакан планетарного миксера, включают в работу мешалку на определенной скорости и перемешивают смесь в течение 15 минут. После первых 5 минут, следует перемешать промежуточный раствор от застоев эмульсии, не вовлеченной в реакцию при помощи алюминиевой ложки. По истечении времени, полученную массу перемещаем в пластиковую тару, используя алюминиевую ложку. Контейнер плотно закрываем крышкой, во избежание попадания туда

воздуха. После завершения всех манипуляций стакан планетарного миксера, венчик и другая посуда тщательно вымываются от остаточных продуктов и протираются насухо.

Процесс деэмульгирования продолжается в контейнере при комнатной температуре в течение определенного времени, зависящего от состояния исходной некондиционной эмульсии (определяется опытным путем).

Постепенно создается система с видимым контуром раздела фаз. Регенерат масляной фазы (смесь нефтепродуктов) находится в верхней части, а регенерат окислителя (аммиачная селитра с водой) – в нижней части полученного продукта. Основная часть ИПС при этом находится в регенерате раствора окислителя. Для дальнейшего использования регенераторов, необходимо их разделение, которое осуществляется при помощи воронки-сепаратора для масла и воды или делительной воронки ВД-1-1000.

Воронка-сепаратор представляет собой сосуд, оснащенный специальными фильтрами. Принцип работы основан на действии специальных встроенных сетчатых фильтров из нержавеющей стали. При добавлении в полость сосуда полученной реакционной смеси, вода остается в воронке, а масляная фаза свободно проходит через фильтр. Это происходит из-за наличия покрытия на фильтре, благодаря которому создается поверхностное натяжение, не пропускающее воду. Использование данного типа воронки ускоряет процесс разделения смеси на регенераты, так как не требуется времени на период отстаивания раствора.

Альтернативой является использование делительной воронки ВД-1-1000, в верхнее отверстие которой заливается полученная реакционная смесь. В процессе заполнения воронки РРО и РМФ вновь перемешиваются и необходимо дождаться их полного разделения с образованием четкой границы раздела. При помощи кранника, расположенного в нижней части делительной воронки, аккуратными и равномерными движениями сливаем нижнюю часть смеси (РРО) до границы фаз в заранее подготовленную посуду. По аналогии сливаем верхнюю часть (РМФ) в емкость для хранения. Изопропиловый спирт находится в азеотропном состоянии в масляной фазе и извлечь его полностью невозможно. Однако его нахождение в

нефтепродуктах настолько мало, что влияние на понижение качественных свойств эмульсионной матрицы, при добавлении такого раствора в рецептуру незначительно. После окончания разделения регенераторов всю использованную посуду тщательно убирают от остаточных продуктов и подготавливают для дальнейшего использования.

Фазу РРО с ИПС переливают из сепаратора в вакуумный роторный испаритель для отделения ИПС. Его принцип действия основывается на понижении температуры кипения растворителя, путем создания давления разряжения (пониженного давления). Само испарение происходит равномерно, по тонкой пленке внутренней поверхности колбы. При режиме вращения колбы и дополнительного нагрева от водяной бани, тонкая пленка сменяется, что увеличивает интенсивность упаривания и скорость испарения. В данных условиях происходит преимущественное испарение ИПС, который поступает в колбу-приемник, оснащенную обратным холодильником. По окончании процесса в круглодонной колбе остается РРО.

Характеристики процесса отгонки ИПС из раствора окислителя следующие: давление – 9732,5 Па, температура водной бани – 55 °С и скорость вращения круглодонной колбы с раствором – 120 об/мин. При таком режиме запах ИПС исчезает полностью.

При работе с вакуумным роторным испарителем необходимо:

1) включить на полную мощность водоструйный насос, чтобы максимально снизить давление внутри аппарата. А насос, направленный на змеевик холодильника, в свою очередь, включить на минимальное значение мощности. Следует учитывать, что включение водоструйного насоса на полную мощность к змеевику может привести к разрушению его струей высокого давления. При этом необходимо учитывать процесс охлаждения, а не заполнения змеевика;

2) перекрыть кран сообщения аппарата с атмосферным воздухом, чтобы не допустить попадание атмосферного воздуха внутрь аппарата;

3) включить блок питания;

- 4) удалить (промыть) колбу приемник, с плавным снятием и ослаблением зажимного браслета (хомута) и установить в обратной последовательности;
- 5) раствор, предназначенный для выпаривания, поместить в круглодонную колбу, с меткой заполнения колбы наполовину, от ее максимального объема;
- 6) наполненную круглодонную колбу подключить к аппарату через канал, предназначенный для выведения паров с помощью другого зажимного браслета (хомута).

Погружение колбы должно быть на уровне 1/3 над водным горизонтом бани. Погружение колбы в водную баню не должно осуществляться при высокой температуре воды во избежание разрушения колбы. Скорость вращения колбы варьируется в зависимости от вида и свойств растворителя, а также от используемых параметров процесса.

После завершения процесса отгонки, круглодонную колбу следует поднять над водяной баней, после отключить нагрев бани и вращение колбы. Следующим этапом выполняется сброс давления внутри аппарата (по конструкции), в нашем случае электроприводом, до отметки атмосферного. Завершающими действиями круглодонную колбу изымают из канала, перекрывают потоки воды в водоструйном насосе и змеевике и отключают электропривод.

РРО из круглодонной колбы переливают в емкость для хранения. Перегнанный раствор ИПС из колбы приемника также переливают в тару с отработавшим спиртом для повторного использования.

Отходы некондиционной эмульсии, РРО и РТФ, которые не удалось разделить возвращаются в процесс на переработку при последующем разделении некондиционной эмульсии.

Сметки, а также ветошь после уборки разлитых нефтепродуктов, эмульгаторов и эмульсии подлежат утилизации путем сжигания.

3.3 Материальный баланс

Материальный баланс составлен на разовую переработку 0,5 кг некондиционной эмульсии и представлен в таблице 9.

Таблица 9 – материальный баланс

№ п/п	Наименование компонентов	Расход на загрузку	
		кг	% масс
1	Некондиционная эмulsionия	0,5	50,0
2	ИПС	0,1	10,0
3	Вода	0,4	40,0
	Итого	1	100,0

Выход и количественный состав регенераторов зависит от количественного состава перерабатываемой эмульсионной матрицы и определяется после каждой загрузки.

3.4 Апробация химического метода разрушения эмульсионной матрицы

Отработка метода и разработка лабораторной установки проводилась на кондиционной свежеприготовленной эмульсионной матрице. Для апробации данной методики и разделения некондиционной эмульсии на лабораторной установке проведено разложение 10 кг закристаллизовавшейся эмульсии, доставленной с Ковдорского ГОКа, и получены регенераты исходных компонентов для получения новой эмульсии и проведения сравнительных исследований соответствия её физико-химических и эксплуатационных свойств заявленным требованиям.

Образцы некондиционной эмульсии представлены на рисунке 21.



Рисунок 21 – Некондиционная эмульсия представлена для разделения

Для проведения процесса деэмульгирования некондиционную эмульсию определенного количества загружают в чашу миксера и к ней приливают 20 %-ный раствор ИПС в соотношении 1:1 (рисунок 22).



Рисунок 22 – Образцы после смешения с деэмульгатором

Затем проводят деэмульгирование в течении времени полного разрушения эмульсионной матрицы. После этого полученную смесь сливают в контейнер и ждут, пока произойдет разделение на фазы (раствор окислителя + ИПС и МФ). После отстаивания смесь разделяется на фазы (рисунок 23).

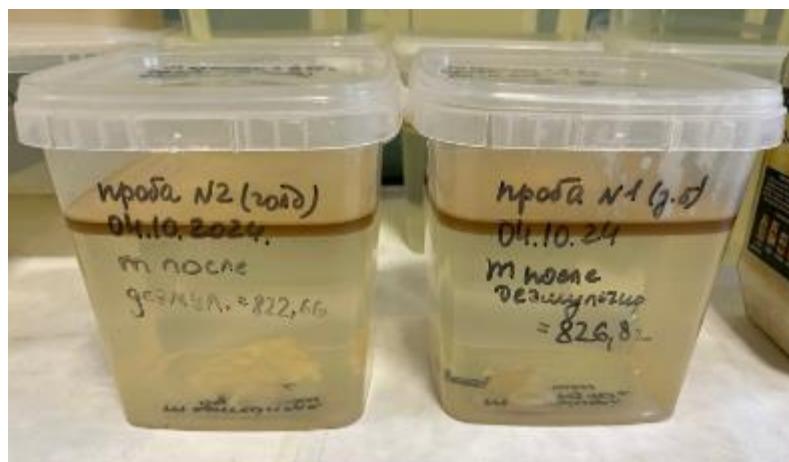


Рисунок 23 – Разделение фаз

Далее отстоявшийся образец переливают в делительную воронку с помощью стеклянной воронки и снова ждут, пока произойдет разделение смеси на фазы. После этого РРО и РМФ сливают из делительной воронки в отдельные умкости. РМФ отправляется на водяную баню на 30–60 минут до полного выпаривания

спирта из всего полученного объема, а РРО – в роторный испаритель на 15–30 минут также до полного выпаривания спирта со скоростью вращения колбы 65 оборотов и температурой бани 84 °С.

Следует избегать чрезмерно долгого упаривания РРО, так как селитра может кристаллизоваться. Исправить данную ситуацию можно добавлением к полученному раствору воды.

Таким образом, в результате вышеописанного процесса были получены РРО и РМФ, которые могут быть использованы для создания восстановленной эмульсии.

При опытах с некондиционной эмульсией установлено, что концентрацию ИПС в его водном растворе необходимо выбирать исходя из её состояния. Если разрушаемая эмульсия твердая и/или содержит кристаллы в своей структуре, то есть переходит в суспензию, и вязкость её не измерить, то необходимо использовать 10 % раствор ИПС. Иначе необходимо измерять вязкость эмульсии и концентрацию ИПС в водном растворе определять согласно формуле (2):

$$Y = -1/9000 \cdot X + 290/9 \quad (2)$$

где Y – концентрация спирта (в масс. %) в растворе деэмульгатора, X – вязкость эмульсии (сП).

Глава 4. Экспериментальное получение эмульсионных матриц и ПЭВВ на основе регенерированных компонентов и исследование свойств

4.1 Получение эмульсионных матриц и исследование показателей качества

Для изготовления эмульсии из регенераторов был выбран краевой случай, при котором в исходную рецептуру добавлялись сразу регенераты и раствора окислителя и масляной фазы. Так же был изготовлен контрольный образец эмульсионной матрицы СБ1. У всех образцов сразу после изготовления, при температуре 70 ± 5 °C, измерялись показатели качества.

Для определения стабильности полученных эмульсий были проведены определения нормируемых показателей качества. Зачастую устойчивость эмульсии характеризуется только ее электроемкостью. В данной работе применен более широкий подход для оценки физико-химической стабильности эмульсионной матрицы, учитывающий ее многокомпонентную сложную природу и присутствие регенераторов. В виду чего для полученных образцов стабильность определялась не одним, а совокупностью показателей – вязкостью, электроемкостью, размером частиц и плотностью. В таблице 10 представлены значения контролируемых параметров эмульсий в зависимости от количества регенераторов в их составе.

Таблица 10 – Параметры эмульсионной матрицы

Образец	Кол-во РРО, масс. %	Кол-во РМФ, масс. %	Вязкость, сП	Электроемкость, пФ	Размер частиц, мкм	Плотность, г/см ³
Контрольный	0	0	25000	137	9	1,311
Опытный 1	5	5	25400	141	11	1,312
Опытный 2	10	10	25600	140	11	1,316
Опытный 3	20	20	26000	144	10	1,318
Опытный 4	100	100	26100	146	11	1,321

Из таблицы 10 видно, что замещение регенератами сырьевых компонентов не привносит значительных изменений в физико-химические свойства эмульсионной матрицы в сравнении с контрольным образцом.

Полученные образцы были убраны на хранение в лабораторных условиях и периодически подверглись фотофиксации. На рисунке 24 представлен внешний вид эмульсий через семь суток после их приготовления.



Рисунок 24 – Внешний вид образцов эмульсий приготовленных с использованием регенераторов через 7 суток

При анализе образцов установлено, что спустя 7 дней лабораторного хранения у образцов не проявились признаки деструкции эмульсии.

На рисунке 25 представлены фотографии внешнего вида образцов спустя 17 суток хранения в лабораторных условиях.



Рисунок 25 – Внешний вид образцов эмульсий приготовленных с использованием регенераторов через 17 суток

На рисунке 25 видно, что спустя 17 суток лабораторного хранения появились первоначальные признаки разрушения эмульсии. У контрольного образца СБ1 интенсивность кристаллообразования в массе эмульсии выше, чем у образцов с добавленными регенератами. У всех опытных образцов интенсивность кристаллообразования в массе эмульсии приблизительно одинаковая.

Параметры полученных эмульсий соответствуют требованиям ТУ 2241-002-431204295932-2010 «Невзрывчатые компоненты эмульсионных промышленных

взрывчатых веществ «Эмульсия «Березит®» [172] даже при полной замене компонентов на регенераты. Стабильность эмульсий при хранении сохраняется.

Дополнительно проведены сравнительные исследования зависимости вязкости эмульсионной матрицы от температуры, так как она влияет на возможность перекачивания при производстве работ в различных климатических условиях. Результаты представлены на рисунке 26.

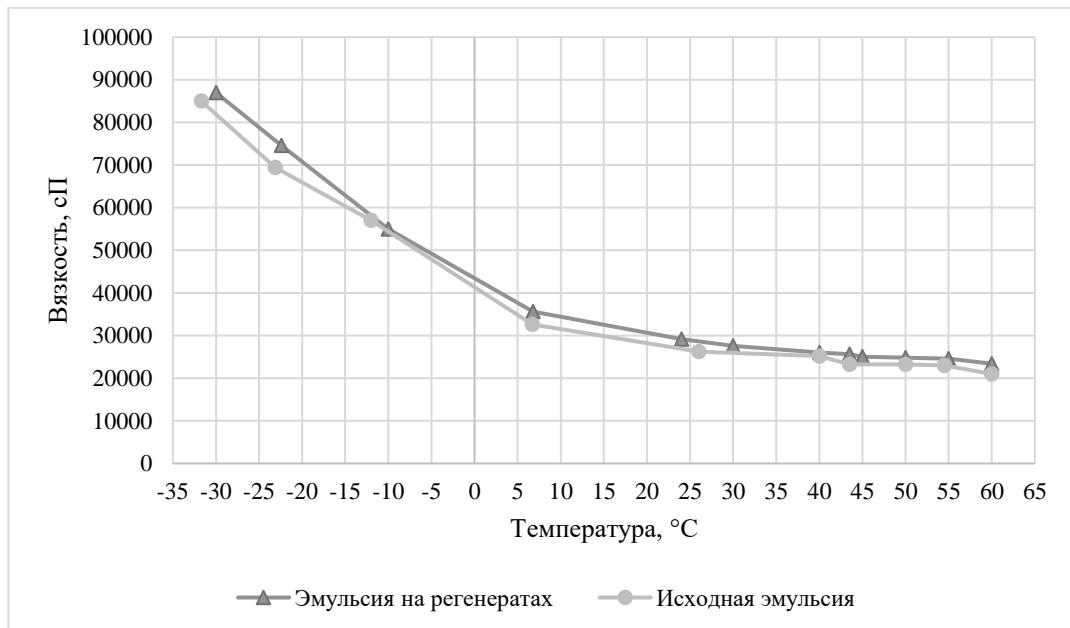


Рисунок 26 – Зависимость вязкости эмульсии от температуры

Исходя из полученных данных видно, что регенераты не влияют на свойства эмульсии при изменении температуры.

4.2 Стабильность эмульсии при хранении

Для проверки сроков хранения проводили два параллельных опыта. Изготавливали эмульсионную матрицу, первую половину откладывали в один контейнер, закрывая крышкой и оставляя ее в сухом месте, куда не попадают солнечные лучи. С определенной периодичностью наблюдали за ней до того момента, пока она не побелеет полностью. Только в таком случае она будет считаться некондиционной.

Вторую порцию термоциклируют, т.е. искусственно погружают в логистические условия. Термоцикливание заключается в попаременном

нагревании и охлаждении образца. Так как данным методом искусственно создаются условия перевозки, то можно, предположительно, установить температуру на охлаждение эмульсии при -30°C , на нагревание при 30°C . Таким образом, эмульсия проходит один цикл, когда какое-то время она охлаждалась, а потом такое же время нагревалась. Второй цикл начинается с повторного охлаждения и заканчивается нагреванием. Термоциклирование стоит проводить до того момента, пока эмульсия станет некондиционной, т.е. поболеет полностью.

Для проведения эксперимента были изготовлены образцы исходной эмульсии из свежих компонентов и эмульсии на регенератах и отобраны в отдельные контейнеры. Для эксперимента потребуется 4 пробы. Предварительно была измерена вязкость каждого из образцов до начала эксперимента (нулевой цикл).

Обе эмульсии охладились до комнатной температуры. Эти образцы помещают в холод на сутки при температуре -30°C . По прошествии времени исследуемые пробы ставят в тепло при температуре 30°C и также выдерживают сутки. Таким образом, цикл представляет собой перемещение эмульсии из холода в тепло. Зависимость вязкости образцов от количества выдержанных циклов представлена на рисунке 27.

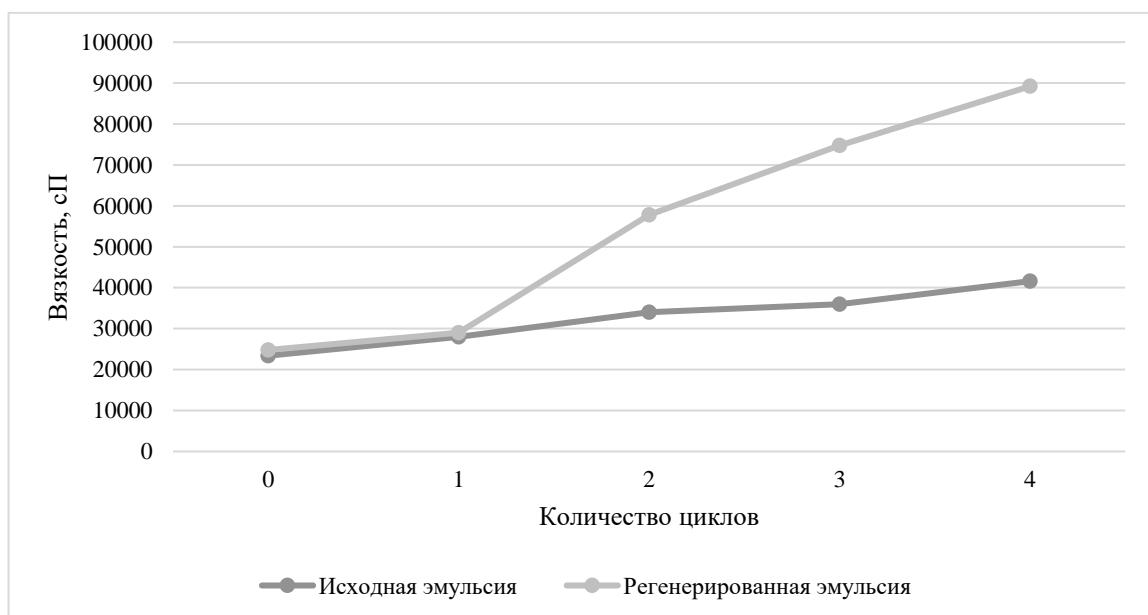


Рисунок 27 – Зависимость вязкости от количества выдержанных циклов

Результаты по термоцикливанию представлены в сводной таблице 11.

Таблица 11 – Термоцикливание образцов

Количество циклов	Значение вязкости, сП	
	Исходная эмульсия	Регенерированная эмульсия
0	23400	24800
1	28000	29000
2	34000	57800
3	36000	74800
4	41600	89200
5	некондиция	некондиция

Остальные два образца после изготовления оставляют в сухом месте без прямого солнечного света. Каждый день ведут контроль качества этих образцов до того момента, пока они не станут белыми. С этого времени образцы становятся некондиционными.

Экспериментально было определено, что матрицы, которые старели естественным путем, стали некондиционными спустя 2 месяца (60 дней). Исходя из вышеупомянутого и таблицы 6 можно определить, сколько дней составляет 1 цикл при термоцикливании. При условии, что на 7 день образцы, которые были подвержены термоцикливанию, побелели, один цикл составляет приблизительно 8,5 дней.

Из рисунка 27 видно, что вязкость эмульсии на регенератах с течением времени увеличивается, но остается в пределах допустимых значений, в то время как, вязкость кондиционного образца увеличивается всего на 20 тыс. сП.

4.3 Водоустойчивость

Обязательным контролируемым показателем, подлежащим количественному определению, является водоустойчивость, по сути это количество нитрат-ионов, выделяющихся с единицы поверхности заряда ПЭВВ за определенное время контакта с водой. Оценка водоустойчивости проведена по ГОСТ 32411-2013 [160].

Готовят две эмульсии: одна – исходная (кондиционная), вторая – на основе регенераторов. 150 г навески эмульсии помещают в цилиндрическую емкость.

Поверхность образца выравнивают и подтирают бортики стакана внутри. После этого масса навески не должна уменьшаться. Затем аккуратно по стеночке с помощью выгнутой стороны ложки вливают 150 г дистиллированной воды. Таким же образом делаются остальные пробы так, чтобы исходная эмульсия находилась в двух стаканах, в других двух стаканах – эмульсия на регенератах.

Первых две пробы (№1 – исходная эмульсия, №2 – эмульсия на регенератах) оставляют настаиваться на 4 часа, а вторые две (№3 – исходная эмульсия, №4 – эмульсия на регенератах) – на 24 часа. Образовавшаяся белая прослойка на стенках емкости свидетельствует, что эмульсия из высококонцентрированной перешла в менее концентрированную, а, следовательно, началась реакция (рисунок 28).



Рисунок 28 – Проверка эмульсии на водоустойчивость

После того, как образцы настоялись, с помощью градуированной пипетки и резиновой груши отбирают некоторое количество образовавшегося раствора. Отобранные пробы анализируют методом ВЭЖХ-А на определение содержания анионов. Хроматограмма должна показать пик иона NO_3^- и его количественное значение в мг/л. Это значение пересчитывают с учетом разбавления для получения реального показателя.

В результате исследования методом ВЭЖХ-А концентрации нитрат-ионов были получены данные, представленные в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты исследования растворов нитрата аммония методом ВЭЖХ-А

Время выдержки проб	№ пробы*	Содержание нитрат-ионов без учета степени разбавления, мг/л	Степень разбавления
4 часа	1	8,232	5
	2	22,513	2
24 часа	3	49,002	2
	4	5,248	20

*Пробы №1, 3 – исходная эмульсия; пробы №2, 4 – эмульсия на регенератах.

Чтобы получить истинную концентрацию, необходимо учесть степень разбавления, перемножив второй и третий столбец таблицы 7. Истинные концентрации представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Пересчет концентрации нитрат-ионов в растворах нитрата аммония

Время выдержки проб	№ пробы	Концентрация нитрат-ионов, мг/л	Концентрация нитрат-ионов, г/л
4 часа	1	41,160	0,0412
	2	45,026	0,0450
24 часа	3	98,004	0,098
	4	104,960	0,1050

Водоустойчивость (W , г/см²) рассчитывается по формуле (3):

$$W = \frac{C_{\text{NO}_3^-} \cdot V}{S}, \quad (3)$$

где $C_{\text{NO}_3^-}$ – концентрация ионов NO_3^- , г/л;

V – объем дистиллированной воды в пробе, л;

S – площадь контакта воды с пробой эмульсии, см².

Объем дистиллированной воды (V), залитой в пробу эмульсии, составил 0,15 л, а площадь поверхности (S) – 81,67 см². Так как в ТУ [172] водоустойчивость измеряется в кг/м², необходимо пересчитать полученные значения.

Таблица 14 – Водоустойчивость образцов эмульсий

Время выдержки проб	№ пробы	Водоустойчивость, кг/м ²	Нормируемый показатель, кг/м ²
4 часа	Исходная эмульсия	0,00076	не более 0,03
	Эмульсия на регенератах	0,00083	
24 часа	Исходная эмульсия	0,00180	не более 0,06
	Эмульсия на регенератах	0,00193	

Значения водоустойчивости сравнимы и много меньше нормируемых показателей.

Согласно [9] за предельно допустимую величину при применении ПЭВВ принят показатель водоустойчивости равный 5% (2 кг/м²) за всё время нахождения заряда в воде, при котором глубина проникновения воды в вещество соответствует 5 мм.

4.4 Исследования сенсибилизации

Эмульсионная матрица становится ПЭВВ после проведения газификации (сенсибилизации). Поэтому проведены исследования влияния различного содержания регенераторов на способность матрицы к сенсибилизации. Эмульсионную матрицу, предварительно подкисленную 30 % раствором уксусной кислоты, сенсибилизировали 10 % раствором нитрита натрия в количестве 1,3 %.

В случае использования ГГД, представляющей собой водный раствор нитрита натрия, в кислой среде эмульсионной матрицы будет происходить следующая реакция (4):



Предварительно подготовленный раствор нитрита натрия замешивали в образец шпателем, либо ложкой, аккуратно распределяя его по всей матрице. Сразу

же после добавления раствора фиксировали время начала газификации. Образец до газификации и после представлен на рисунке 29.



Рисунок 29 – Образец эмульсионной матрицы:
а – до газификации; б – после газификации

После того, как образец тщательно перемешан, его закладывали с помощью ложки в гладкий стакан, объем и массу которого предварительно измеряли. Для предотвращения образования пузырьков воздуха после укладки каждой новой порции (слоя) обстукивали стакан о ровную поверхность. Далее делали ровный срез шпателем или ручкой ложки образовавшейся «шапочки» эмульсии от края до края стакана так, чтобы эмульсия заполняла весь стакан ровно до краев. Остатки на внешней стороне стакана убирали салфеткой. Данный процесс иллюстрирует рисунок 30.



Рисунок 30 – Процесс измерения плотности во время газификации

После данной операции засекали 5 мин и фиксировали массу образца на лабораторных весах. После истечения времени снимали «шапочку» эмульсии, снова засекали 5 минут и фиксировали массу. Замеры массы проводили 60 минут в интервалах по 5 минут первые 20 минут, следующие 20 минут по 10 минут и последний интервал – 20 минут (5 минут – 5 минут – 5 минут – 5 минут – 10 минут – 10 минут – 20 минут). После каждого истечения времени снимали «шапочку» эмульсии и фиксировали массу. Плотность эмульсии на каждом интервале времени находили по формуле (5):

$$\rho = \frac{m_{\text{на весах}} - m_{\text{стакана}}}{V_{\text{стакана}}} \quad (5)$$

Результаты газификации с различным содержанием регенераторов в эмульсионной матрице представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты газификации эмульсионной матрицы

Образец	Кол-во РРО, масс. %	Кол-во РМФ, масс. %	Плотность, г/см ³
Контрольный	0	0	0,889
Опытный 1	25	25	0,892
Опытный 2	50	50	0,882
Опытный 3	75	75	0,888
Опытный 4	100	100	0,891

Показателем того, что эмульсия газифицирована качественно и способна к дальнейшей детонации, является плотность, равная 0,9–1,0 г/см³, спустя 60 минут после начала газификации. Установлено, что параметры сенсибилизации сохраняются даже при полном замещении исходных компонентов на регенерированные в рецептуре эмульсионной матрицы.

4.5 Взрывчатые характеристики

Детонационные характеристики играют важнейшую роль при проведении взрывных работ и подтверждении соответствия контролируемых показателей качества ПЭВВ. В технических условиях на ПЭВВ «Березит®» основным показателем, определяемым в соответствии с ГОСТ 14839.19-69 «Взрывчатые

вещества промышленные. Методы определения полноты детонации» [173], метод «А», является полнота детонации открытого заряда диаметром 120 мм и длиной 1000 мм. Такие испытания требуют специальных полигонов и использование большого объема исследуемых веществ, что в случае первичных экспериментальных разработок требует много времени и затруднительно.

Одной из задач проводимых лабораторных исследований взрывного превращения ПЭВВ является получение представительных результатов, позволяющих фиксировать возможные изменения детонационного процесса с учетом запланированных изменений в объектах исследования. Измерение полноты детонации демонстрирует только факт реализации детонационного процесса в текущих внешних условиях взрывания, практически никак не указывая на источник проблемы возможного отказа, кроме геометрических параметров заряда и начального импульса, что в целом достаточно только для подтверждения применимости ПЭВВ. Измерения скоростей детонации и динамики их изменения в масштабных зарядах более представительно, но все же недостаточно ввиду комплексности данного показателя, не позволяющего более детально рассмотреть формирование и развитие детонационного процесса, что необходимо для понимания возможных причин отклонения от нормативных значений. Кроме того, оперативное проведение подобных исследований в лабораторных условиях практически не реализуемо, а натурные и масштабные эксперименты сохраняют достаточно сильную зависимость от условий проведения исследований [174, 175, 176], затрудняя выявление критических параметров и направлены скорее на определение эффективных показателей практического применения. Для повышения аналитической презентативности использован электромагнитный метод измерения массовой скорости продуктов взрыва за фронтом детонационной волны [177, 178, 179], позволяющий получить более детальное представление о процессе детонации в исследуемых ПЭВВ и, в перспективе, провести сравнение с другими взрывчатыми системами промышленного назначения. Этот метод исследования продолжает активно развиваться, совершенствуя точность измерений [180, 181], необходимую преимущественно при исследованиях

нанодисперсных смесей и индивидуальных ВВ, а также применяется в комбинированных методах исследования детонационных процессов [182], оставаясь относительно высокоинформативным методом исследования детонационных процессов.

Получение опорных значений детонационных характеристики и апробация методики проводились на образцах ПЭВВ «Березит®» марки Э-100, приготовленных в лабораторных условиях из сырья без применения регенераторов некондиционных эмульсионных матриц, представляющих собой механическую смесь эмульсионной матрицы «Березит®» марки «СБ1» и газогенерирующей добавки нитрит натрия. Исследования проводились в зарядах с ПВХ оболочкой диаметром 45 мм, плотность исследуемого ПЭВВ составила $0,987 \text{ г/см}^3$. Промежуточный заряд изготавливался из пенталита, обеспечивая формирование плоской ударной волны в веществе [183] с выходным импульсом порядка 7 км/с. Внешний вид собранного заряда, исследуемого электромагнитным методом во взрывной камере, представлен на рисунке 31.



Рисунок 31 – Внешний вид подготовленного к эксперименту заряда

В результате проведенных экспериментов получен профиль изменения массовой скорости в детонационной волне с учетом корректирующих зависимостей модифицированной методики, который представлен на рисунке 32.

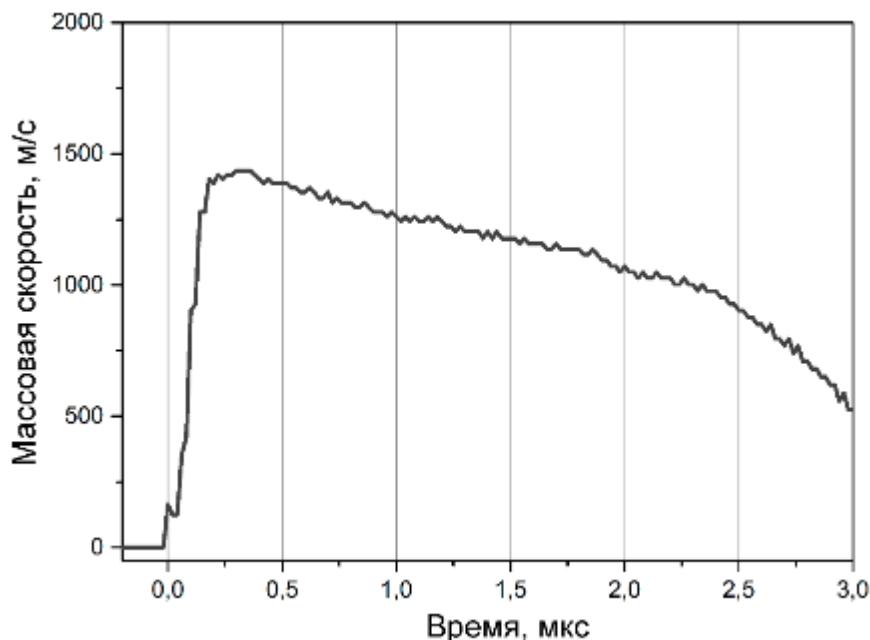


Рисунок 32 – Профиль изменения массовой скорости ПЭВВ «Березит®» марки Э-100 (d=45 мм)

Скорость детонации составила около 4,8 км/с, что указывает на сформированность детонационного процесса и отсутствие влияния промежуточного детонатора.

Некоторое снижение скорости детонации относительно заявленных в ТУ 7276-003-431204295932-2010 «Промышленные эмульсионные взрывчатые вещества «Березит®» характеристика логично согласуется с технически вынужденным уменьшением диаметра заряда при проведении первичных экспериментов, в силу параллельно проводимой калибровки объемов выборки измерительного оборудования. Однако стоит заметить, что для жидких и водонаполненных систем характерна крутая, практически пороговая динамика роста скорости детонации до предельных значений при незначительном росте диаметра заряда сверх фактического критического диаметра [179, 184]. В дальнейших исследованиях планируется увеличить геометрию зарядов и получить регламентированные значения скорости детонации для ПЭВВ на основе кондиционных сырьевых компонентов.

На рисунке 33 представлено сравнение профилей массовой скорости ПЭВВ «Березит®» марки Э-100 с «Аммонитом №6ЖВ».

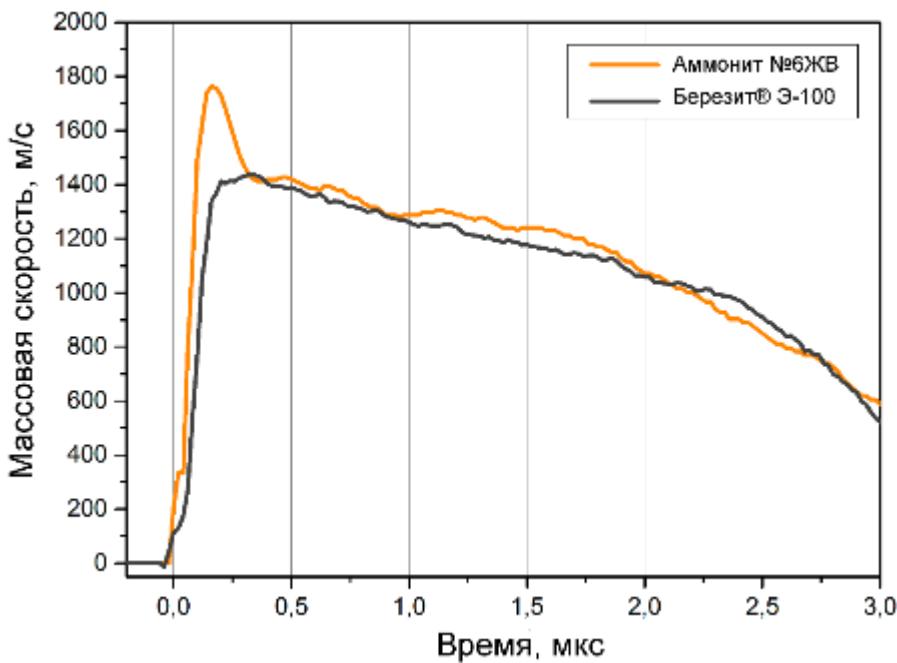


Рисунок 33 – Профили изменения массовой скорости ПЭВВ «Березит®» марки Э-100 ($d=45$ мм) и «Аммонит №6ЖВ» ($d=32$ мм)

Детонационные профили массовой скорости других водонаполненных взрывчатых систем имеют схожие характерные изменения формы в области «химпика», выражющиеся в его усеченном характере в сравнении с сухими смесевыми ПВВ и индивидуальными ВВ [185]. Такой же эффект наблюдается в случае ПЭВВ на примере «Березит®» марки Э-100, что особенно заметно в сравнении с профилем «Аммонита №6ЖВ». Отсутствие характерного «химпика» логично указывает либо на сверхбыстрые реакции, характерные для микроструктурированных систем, к которым можно отнести ПЭВВ [186], не регистрируемые при текущем разрешении осциллографа, либо, что с учетом ширины «химпика» Аммонита №6ЖВ представляется более вероятным, на отсутствие интенсивного энерговыделения, расходуемого на движение продуктов взрывного превращения в сторону развития процесса. Последнее предположение в случае именно водонаполненных взрывчатых систем вероятнее всего связано с наличием значительных количеств воды в исходном составе, но конкретный механизм реализации пока не ясен. Полученные профили позволяют в перспективе

не только сравнить возможность использования регенерированных сырьевых компонентов для производства ПЭВВ, достигающего по своим характеристикам исходных составов, но и послужат основой в исследовании механизмов развития и потенциальном управлении характеристиками детонационных процессов подобных взрывчатых систем.

В результате проведенных исследований отработана методика исследования детонационных характеристик ПЭВВ электромагнитным методом. Получены опорные профили изменения массовой скорости продуктов детонации, необходимые для последующих исследований ПЭВВ в зарядах большего диаметра с учетом внесения изменений рецептурного состава и способов изготовления ПЭВВ [162].

Способность к взрыву оценена на ПЭВВ «Березит®» марки Э-100, полученном на основе эмульсионной матрицы СБ1 из регенераторов. Исследования детонации проведены электромагнитным методом в зарядах с ПВХ оболочкой диаметром 45 и 60 мм.

Скорость детонации составила около 3,7 км/с, что несколько ниже полученной при испытаниях исходного ПЭВВ (4,8 км/с). Падение скорости детонации возможно связано с повышенным влиянием параметров заряда, вероятно, приходящихся на диаметры нарастающей скорости детонации. Повышение диаметра заряда до 60 мм привело к росту скорости детонации, достигающей значений, сопоставимых с значениями указанными в нормативных документах на ПЭВВ «Березит®». Параметры детонации представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Параметры детонации, исследуемых ПЭВВ

Наименование образца	Плотность, г/см ³	Диаметр заряда, мм	Скорость детонации, км/с	Максимальная массовая скорость, м/с	Максимальное давление взрыва, ГПа
Исходный образец «Березит®» марки Э-100	0,987	45	4,80	1435	6,80
Образец на основе регенераторов	0,990	45	3,70	1347	5,07
	0,950	60	5,15	1383	7,32

На рисунке 34 представлено сравнение профилей массовой скорости исследованных составов.

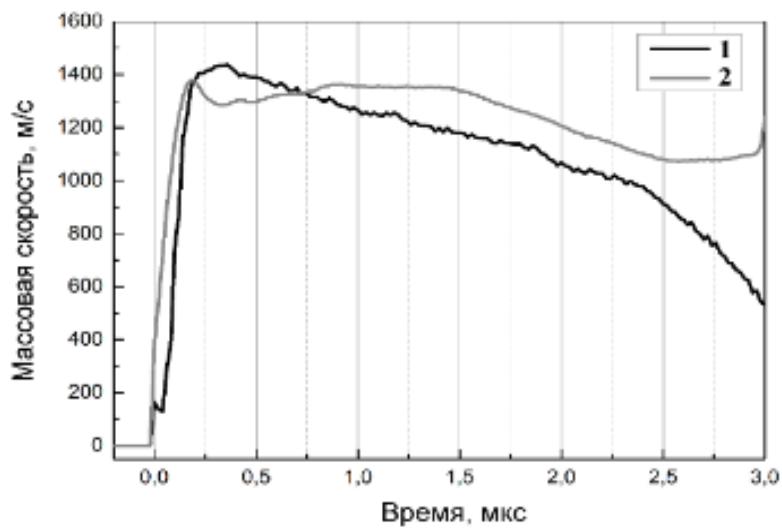


Рисунок 34 – Профили массовой скорости ПЭВВ «Березит» марки Э-100 исходного (1) и приготовленного на регенератах (2)

Из сравнения профилей можно сделать вывод о сходном протекании процесса детонации в обоих составах, отмечая практически идентичное нарастание и достигаемые предельные значения. Выраженный провал на интервале 0,3-0,8 мкс вероятно связан с локальными структурными особенностями газифицированной эмульсии и, учитывая последующий рост, не оказывает выраженного влияния на протекание детонационного процесса.

Полная детонация ПЭВВ, изготовленного на основе регенерированного сырья, и зафиксированные параметры детонационного процесса указывают на относительно эквивалентную работоспособность исследованного состава на основе регенерированных компонентов в сравнении с кондиционной продукцией.

4.6 Исследования чувствительности к удару

С целью оценки безопасности при производстве и применении эмульсии и ПЭВВ исследована чувствительность к удару по ГОСТ 4545-88 [163].

В результате проведенных экспериментов получены характеристики чувствительности к удару некондиционной эмульсии, эмульсии, подкисленной уксусной кислотой и газифицированной эмульсии. В таблице 17 приведены результаты определения частоты взрывов и нижнего предела чувствительности к

удару как по стандартной методике, так и с отклонениями от стандартной методики в виде использования прибора с затрудненным истечением вещества.

Таблица 17 – Частость взрывов и нижний предел чувствительности к удару эмульсии «Березит®»

Параметр	Некондиционная эмульсия	Эмульсия, подкисленная уксусной кислотой	Газифицированная эмульсия с плотностью ~ 0,9 г/см ³
Частость взрывов по ГОСТ 4545-88 [163]	0 %	0 %	(16-24) %
Нижний предел чувствительности к удару по ГОСТ 4545-88 [163]	> 500 мм	> 500 мм	> 500 мм
Нижний предел чувствительности к удару, 100 мг, затрудненное истечение вещества	не определялся	300 мм	120 мм

По ГОСТ 4545-88 [163] чувствительной к удару оказалась только газифицированная эмульсия частость взрывов которой в двух экспериментальных сериях составила 16 % и 24 %. Кроме того, были проведены дополнительные испытания через 7 часов после газификации эмульсии (плотность ~ 0,86 г/см³), а также спустя 1 неделю. Частость взрывов с высоты 500 мм в приборе 1 составила 10 % в сериях испытаний из 10 ударов.

Сенсибилизирующая роль газовых пузырьков при инициировании взрыва жидких ВВ при ударе широко исследована в классических работах Ф. Боудена и А. Иоффе [37, 187] и заключается в адиабатическом сжатии и разогреве газа в пузырьке. Процессы образования микрокумулятивных струй внутри пузырька способствуют более быстрому воспламенению и продолжению взрывной реакции в объеме жидкого ВВ. Реальная эффективность механизма кондуктивного разогрева пастообразных взрывчатых материалов при адиабатическом сжатии газовых полостей во время удара была продемонстрирована на примере заряда ПТ-М, где температура воздуха в пузырьке, согласно расчету, составляет 1622 К [165].

В статье [188] показано, что слишком меленький или слишком большой размер микросфер или пузырьков газа отрицательно сказывается на их сенсибилизирующей способности для эмульсионных ВВ. Таким образом снижение чувствительности к удару газифицированной эмульсии «Березит®» при хранении может быть связано с коалесценцией газовых включений.

При определении нижнего предела чувствительности к удару по ГОСТ 4545-88 [163] в условиях свободного истечения вещества все образцы оказались не чувствительны к ударному воздействию. Для гелеобразной эмульсии это и не удивительно, так как она обладает низкой вязкостью и не испытывает никакого сопротивления при радиальном вытекании из-под роликов. В условиях затрудненного истечения вещества чувствительными к удару оказались как газифицированная, так и подкисленная эмульсии.

Согласно ТР ТС 028/2012 [189], не допускается применять взрывчатые вещества с нижним пределом чувствительности к удару менее 100 мм. У ПЭВВ «Березит®» нижний предел близок к пороговому и составляет 120 мм, однако стоит учитывать, что условия определения показателя при этом отличаются от стандартных, поэтому данное сравнение не корректно.

Чувствительность к удару подкисленной эмульсионной матрицы можно объяснить условиями проведения эксперимента. Как уже отмечалось, при подборе роликов выбирались те, которые с затруднением входили в отверстие муфты. В связи с этим не представлялось возможным проконтролировать высоту плоского зазора между роликами и, следовательно, не исключалось наличие в нем воздушной прослойки помимо самой эмульсии. Таким образом во время удара в некоторой степени была возможна «газификация» эмульсионной матрицы, а стало быть, и ее сенсибилизация. Другой возможной причиной могло стать образование кавитационных пузырьков из-за возникающего отрицательного давления вследствие инерционных свойств быстро вытекающей через кольцевой зазор эмульсии при первом контакте ударника с роликом [165]. Последующий удар продолжающим движение грузом по эмульсии с пузырьками, заполненными парами жидкости и растворенными в ней газами приводит к адиабатическому

сжатию и инициированию взрыва. При этом появлению кавитации способствуют мельчайшие пузырьки воздуха, которые трудно удалить из жидкого ВВ при пробоподготовке.

Эксперименты, проведенные с использованием тензометрического датчика давления и фотодиода, подтверждают то, что в условиях свободного истечения вещества (по схеме, приведенной на рисунке 9) эмульсия беспрепятственно вытекает из-под роликов. Типичный вид такой осциллограммы представлен на рисунке 35а, по которому можно заключить, что рост и спад давления во время удара происходят аналогично картине холостого удара.

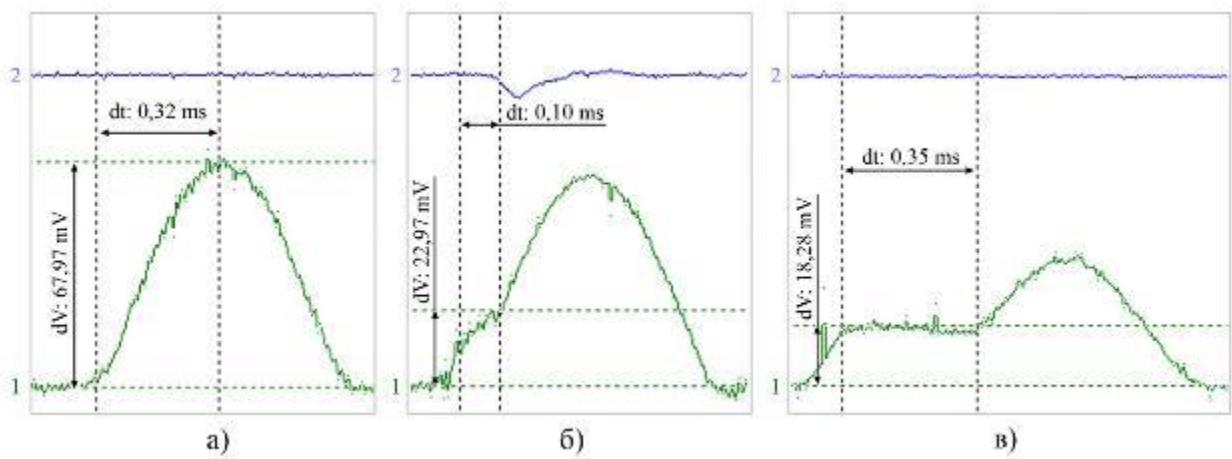


Рисунок 35 – Осциллограммы удара по ПЭВВ «Березит®»:
а) в модифицированном приборе 2; б) в приборе 1, без света, 30 мг; в) в приборе 1, общее освещение, 100 мг

Совершенно другой вид приобретают осциллограммы удара по ПЭВВ «Березит®» в приборе 1 (рисунок 35б и 35в), где наблюдается выраженная область течения эмульсии через зазор между муфтой и роликами (выход на плато после первой ступени подъема давления).

Стоит отметить, что относительно большое отклонение сигнала фотодиода от базовой линии наблюдалось только при взрыве навески массой 30 мг. Еле заметный сигнал фотодиода практически не отличающийся от фонового наблюдался при еще двух взрывах. В остальных случаях вспышка не фиксировалась вовсе. В аналогичных исследованиях с малочувствительным вязкотекучим взрывчатым веществом – динитроанизолом, вспышка при взрывах хорошо фиксировалась не смотря на наличие стальной муфты [190]. Можно

предположить, что слабые сигналы фотодиода или их отсутствие при взрыве эмульсии связаны с относительно низкой температурой взрыва, недостаточной для свечения продуктов, истекающих через зазор.

Результаты экспериментов приведены в сводной таблице 18.

Таблица 18 – Экспериментальные данные, полученные с помощью тензодатчика и фотодиода при ударе по ПЭВВ «Березит®» с высоты 500 мм

Масса, мг	Освещение	Взрыв/ отказ	Вспышка	Звук	$\tau_{\text{теч.}}$, мс	dV , мВ	$P_{\text{теч.}}$, ГПа
30	Без света	Взрыв	Да	Да	0,10	22,97	0,68
30	Общее	Взрыв	Нет	Да	0,08	20,63	0,61
38	Без света	Взрыв	Слабая	Да	0,11	21,09	0,63
41	Без света	Отказ	Нет	Нет	0,08	9,84	0,29
50	Общее	Отказ	Нет	Нет	0,12	14,53	0,43
60	Общее	Отказ	Нет	Нет	0,11	11,25	0,33
63	Общее	Отказ	Нет	Нет	0,13	13,59	0,40
65	Общее	Взрыв	Слабая	Да	0,20	19,69	0,58
75	Общее	Взрыв	Нет	Да	0,22	19,22	0,57
75	Общее	Взрыв	Нет	Да	0,20	17,81	0,53
100	Общее	Взрыв	Нет	Да	0,35	18,28	0,54

Как следует из таблицы 18 при увеличении массы навески наблюдается некоторая тенденция к увеличению времени течения эмульсии через кольцевой зазор. Время истечения в свою очередь определяется толщиной зазора между муфтой и роликами, которая от эксперимента к эксперименту немного отличается. Именно поэтому время истечения у навесок массой 30 и 60 мг примерно одинаково.

Из таблицы также следует, что взрывы происходят при давлениях течения выше 0,53 ГПа и отсутствуют при значениях ниже 0,43 ГПа. Т.е. можно говорить о значении давления течения, равном $0,48 \pm 0,05$ ГПа, при превышении которого возможен взрыв ПЭВВ «Березит®». Однако, нельзя утверждать, что при давлениях ниже установленного взрывов происходить не будет, т.к. еще одним параметром, влияющим на чувствительность, является величина самого зазора [165], которая в рамках проведенных экспериментов не фиксировалась. Вышесказанное справедливо для ситуации инициирования взрывчатого превращения посредством вязкотекучего разогрева ВВ, если же взрыв происходит из-за адиабатического

сжатия пузырьков газа, то данные значения критического давления могут объективно отражать чувствительность к удару ПЭВВ «Березит®».

Подводя итог можно сказать, что технологические операции по продавливанию эмульсии «Березит®» через узкие щели или отверстия в различных аппаратах по ее переработке могут представлять повышенную опасность, что обязательно необходимо учитывать при разработке технологической документации [166].

Согласно пункту 2.4 статьи 5 ТР ТС 028/2012 [189]: «Не допускаются для применения взрывчатые вещества, по результатам испытаний которых на чувствительность к удару нижний предел составляет менее 100 мм, а при испытаниях на чувствительность к трению нижний предел менее 200 МПа». Поэтому можно говорить о соответствии полученных ПЭВВ на регенерированных компонентах требованиям безопасности нормативных документов.

Глава 5. Промышленная технология рециклинга некондиционной эмульсионной матрицы на регенераты и получение новых ПЭВВ на их основе

5.1 Основные технические решения

Для разработки технологии промышленной переработки некондиционной эмульсии была разработана новая принципиальная схема отличающаяся от лабораторной. Схема представлена на рисунке 36. Принципиальная схема рассчитана на применение в качестве деэмульгатора только изопропилового спирта [191].

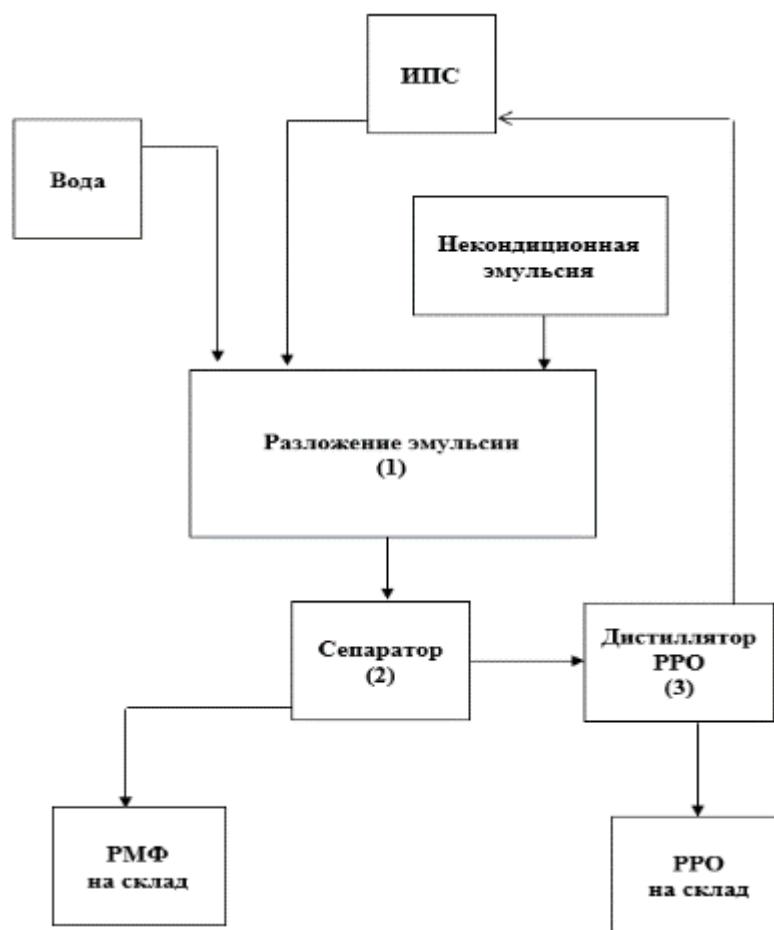


Рисунок 36 – Принципиальная блок-схема процесса переработки некондиционной эмульсии

Технологический процесс переработки некондиционной эмульсии состоит из следующих этапов:

- приготовления раствора деэмульгатора (ДЭ);
- загрузка некондиционной эмульсии (НЭ);

- деэмульгирование;
- разделение образовавшихся фаз регенерата раствора окислителя (РРО) и регенерата масляной фазы (РМФ);
- очистка РРО от ИПС;
- фасовка РРО и РМФ.

На основе принципиальной схемы была разработана промышленная технология переработки некондиционной эмульсионной матрицы эмульсионных взрывчатых веществ, получаемых на основе водных растворов аммиачной и топливного (масляной) раствора, и заключается в переработке некондиционных эмульсионных остатков (отходов) через стадию извлечения регенераторов растворов окислителя и топливного, их очистке и последующим возвращении в технологический процесс производства невзрывчатых компонентов эмульсионных взрывчатых веществ.

При использовании данной технологии решаются вопросы, связанные с экономией сырьевых ресурсов, за счет переработки эмульсионных отходов, извлечение исходных компонентов, в частности для использования во вторичном производстве ПЭВВ «Березит®», а также предотвращением сбросов вредных концентратов, содержащих неорганические соли (нитраты) и нефтепродукты, в окружающую среду. Подготовлены основные технические решения, описаны основные технологические операции, разработана технологическая схема с основным оборудованием.

Спроектирована технологическая схема мобильного пункта переработки некондиционной эмульсионной матрицы с основным оборудованием и разработан технологический регламент.

5.2 Общие конструктивные решения

Проектом предусматриваются следующие конструктивные решения:

- установка отдельного контейнера – модуля с необходимым технологическим оборудованием, для переработки и получения регенераторов, обеспечивающих компактность и возможность размещения непосредственно на

промышленной площадке в месте добычи, без строительства административно – хозяйственного комплекса зданий;

- организация пунктов хранения и размещения перерабатываемых некондиционных компонентов и отходов, получаемых регенераторов, монтаж коммуникаций;
- организация системы управления, контроля безопасности оборудования и производственных процессов;
- монтаж модульной котельной для обеспечения необходимого количества горячей воды и пара.

Основу модуля составляет 20 или 40-футовый сухой морской контейнер, разделенный на отдельные помещения внутренними перегородками с дверными группами. Контейнеры изнутри покрыты теплоизоляционным материалом. Стены и потолок облицованы листовым алюминием или нержавеющей сталью. Пол оббит листовой нержавеющей сталью с насечкой для противоскользения.

В каждом модуле предусмотрено наличие системы отопления и вентиляции, инженерной сети для удаления проливов, системы освещения и защиты от статического электричества, проведена шина заземления.

5.3 Описание технологического процесса

На рисунке 36 представлена технологическая схема мобильного пункта переработки некондиционной эмульсионной матрицы

Указанные этапы производства осуществляются в мобильном пункте, комплектуемом соответствующим технологическим оборудованием:

- приемный бункер шнекового транспортера поз. В-101;
- измельчитель твердой НЭ поз. И-101;
- шнековый транспортер поз. А-101;
- аппарат деэмульгирования поз. Д-101;
- мешалка поз. М-101;
- емкость с ИПС 200 л РВ-101;
- емкость хранения дистиллята ИПС РВ-102;

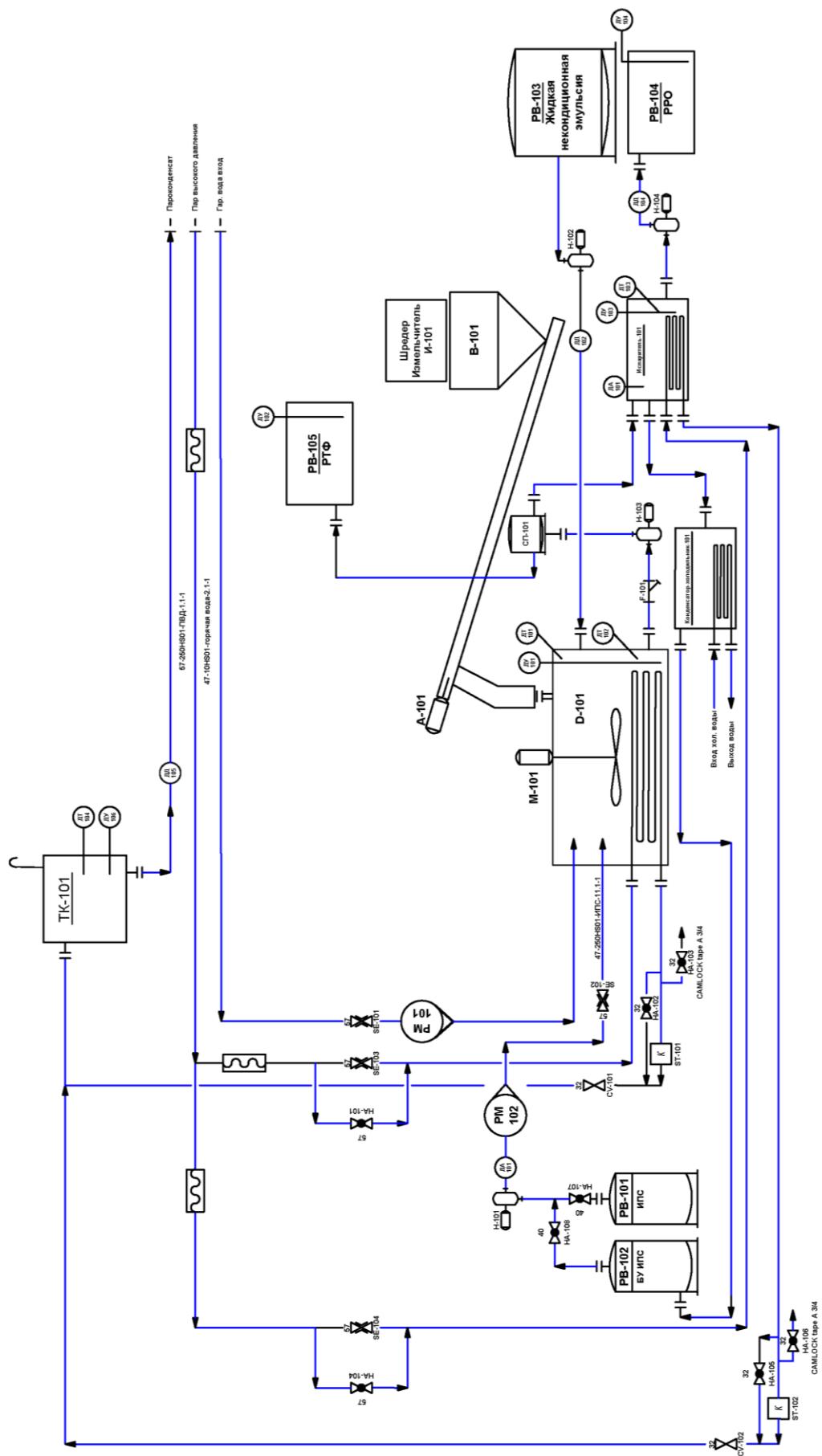


Рисунок 36 – Технологическая схема мобильного пункта переработки некондиционной эмульсионной матрицы

- емкость хранения дистиллята ИПС РВ-102;
- емкость хранения жидкой НЭ РВ-103;
- бочковой насос поз. Н-101 для подачи ИПС из емкости в аппарат деэмульгирования;
- шестеренный насос поз. Н-102 для подачи жидкой НЭ из емкости в аппарат деэмульгирования;
- перекачивающий насос поз. Н-103 из аппарата деэмульгирования;
- испаритель-101 для отгонки ИПС из РРО;
- фильтр поз. F-101 от абразивных частиц;
- конденсатор-холодильник-101 для конденсации паров ИПС;
- емкость хранения РРО поз. РВ-104;
- перекачивающий насос поз. Н-104 для очищенного РРО;
- емкость хранения РМФ поз. РВ-105;
- сепаратор поз. СП-101 для отделения водной фазы от масляной.

Характеристика основного и технологического оборудования представлена в таблице 19.

Таблица 19 – Характеристика основного и технологического оборудования

Позиция	Наименование оборудования	Кол., шт.	Техническая характеристика
В-101	Приемный бункер	1	V = 2 м3
А-101	Шнековый транспортер	1	Q = 9 тн /час N=7,5 кВт
D-101	Аппарат деэмульгирования	1	V = 2 м3 D = 1800 мм
M-101	Мешалка лопастная с мотор редуктором NMRV-90	1	D= 500 мм L=1700 мм N= 2,2 кВт
И-101	Шредер измельчитель	1	Q = 2,0 т/час V = 2 м3 2400×1000×2000 мм
F-101	Фильтр сетчатый	1	D = 219 мм L = 500 мм
СП-101	Сепаратор MAPX 207S-20	1	Q = 7,4 м3/час N= 7,5 кВт
Н-101	Насос бочковой NIRO 41-L-DL- SS	1	Q = 95л/мин H = до 14 м вод.ст.

Окончание таблицы 19

Позиция	Наименование оборудования	Кол., шт.	Техническая характеристика
Н-103, Н-104	Насос химический ХМ 15/50-К-55А-7,5/2Е-У2,5	2	Q = 15,0 м ³ /час Н= 50 м вод.ст. N= 7,5 кВт n =2900 об/мин IP54
РВ-101, РВ-102	Емкость для хранения ИПС	2	V = 0,2 м ³
РВ-103	Емкость для хранения жидкой НЭ	1	V = 1 м ³
ДА-101	Газоанализатор Газконтроль-01СТ с термокаталитическим сенсором (СТ)	1	Модификация сенсора СТ-С3Н8О-50 от 0 до 2,0 %
РВ-104	Емкость для хранения РРО	1	V = 2 м ³
РВ-105	Емкость для хранения РМФ	1	V = 0,5 м ³
ТК-101	Сборник конденсата	1	V = 0,1 м ³
Н-102	Насос Bowie 3"	1	Q=1,2 м ³ /мин n = 400 об/мин P = 0,69 МПа
Испаритель-101	Емкость с рубашкой для отгонки ИПС из РРО	1	V = 2 м ³ D = 1800 мм
Конденсатор-холодильник-101	Конденсатор для ИПС	1	V = 0,5 м ³

Приготовление раствора деэмульгатора производится в аппарате деэмульгирования поз. D-101 объемом 2 м³. Аппарат выполнен из нержавеющей стали, и оснащен перемешивающими устройствами турбинного типа поз. М-101 и внутренним змеевиком. Аппарат должен быть герметичным.

В начале процесса приготовления раствора деэмульгатора, в аппарат растворения заливается расчетное количество горячей воды. Подача воды в оборудование осуществляется по технологической линии л.2.1-1 от коллектора прямой горячей воды из модульной котельной. Расход воды контролируется расходомером поз. РМ-101, установленным на трубопроводе подачи горячей воды в дисольвер поз. D-101. Схемой ПАЗ и С предусмотрено автоматическое закрытие отсекателя поз. SE-101, установленного перед ротаметром, по окончанию операции дозирования порции горячей воды в количестве согласно технологической карте.

ИПС доставляют в модуль в 200-литровых металлических бочках.

Из бочек ИПС поз. РВ-101 перекачиваются бочковым насосом Н-101 в аппарат деэмульгирования поз. Д-101. Расход ИПС контролируется расходомером поз. РМ-102. Также предусмотрена возможность подачи ИПС из емкости поз. РВ-102, в которую он поступает после отгонки от РРО. Выбор необходимой емкости осуществляется открытием соответствующих вентилей НА-107 или НА-108.

Уровень жидкой фазы в аппарате деэмульгирования поз. Д-101 измеряется уровнемером поз. ДУ-101, в диапазоне значений от 5 до 90 %. Схемой защиты предусмотрено наличие блокировок при достижении уровня в емкости минимального – 5 % и максимального – 80 % значений. При повышении значения уровня в емкости 80% выполняется автоматическое отключение бочкового насоса поз. Н-101 и закрытие отсечного клапана поз. СЕ-102, установленного на трубопроводе подачи ИПС в аппарат деэмульгирования.

Для защиты насоса поз. Н-101 от «сухого» хода, на трубопроводе нагнетания ИПС установлен датчик давления поз. ДД-101. Схемой защиты предусмотрена блокировка, автоматически останавливающая работу насоса при достижении давления в трубопроводе нагнетания насоса минимального значения – 0,05 МПа.

По окончанию процесса дозирования порции ИПС, в аппарат деэмульгирования поз. Д-101, включают в работу мешалку поз. М-101 и загружается расчетное количество некондиционной эмульсии.

Твердая некондиционная эмульсия должна пройти предварительное измельчение в устройстве поз. И-101.

Дозирование твердой некондиционной эмульсии осуществляется путем загрузки её в приемный бункер поз. В-101 и последующим включением в работу шнекового транспортера поз. А-101. Для регулирования скорости дозирования НЭ в аппарат деэмульгирования, электродвигатель транспортера поз. А-101 оснащен частотным преобразователем.

Дозирование жидкой некондиционной эмульсии осуществляется посредством насоса поз. Н-102 через трубопровод из кубовой емкости поз. РВ-103. Для защиты насоса поз. Н-102 от «сухого» хода, на трубопроводе нагнетания жидкой некондиционной эмульсии установлен датчик давления поз. ДД-102.

Схемой защиты предусмотрена блокировка, автоматически останавливающая работу насоса при достижении давления в трубопроводе нагнетания насоса минимального значения – 0,05 МПа.

При повышении значения уровня в дисольвере до 80 % выполняется автоматическое отключение шнекового транспортера поз. А-101 или насоса поз. Н-102, и закрытие отсекателя поз. SE-101, установленного на трубопроводе воды л. 2.1-1.

Процесс деэмульгирования протекает в течение 2-4 часов (определяется опытным путем) при постоянно работающей мешалке поз. М-101, для поддержания концентрационного и температурного фона по всему объему раствора. Схемой защиты предусмотрен запрет пуска мешалок дисольвера при значении уровня жидкой фазы в нем менее 10 %, т.е. ниже расположения опорной втулки вала перемешивающих устройств.

Температура жидкой фазы в дисольвере контролируется термопреобразователями поз. ДТ-101, 102, и поддерживается в диапазоне 50...60 °C путем регулирования автоматическим открытием запорного отсекателя поз. SE-103, установленного на трубопроводе пара л.1.1-1. Схемой защиты предусмотрена сигнализация максимального значения температуры в дисольвере + 70 °C, и блокировка на автоматическое закрытие отсекателя поз. SE-103, установленного на трубопроводе пара л.1.1-1 перед входом во внутренний змеевик дисольвера, при достижении температуры жидкой фазы в дисольвере значения 75 °C.

По завершению процесса деэмульгирования смесь РРО, ИПС и РМФ перекачивается центробежным насосом поз. Н-103 в сепаратор поз. СП-101 для отделения РРО с ИПС от масляной фазы. Для защиты насоса поз. Н-103 от «сухого» хода на трубопроводе нагнетания установлен датчик давления поз. ДД-103. Схемой защиты предусмотрена блокировка, автоматически останавливающая работу насоса при достижении давления в трубопроводе нагнетания насоса поз. Н-103 минимального значения – 0,05 МПа. Для защиты рабочего колеса насоса поз. Н-103 от абразивных частиц, на линии всасывания установлен фильтр поз. F-101.

Фаза РРО с ИПС поступает из сепаратора в поз. Испаритель-101 для отделения ИПС. В Испарителе-101 происходит отгонка ИПС в Конденсатор-холодильник-101. Температура жидкой фазы в Испарителе-101 контролируется термопреобразователем поз. ДТ-103, и поддерживается в диапазоне +85...+90 °C путем регулирования автоматическим открытием запорного отсекателя поз. СЕ-104, установленного на трубопроводе пара л.1.1-1. Схемой защиты предусмотрена сигнализация максимального значения температуры в Испарителе +95 °C, и блокировка на автоматическое закрытие отсекателя поз. СЕ-104, установленного на трубопроводе пара л.1.1-1 перед входом во внутренний змеевик Испарителя, при достижении температуры жидкой фазы в нем значения +100 °C. Полученный дистиллят ИПС поступает в емкость поз. РВ-102. Процесс отгонки завершается, когда концентрация ИПС, определяемая Газоанализатором поз. ДА-101 снижается до 0 %.

Промежуточное хранение РРО проводится в горизонтальной емкости поз. поз. РВ-104 ($V=2\text{ м}^3$), выполненной из нержавеющей стали. Подача очищенного РРО в емкость хранения поз. РВ-104 осуществляется насосом поз. Н-104. Для защиты насоса поз. Н-104 от «сухого» хода, на трубопроводе перекачивающем РРО установлен датчик давления поз. ДД-104. Схемой защиты предусмотрена блокировка, автоматически останавливающая работу насоса при достижении давления в трубопроводе нагнетания насоса минимального значения – 0,05 МПа.

РМФ поступает из сепаратора в ёмкость хранения РМФ поз. РВ-105, представляющую собой металлический бак объемом 0,5 м³. Уровень в емкости поз. РВ-105 контролируется уровнемером поз. ДУ-102. Схемой защиты предусмотрена сигнализация максимального – 80% уровня в емкости поз. РВ-105.

Для подготовки оборудования и коммуникаций к проведению ремонтных работ или при плановой остановке работы оборудования модуля, должна быть предусмотрена возможность продувки их сухим воздухом или промывки горячей водой.

Подача горячей воды в технологические трубопроводы и оборудование модуля для их промывки производится по стационарной линии л.2.2-1.

Для обеспечения оптимальных значений температуры воздуха в помещении модуля в холодный период, предусмотрено наличие в нем водяного калорифера и вентилятора, обеспечивающего принудительную циркуляцию воздуха в помещении через воздушно-водяной теплообменник, в который подается горячая вода. В теплый период года циркуляция воздуха обеспечивается работой вентилятора при отключенном воздушно-водяном теплообменнике.

5.4 Нормы технологического процесса

Основные нормы технологического процесса представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Основные нормы технологического режима

Аппарат, технологическая линия, номер позиции, где установлен датчик	Параметр, его функционально обозначение, единицы измерения	Значение параметров срабатывания сигнализации и блокировки	Способ контроля (визуальный, автоматический, аналитический)	Средство контроля, методика
1	2	4	5	6
Трубопровод воды в диссольвер поз. D-101	Количество воды в поз. D-101, литров на импульс	Согласно технологической карте Закрытие отсечного клапана SE-101 при заливе заданного количества горячей воды	Автоматический	Расходомер-счетчик PM-101
Дозирование компонентов твердой НЭ в приемный бункер поз. В-101	Расход компонентов в приемный бункер поз. В-101, кг/ч	Согласно технологической карте	Визуальный	Учет количества контейнеров, мешков
Дозирование жидкой НЭ в диссольвер поз. D-101	Расход компонентов в диссольвер поз. D-101, кг/мин	Согласно технологической карте	Автоматический	Учет количества контейнеров
Дозирование ИПС в диссольвер поз. D-101	Расход ИПС в диссольвер поз. D-101	Согласно технологической карте	Автоматический	Расходомер-счетчик PM-102
Аппарат растворения (диссольвер) поз. D-101	Температура раствора, °C	Ah = +70°C - сигнализация; Sh = +75°C – закрытие клапана поз. SE-103 подачи пара в змеевик	Автоматический	Термопреобразователь и ДТ-101, 102

Продолжение таблицы 20

Аппарат, технологическая линия, номер позиции, где установлен датчик	Параметр, его функционально обозначение, единицы измерения	Значение параметров срабатывания сигнализации и блокировки	Способ контроля (визуальный, автоматический аналитический)	Средство контроля, методика
1	2	4	5	6
Аппарат растворения (диссольвер) поз. D-101	Уровень жидкой фазы в дисольвере, %	Al =15% - сигнализация Ah =70% - сигнализация S11 =10% – запрет пуска мешалок поз М-101; S12 =5% - остановка насоса поз. Н-103; Sh = 80% – остановка шнекового транспортера поз. А -101 или насоса Н-102, насоса Н-101, закрытие отсечного клапана поз. SE-101	Автоматический	Уровнемер ДУ-101
Насос бочковой поз. Н-101	Давление в трубопроводе нагнетания насоса	Sl = 0,05 МПа - остановка насоса поз. Н-101	Автоматический	Датчик давления ДД-101
Шестеренный насос поз. Н-102	Давление в трубопроводе нагнетания насоса	Sl = 0,05 МПа - остановка насоса поз. Н-102	Автоматический	Датчик давления ДД-102
Центробежный насос поз. Н-103	Давление в трубопроводе нагнетания насоса	Sl = 0,05 МПа - остановка насоса поз. Н-103	Автоматический	Датчик давления ДД-103
Емкость для хранения РТФ поз. РВ-105	Уровень жидкой фазы в емкости, %	Ah =80% - сигнализация Sh =90% - остановка сепаратора поз СП-101	Автоматический	Уровнемер ДУ-102
Испаритель-101	Температура раствора, °C	Ah = +95°C - сигнализация; Sh = +100°C – закрытие клапана поз. SE-104 подачи пара в змеевик	Автоматический	Термопреобразователь ДТ-103
	Концентрация ИПС, %	Sl =0 % - закрытие клапана поз. SE-104 подачи пара в змеевик, включение насоса Н-104	Автоматический	Газоанализатор ДА-101
	Уровень жидкой фазы в емкости, %	Ah =70% - сигнализация Sh = 80% – остановка сепаратора поз СП-101	Автоматический	Уровнемер ДУ-103

Окончание таблицы 20

Аппарат, технологическая линия, номер позиции, где установлен датчик	Параметр, его функционально обозначение, единицы измерения	Значение параметров срабатывания сигнализации и блокировки	Способ контроля (визуальный, автоматический аналитический)	Средство контроля, методика
1	2	4	5	6
Центробежный насос поз. Н-104	Давление в трубопроводе нагнетания насоса	$Sl = 0,05 \text{ МПа}$ - остановка насоса поз. Н-104	Автоматический	Датчик давления ДД-104
Емкость хранения РРО поз. PB-104	Уровень жидкой фазы в емкости, %	$Ah = 70\%$ - сигнализация $Sh = 80\%$ - остановка насоса поз. Н-104	Автоматический	Уровнемер ДУ-104
Емкость хранения ИПС поз. PB-102	Уровень жидкой фазы в емкости, %	$Ah = 70\%$ - сигнализация $Sh = 80\%$ - закрытие клапана поз. SE-104 подачи пара в змеевик	Автоматический	Уровнемер ДУ-105
Центробежный насос поз. Н-105	Давление в трубопроводе нагнетания насоса	$Sl = 0,05 \text{ МПа}$ - остановка насоса поз. Н-105	Автоматический	Датчик давления ДД-105
Сборник конденсата поз. TK-101	Температура жидкой фазы, $^{\circ}\text{C}$	$T = +80 \dots +90^{\circ}\text{C}$	Автоматический	Термопреобразователь ДТ-104
	Уровень жидкой фазы в сборнике, %	$Al = 30\%$ - сигнализация $Ah = 70\%$ - сигнализация $Sl = 10\%$ - остановка насоса поз Н-105. $Sh = 80\%$ - автоматическое включение насоса поз Н-105	Автоматический	Уровнемер ДУ-106

5.5 Материальный баланс

Материальный баланс составлен на разовую переработку 1 т некондиционной эмульсии и концентрацию деэмульгатора 20 масс. % и представлен в таблице 21.

Таблица 21 – Материальный баланс

№ п/п	Наименование компонентов	Расход на загрузку	
		кг	% масс
1	Некондиционная эмульсия	1000	50,0
2	ИПС	200	10,0
3	Вода	800	40,0
	Итого	2000	100,0

Выход и количественный состав регенераторов зависит от количественного состава перерабатываемой эмульсионной матрицы и определяется после каждой загрузки.

5.6 Вспомогательные системы

Описываемой технологической схемой переработки некондиционной эмульсионной матрицы предусмотрено наличие нескольких вспомогательных систем, необходимых для нормального функционирования оборудования модулей и обеспечения требуемых значений параметров технологического процесса.

Использование пара предусмотрено для осуществления процессов деэмульгирования эмульсии, очистки РРО от ИПС, горячей воды на технологические нужды и отопление мобильного пункта. Обеспечение производства паром производится работой модульной котельной.

Вода используется для приготовления раствора деэмульгатора, производственных нужд, для пожаротушения.

Для технологических нужд вода используется в качестве исходного сырья в процессах производства пара и горячей воды в модульной котельной.

5.7 Промывка и чистка технологического оборудования

Промывке подлежит следующее оборудование: аппарат деэмульгирования поз. D-101, сепаратор поз. СП-101, аппарат очистки РРО от ИПС поз. Испаритель-101, емкость хранения РРО поз. РВ-104, насосы поз. Н-102 – 104.

Периодичность промывки оборудования зависит от загруженности технологической линии – перед остановкой линии на простой и перед проведением ремонтных работ, но не реже 1 раза в месяц.

Промывка осуществляется в следующей последовательности – вода по линии 2.1-1 и, частично через насос поз. Н-102 заливается в аппарат деэмульгирования поз. D-101 до максимального рабочего уровня в аппарате 80%, где нагревается до температуры 50-60 °С. Затем включается мешалка поз М-101, и производится промывка аппарата от отложений селитры и масла. Далее, промывную воду

перекачивают насосом поз. Н-103 через сепаратор поз. СП-101 в аппарат очистки РРО от ИПС поз. Испаритель-101 до максимального рабочего уровня в аппарате 80%, где нагревают ее до температуры 50-60°C. После остановки насоса поз. Н-103 включают в работу насос поз. Н-104, перекачивающий промывную воду в емкость хранения РРО поз. РВ-104 до уровня, не превышающего 80 %.

Промывочную воду из емкости РВ-104 сливают в СЗМ и доставляют на заряжаемый блок, где ее используют в качестве забойки при заряжании скважин.

В конце каждой рабочей смены подлежит поверхностной очистке все технологическое оборудование модуля переработки НЭ.

При остановках на длительное время (ремонт), кроме промывки производится сухая чистка оборудования.

Сухая чистка осуществляется снаружи и внутри. Сметки собираются в мешки и подлежат уничтожению сжиганием.

Пропарка оборудования производится перед проведением технического обслуживания оборудования (ТО) в системе ППР, а также перед проведением срочных ремонтных работ при поломке оборудования.

Пропарка оборудования производится до полного очищения. Контроль полноты очищения производится визуально, с помощью переносной лампы во взрывобезопасном исполнении. После пропарки детали, подлежащие сварочным работам, протираются ветошью. Отработанная ветошь собирается в мешки и уничтожается с отходами сжиганием на полигоне. Сброс загрязненного конденсата от пропарки оборудования производится в дренажную заглубленную емкость.

5.8 Обеспечение безопасности технологического процесса

5.8.1 Пожаровзрывоопасные и токсичные свойства основных веществ и меры безопасности при работе с ними

5.8.1.1 Эмульсионная матрица

Эмульсионная матрица является пожароопасным и токсичным веществом.

Согласно ГОСТ 12.1.044-2018 [192] эмульсия относится к трудногорючим веществам. Температура самовоспламенения (при времени задержки 30...60 с)

равна 285...300 °C.

Эмульсионная матрица с относительной плотностью 1,32 кг/л (относительно идеальной расчетной плотности на применяемых компонентах) и выше, нечувствительна к механическим воздействиям и взрывному импульсу (промежуточный детонатор 400 г тротила) в диаметре открытого заряда более 500 мм.

При длительном воздействии на эмульсионную матрицу открытого огня происходит возгорание её поверхностных слоёв вследствие испарения воды, последующее горение эмульсии происходит только при наличии источника огня.

При горении эмульсионной матрицы выделяются высокотоксичные газообразные продукты: окись углерода (угарный газ) и диоксид азота – который в 6,5 раз превышает угарный газ по токсичности.

При возгорании эмульсионной матрицы в ёмкости, её надо залить большим количеством воды. Не тушить бушующий огонь!

При возникновении пожара внутри помещения изготовления эмульсионной матрицы и в соседних помещениях – обильно поливать ёмкости с эмульсионной матрицей холодной водой.

При проливах эмульсионной матрицы её необходимо собрать ветошью, которая подлежит уничтожению сжиганием.

Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны должен проводиться в соответствии с требованиями, изложенными в ГОСТ 12.1.005-88 [193].

При обращении с эмульсионной матрицей, имеющей температуру +60°C, необходимо применять индивидуальные средства защиты органов дыхания (респираторы), кожи (перчатки термо- и маслобензостойкие), глаз (специальные очки). При обращении с эмульсионной матрицей, имеющей температуру +59°C и ниже, защита органов дыхания не требуется.

Помещение, в котором осуществляется переработка эмульсионной матрицы, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствующей требованиям ГОСТ 12.4.021-75 [194], а над аппаратом деэмульгирования

(установка предварительного разделения на фазы) дополнительно устанавливается местный воздухоотсос (зонт).

Эмульсионная матрица, согласно ГОСТ 19433-88 [195], относится к классу 5 (окисляющие вещества), подклассу 5.1, серийный номер по списку ООН – 3375 («эмulsionия, суспензия или гель нитрата аммония, используемые в качестве промежуточного сырья при производстве бризантных взрывчатых веществ (ЭНА)»).

Код экстренных мер, при перевозке эмульсионной матрицы автомобильным транспортом – 24Э.

Транспортирование эмульсионной матрицы по железным и автомобильным дорогам производится в цистернах (емкостях) типа «термос» («танкконтейнеры») или в тысячелитровых контейнерах типа «IBC» с линейными размерами не более $1,2 \times 1,2 \times 1$ м.

5.8.1.2 Раствор окислителя

Раствор окислителей, согласно ГОСТ 12.1.044-2018 [192], относится к негорючим веществам.

При температуре 70 °С и выше, из раствора выделяется аммиак, ПДК которого составляет 20 мг/м³ (см. поз. 123 ГН 2.2.5.3532-18 [196])

По воздействию на человека аммиак относится к 3-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76 [197] (вещество умеренно опасное).

При обращении с раствором необходимо применять индивидуальные средства защиты: термо- и химически стойкие перчатки, химически стойкие очки, спецодежду и обувь.

При утечках или разливе раствора принять меры и действия для их прекращения.

Меры и действия при утечках и проливе:

- убрать из зоны разлива материалы, могущие воспламеняться (бумага, дерево, ветошь и т.п.);
- забросать зону разлива песком, землей или другими негорючими

адсорбирующими материалами;

- при больших утечках для предупреждения дальнейшего разлива раствора огородить место разлива насыпью (барьером);
- удалить весь незадействованный персонал из помещения;
- место разлива промыть обильным количеством воды.

Производственные помещения, в которых готовится раствор окислителя, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией, соответствующей требованиям ГОСТ 12.4.021-75 [194].

Согласно ГОСТ 19433-88 [195], раствор окислителя относится к классу 5, подклассу 5.1. Транспортировка раствора по железным и автомобильным дорогам производится в цистернах (емкостях) типа «Термос».

5.8.1.3 Масляная фаза

Смесь нефтепродуктов с эмульгаторами, согласно ГОСТ 12.1.044-2018 [192], относится к горючим веществам.

Температура самовоспламенения, в зависимости от компонентного состава 300....350 °С.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) рабочей зоны паров углеводородов составляет 300 мг/м³ (по алифатическим соединениям, в пересчёте на углерод – см. поз. 1918 [196]).

По степени воздействия на организм человека смесь относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76 [197].

При отборе проб и проведении анализов необходимо применять респиратор, термо- и химически стойкие перчатки, очки и спецодежду. При незначительных разливах место разлива забросать песком или землей, после чего образовавшуюся массу собрать в полиэтиленовые мешки и уничтожить.

5.8.1.4 Изопропиловый спирт

ИПС, согласно ГОСТ 12.1.044-2018 [192], относится к горючим веществам. Легко воспламеняется от искр и пламени. Пары образуют с воздухом

взрывоопасные смеси. Горит с образованием токсичных газов.

Температура самовоспламенения составляет 455 °С, предельно допустимая концентрация (ПДК) рабочей зоны 10 мг/м³ (см. поз. 1567 [196]). ИПС обладает наркотическим действием. Отравление возможно при вдыхании паров при превышении ПДК.

По степени воздействия на организм человека относится к 3-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76 [197].

Место для работы с продуктом оборудуют приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с СНиП 41-01-2003 [198] и СП 2.2.3670-20 [199]. Вещество является ЛВЖ. Источники возгорания должны быть изолированы – огнетушители должны быть всегда под рукой. При сливо-наливных операциях соблюдают правила защиты от статического электричества. Соблюдение правил хранения. Использование средств индивидуальной защиты. Средства защиты органов дыхания в аварийных ситуациях – противогаз марки А или БКФ.

Хранить в специально оборудованных металлических резервуарах, бочках, бутылях в соответствии с правилами хранения огнеопасных веществ.

Контроль воздушной среды производственных помещений осуществляют с помощью автоматического стационарного сигнализатора и газоанализаторов, позволяющих определять довзрывоопасную и предельно допустимую концентрацию паров изопропилового спирта.

Электрооборудование и освещение должны быть во взрывобезопасном исполнении, оборудование и трубопроводы – заземлены.

При утечке не прикасаться к пролитому веществу устраниТЬ течь с соблюдением мер предосторожности. Перекачать содержимое в исправную емкость или емкость для слива с соблюдением условий смешения жидкостей. Проливы оградить земляным валом, промыть большим количеством воды. Не допускать попадания вещества в водоемы, подвалы, канализацию. Испорченный продукт собрать в емкости и вывезти для утилизации, соблюдая меры пожарной безопасности.

Средства пожаротушения: воздушно-механическая пена на основе

пенообразователей ПО-1Д, ПО-ЗАИ; «САМПО» с оптимальной интенсивностью подачи пены $0,3 \text{ дм}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Кроме того, песок, вода, кошма и другие средства.

5.8.2 Требования пожарной безопасности

Технологический процесс переработки НЭ в мобильном пункте по уровню пожарной опасности, согласно ГОСТ 12.3.047-98 [200], относится к технологическим процессам, в которых обращаются пожаровзрывоопасные вещества в количестве, меньшем порогового значения, т.к. критерий аддитивности $g < 1$.

В данном технологическом процессе нагрев смеси горючих жидкостей производится выше температуры вспышки (в закрытом тигле) для наиболее опасного компонента (ИПС).

Технология процесса деэмульгирования и конструкция технологического модуля исключает возможность образования аэрозоля горючей жидкости.

Мобильный пункт по взрывопожарной и пожарной опасности имеет категорию А, Класс зоны по ПУЭ В - Ia.

Противопожарная защита технологического процесса должна обеспечиваться применением оборудования и инженерных сетей в взрывозащищенном исполнении, а также наличием в модульном узле интегрированной системы пожарной безопасности, состоящей из:

- автоматической пожарной сигнализации (АПС);
- системы оповещения и управления эвакуацией людей при пожаре (СОУЭ);
- системы автоматического пожаротушения (АПТ).

Противопожарная защита в пределах площадки мобильного пункта должна обеспечиваться:

- устройством пожарного водопровода;
- применением средств пожаротушения и соответствующих видов пожарной техники;
- возможностью аварийного отключения оборудования;

- организацией своевременной эвакуации людей и обеспечением обслуживающего персонала средствами коллективной защиты от опасных факторов пожара.

Обеспечение пожарной безопасности должно быть выполнено в соответствии с требованиями Федерального закона от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [201].

Выбор огнетушащих веществ, автоматических установок пожарной сигнализации и оповещения, количества, быстродействия и производительности установок пожаротушения осуществляется в соответствии с требованиями СП 5.13130.2009 «Системы противопожарной защиты. Установки пожарной сигнализации и пожаротушения автоматические» [202], СП 3.13130.2009 «Система оповещения и управления эвакуацией людей при пожаре» [203], а также другими нормативными документами.

Применяемые системы противопожарной защиты и пожаротушения должны обеспечивать эффективное тушение пожара, быть безопасными для людей, и иметь возможность свободного доступа к ним эксплуатационного персонала.

5.8.3 Требования к электрооборудованию

Вновь устанавливаемое электрооборудование должно отвечать требованиям, изложенным в Федеральных нормах и правилах в области промышленной безопасности «Правила безопасности при производстве, хранении и применении взрывчатых материалов промышленного назначения» (утвержденных приказом Ростехнадзора от 3 декабря 2020 года № 494) [204].

Для предупреждения возможности возникновения опасных искровых разрядов, на технологическом оборудовании и коммуникациях, предназначенных для приема, переработки и перемещения веществ – диэлектриков, должны быть реализованы мероприятия по обеспечению защиты от статического электричества, в соответствии с [204].

Категория надежности электроснабжения:

- первая – для противопожарных насосов, систем охранной и

противопожарной сигнализации, аварийного освещения;

- вторая, третья – для остальных потребителей.

5.8.4 Отклонения от технологического процесса и аварийные ситуации

Возможные аварийные ситуации и мероприятия по их ликвидации представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Мероприятия по ликвидации аварийных ситуаций.

№	Наименование аварийной ситуации, внешние проявления	Вероятные причины возникновения аварийной ситуации	Действия персонала и способ устранения аварии
1	Внезапное (аварийное) отключение электроэнергии.	Неполадки на подстанции, сбой включения резервного источника электроэнергии.	1.Прекратить загрузку новых компонентов. 2.Продублировать остановку электрооборудования, нажатием кнопок выключения. 3.Привести средства пожаротушения в состояние готовности. 4. Контролировать температуру среды в оборудовании. В случае самопроизвольного повышения температуры в нем, отключить подачу пара и подать в него воду 5. Дождаться ситуацию руководству, следовать его указаниям.
2	Внезапное (аварийное) прекращение подачи пожарохозяйственной воды в трубопроводы наружной площадки.	Неполадки работе оборудования подачи пожарохозяйственной воды, сбой включения резервного оборудования.	1.Привести средства пожаротушения в состояние готовности. 2. Цикл растворения в дисольвере довести до конца. Новый цикл не начинать до возобновления подачи воды. 3.Дождаться ситуацию руководству, следовать его указаниям.
3	Внезапное (аварийное) отключение пара.	Неполадки работе оборудования модульной котельной, на паропроводе.	1.Прекратить загрузку новых компонентов. 2.Закрыть арматуру на трубопроводах подачи пара на обогрев. 3. Контролировать температуру среды в оборудовании

Окончание таблицы 22

№	Наименование аварийной ситуации, внешние проявления	Вероятные причины возникновения аварийной ситуации	Действия персонала и способ устранения аварии
			4. Доложить ситуацию руководству, следовать его указаниям.
4	Внезапное (аварийное) отключение подачи сжатого воздуха.	Неполадки в работе компрессора.	1.Прекратить расходование воздуха на продувку оборудования и трубопроводов, для экономии запаса воздуха в ресиверах. 2.Прекратить загрузку новых компонентов. 3.Подготовить установку к аварийной остановке и опорожнению оборудования и трубопроводов. 4. Доложить ситуацию руководству, следовать его указаниям.
5	Загорание эмульсии или ИПС в оборудовании	Нарушение требований пожарной безопасности.	1.Включить пожарную сигнализацию; 2.Вывести весь персонал из помещения; 3.Сообщить в пожарную часть 5.Надеть изолирующие противогазы (для лиц из числа персонала, занятых в тушении); 6.Залить аппараты большим количеством воды.
6	Загорание горючих компонентов (ДТ, масла и т.д.)	Нарушение требований пожарной безопасности.	1.Включить пожарную сигнализацию; 2.Вывести весь персонал из помещения; 3.Сообщить в пожарную часть 5.Надеть изолирующие противогазы (для лиц из числа персонала, занятых в тушении); 6.Приступить к тушению пожара (не используя воду) углекислотными, пенными огнетушителями. Можно использовать кошму и песок.

5.8.5 Средства индивидуальной защиты

Эксплуатационному персоналу, занятому в технологическом производстве в мобильном пункте, в соответствии с действующими «Типовыми отраслевыми нормами бесплатной выдачи одежды, специальной обуви и других

индивидуальных средств защиты работникам химических производств» рекомендуется использовать следующие индивидуальные средства защиты:

- костюм мужской х/б (куртка, брюки, головной убор, носки х/б);
- белье нательное;
- ботинки кожаные;
- каска защитная;
- перчатки с полимерным покрытием;
- очки защитные;
- респиратор “Лепесток”.

5.8.6 Охрана окружающей среды

Промывная вода подвергается сбору и уничтожению на взрываемых блоках или разделению от нефтепродуктов и осадка с последующим её использованием в технологическом процессе.

Сброс загрязненного конденсата от пропарки оборудования, воды от влажной уборки полов и площадок обслуживания производится в дренажную заглубленную емкость. Сметки собираются в отдельные мешки и подлежат уничтожению сжиганием.

Для защиты атмосферного воздуха от загрязнения, пылевоздушные смеси, перед выбросом наружу, должны проходить предварительную очистку. Для этих целей следует применять эффективное воздухоочистное оборудование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках выполненной диссертационной работы комплексно исследованы вопросы утилизации и регенерации некондиционных эмульсионных матриц промышленных взрывчатых веществ (ПВВ) типа «вода-в-масле», что имеет актуальное научное, техническое и экологическое значение для горнодобывающей промышленности. Впервые в отечественной практики разработана и апробирована эффективная химическая технология разрушения некондиционных эмульсионных матриц с последующим разделением на регенераты водно-солевой и масляной фаз, пригодных для повторного использования в производстве новых ПЭВВ.

По результатам выполненных исследований сформулированы следующие **выводы:**

1. Предложен и экспериментально обоснован способ деэмульгирования эмульсий второго рода «вода-в-масле», в которых водный раствор аммиачной селитры диспергирован в смеси нефтепродуктов и эмульгаторов, являющихся основой ПЭВВ. Установлено, что наиболее эффективным деэмульгатором для таких систем является изопропиловый спирт.
2. Разработан химический способ разделения и извлечения регенераторов раствора окислителя и масляной фазы, содержащей смесь нефтепродуктов и эмульгаторов, из некондиционных эмульсионных систем. Получен патент № 2848106 от 16.10.2025.
3. Разработана и реализована лабораторная установка, позволившая не только экспериментально подтвердить принципиальную возможность получения чистых регенераторов, но и провести масштабируемые испытания на промышленных отходах.
4. Экспериментально определены эффективная концентрация от 10 до 30 масс. % и соотношение 1:1 деэмульгатора к разделяемой некондиционной эмульсионной матрицы в зависимости от её физико-химических характеристик и состояния. Получена эмпирическая зависимость между вязкостью эмульсии и концентрацией применяемого раствора деэмульгатора.

5. Впервые получена эмульсионная матрица с частичным и полным замещением исходных компонентов на регенерированные, для которой подтверждены соответствие нормативным требованиям, сохранность физико-химических и эксплуатационных свойств, а также безопасность применения.

6. Проведены сравнительные исследования полученных ПЭВВ по широкому комплексу характеристик: вязкость, электроёмкость, водоустойчивость, детонационные параметры, чувствительность к удару, стабильность при хранении. Показано, что даже при полном замещении исходных компонентов на регенераты новые эмульсии и ПЭВВ остаются работоспособными и безопасными.

7. Разработана и спроектирована технология рециклинга некондиционного эмульсионного полуфабриката, представляющего собой основу ПЭВВ. Подготовлены основные технические решения, описаны основные технологические операции, разработана технологическая схема с основным оборудованием, реализуемая без значительных изменений действующих технологических цепочек на производствах. Разработан технологический регламент мобильного пункта переработки некондиционной эмульсионной матрицы с разовой загрузкой в 1 тонну.

Результаты работы представляют собой значимый вклад в совершенствование процессов обращения с отходами взрывчатых производств, минимизацию экологических рисков и снижение производственных затрат за счёт возврата ценных компонентов в технологический цикл. Практическая апробация, публикации, а также патент свидетельствуют о высокой степени внедрения разработанных решений.

Полученные научные и технические результаты могут быть использованы при создании нормативных документов и технологических регламентов по утилизации некондиционных эмульсионных матриц ПВВ, а предложенные подходы открывают новые направления для дальнейших исследований и развития химической технологии взрывчатых веществ в России.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Годовой отчет «О деятельности федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2024 году»: сайт / Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. – Москва. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.gosnadzor.ru> (дата обращения: 20.08.2025). – Текст : электронный.
2. Российская Федерация. Приказы Росприроднадзора. Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов: Приказ Росприроднадзора № 242. – Текст : электронный // Официальный интернет-портал правовой информации : [сайт]. – 2017. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001201706130004> (дата обращения 21.04.2023);
3. Панфилов С.Ю. История создания, состояние, проблемы и перспективы развития производства и применения взрывчатых материалов в Российской Федерации / С.Ю. Панфилов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2011. – № S10. – С. 42-56.
4. Кутузов Б.Н. История горного и взрывного дела учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности «Взрывное дело» направления подготовки «Горное дело» / Б.Н. Кутузов. — Москва: Изд-во Московского государственного горного университета, Горная книга, 2008. – 413, [1] с. ил.; 22. – (Взрывное дело); ISBN 978-5-7418-0537-4, 978-5-98672-105-7.
5. Светлов Б.Я. Теория и свойства промышленных взрывчатых веществ [Текст] : [Учебник для горных техникумов] / Б. Я. Светлов, Н. Е. Яременко. - 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Недра, 1973. – 207 с.
6. Тулепов, М.И. Промышленные взрывчатые вещества: учебное пособие [Текст] / М.И. Тулепов. – Алматы, 2015. – 124 с.
7. Кук М.А. Наука о промышленных взрывчатых веществах / Перевод с англ. Б.Н. Кукиба, С.А. Смирнова; Под ред. Г.П. Демидюка, Н.С. Бахаревич. – М. : Недра, 1980. – 455 с.

8. Иоффе, В. Б. Научные основы безопасного производства и применения эмульсионных взрывчатых веществ типа «сибиритов» на горных предприятиях : специальность 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность (по отраслям)», 25.00.20 «Геомеханика, разрушение горных пород, рудничная аэрогазодинамика и горная теплофизика» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Иоффе Валерий Борисович. – Москва, 2002. – 349 с.

9. Колганов Е. В. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества. Состав и свойства / Колганов Е.В., Соснин В.А. – Дзержинск: ГосНИИ «Кристалл», 2009. – 592 с.

10. Эквист, Б. В. Технология и безопасность взрывных работ : учебник / Б. В. Эквист.– М. : Издательский Дом НИТУ «МИСиС», 2021. – 175 с. ISBN 978-5-907227-55-2

11. Исследование влияния реагентов-деэмульгаторов на кинетику обезвоживания реологически сложной нефти / Г. Г. Исмайылов, Е. И. Избасаров, М. Б. Адыгезалова, Р. З. Халилов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2017. – Т. 16, № 2. – С. 138-147. – DOI 10.15593/2224-9923/2017.2.4.

12. Петров, Е.А. Промышленные ВВ: нитроэфирсодержащие, горячельющиеся, эмульсионные, пластичные. Методические рекомендации [Текст] / Е.А. Петров. – Бийск: Издательство АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2018. – 34 с.

13. Опыт изготовления и использования эмульсионных взрывчатых веществ на открытых и подземных горных работах в АО "Кольская ГМК" / О. В. Токарев [и др.]. - (Производственный комплекс). - Текст: непосредственный // Горный журнал. – 2015. - № 6. – С. 64–66. - Библиогр.: с. 66 (6 назв.). – ISSN 0017-2278.

14. Lagaly G., Schulz O., Zimehl R. Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Mit einem historischen Beitrag über Kolloidwissenschaftler von Klaus Beneke–Steinkopff Verlag, Darmstadt, Germany. –1997. – № 1. – 560 p.

15. Пыталев И. А., Доможиров Д. В., Швабенланд Е. Е. Способ повышения качества подготовки пород к выемке при использовании эмульсионных взрывчатых веществ на карьерах с высокими уступами // Горная промышленность. – 2021. – № 6. – С. 62-67. DOI: 10.30686/1609-9192-2021-6-62-67.
16. Колганов Е.В. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества. Технология и безопасность) / Колганов Е.В., Соснин В.А. – Дзержинск: ГосНИИ «Кристалл», 2009. – 336 с.
17. Соснин В.А. Мировые тенденции развития промышленных взрывчатых веществ / В.А. Соснин // Взрывное дело. Выпуск № 107/64. – М.: ЗАО – МВК по взрывному делу, 2012. – С.107–121.
18. Колганов, Е. В. Безопасность эмульсионных промышленных взрывчатых веществ / Е. В. Колганов, В. А. Соснин // Записки Горного института. – 2007. – Т. 171. – С. 203–212.
19. Е. Н. Жученко, О. Н. Елизов Современные взрывчатые вещества и технологии их применения/ Жученко Е.Н., Елизов Н.О. // Записки Горного института. – 2005. – С. 91-101.
20. Зимин, А. С. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества разработки АО «ГОСНИИ «Кристалл» / А. С. Зимин, В. А. Соснин, В. Н. Корунов // Взрывное дело. – 2023. – № 140-97. – С. 9–18. – DOI 10.18698/0372-7009-2023-9-1.
21. Белин, В. А. Влияние качества взрывчатых веществ и средств инициирования на эффективность дробления горной массы взрывом / В. А. Белин, М. Г. Горбонос, В. Е. Митков // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2016. – № S1. – С. 72-80.
22. Wang Shengli, Yang Fujun. Exploration of Disposal Method for Unqualified Products of Emulsified Ammonium Oil Explosive // Explosive Materials. – 1999. – № 1999(03). – Р. 15 – 16.
23. Эмульсии: Пер. с англ. / Под ред. д-ра техн. наук А. А. Абрамзона. – Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1972. – 448 с.

24. Wang Xuguang. Emulsion Explosives // Beijing.: Metallurgical Industry Press. – 1994. – 388 p.
25. Сивенков В. И., Илюхин С. В., Маслов И. Ю. Эмульсионные взрывчатые вещества и неэлектрические системы инициирования [Текст] : монография / В. И. Сивенков, С. В. Иляхин, И. Ю. Маслов. – Москва: Щит-М, 2013. – 317; ISBN 978-5-93004-390-7
26. Дубнов, Л.В. Промышленные взрывчатые вещества - 3-е изд., перераб. и доп. / Л.В. Дубнов, Н.С. Бахаревич, А.И. Романов. – М.: Недра, 1988. – 358 с.; ISBN 5-247-00285-7
27. Российская Федерация. Приказы Ростехнадзора. ФНП в области промышленной безопасности. Об утверждении Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила безопасности при производстве, хранении и применении взрывчатых материалов промышленного назначения» : Приказ Ростехнадзора № 494. – Текст : электронный // Официальный интернет-портал правовой информации : [сайт]. – 2020. –URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202012280020> (дата обращения 21.04.2023).
28. WJ/T 9095-2018. Safety Technical Conditions for Disposal of Unqualified Emulsion Explosives and Waste Materials.
29. Панфилов С.Ю. Разработка способа переработки эмульсионного полуфабриката промышленных эмульсионных взрывчатых веществ / С.Ю. Панфилов, Г.А. Дудник, Е.В. Султанов, Д.А. Булушев, Н.О. Мельников, Н.И. Акинин // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – №1. – С.13-17
30. Особенности ведения взрывных работ при освоении минеральных ресурсов северных и арктических районов России / В. А. Тихонов, Г. А. Дудник, С. Ю. Панфилов, В. В. Жуликов // Горная промышленность. – 2021. – № 2. – С. 102-106. – DOI 10.30686/1609-9192-2021-2-102-106. – EDN FBMCOE.
31. Petsev D. N. Emulsions: structure, stability and interactions. – Elsevier, 2004. – Т. 4. – 780 p.

32. Булушев, Д. А. Повышение водоустойчивости эмульсий на основе нитрата аммония / Д. А. Булушев, Е. В. Султанов, Н. И. Акинин // Горный журнал. – 2024. – № 12. – С. 88-91. – DOI 10.17580/gzh.2024.12.12.
33. Булушев, Д. А. Снижение экологической нагрузки на водную среду Крайнего Севера и приравненных местностей от применения промышленных взрывчатых веществ на основе обратной эмульсии / Д. А. Булушев, Н. И. Акинин // Химическая промышленность сегодня. – 2025. – № 4. – С. 88-92.
34. Определение водоустойчивости аммиачно-селитренных промышленных взрывчатых веществ / Д. А. Булушев, Е. В. Султанов, Н. И. Акинин, С. П. Смирнов // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – № 1. – С. 41-50.
35. Takeuchi F. Emulsion type explosives / F. Takeuchi, K. Yamamoto, H. Sakai // J. Ind. Explos. Soc. Jap. – 1982. – Т.43. – №5. – Р. 285-294.
36. Thiard R. Emulsion explosives / R. Thiard, J. Linca // Ind. miner techn. –1984. – №10. – Р. 800-804.
37. Боуден Ф. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидкых веществах/ Ф.Боуден, А. Иоффе. – М.: Изд-во иностр. лит., 1955. – С. 120.
38. Lü Chunxu, Liu Zuliang. Industrial Explosives[M] / Beijing: Ordnance Industry Press. –1994. –Р. 8-10
39. Малкин, А. Я. Структура и реологические свойства высококонцентрированных эмульсий. Современный взгляд / А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, № 8. – С. 803-825.
40. Карабанов, И. С. Совершенствование рецептур эмульсионных взрывчатых веществ для подземных взрывных работ / И. С. Карабанов, И. А. Добрынин // Взрывное дело. – 2023. – № 140-97. – С. 36-48. – DOI 10.18698/0372-7009-2023-9-3.
41. Горинов С. А. Инициирование и детонация эмульсионных взрывчатых веществ. – Йошкар-Ола: Стинг, 2020. – 214 с.
42. Горинов, С. А. Научно-технические основы и технологии обеспечения устойчивой детонации эмульсионных взрывчатых веществ в скважинных зарядах: специальность 25.00.20 «Геомеханика, разрушение горных пород, рудничная

аэрогазодинамика и горная теплофизика»: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Горинов Сергей Александрович, 2018. – 263 с.

43. Сравнительный анализ и оценка качества сырьевых компонентов эмульсионной матрицы / С. А. Козырев, Е. А. Власова, А. В. Соколов, М. А. Зевакин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2016. – № 12. – С. 29-39.

44. Heusch R. Hydratkomplexe in wäßrigen Tensidsystemen //Naturwissenschaften. – 1992. – Т. 79. – №. 10. – Р. 450-456.

45. Tong S.T. Research on manufacturing emulsion explosives using a single-energy oxidizing solution of ammonium nitrate / S.T. Tong, V.T. Nguyen, V.T. Nguyen // Chemistry, physics, biology, mathematics: theoretical and applied research: collection of articles based on the materials of the LXXXV International Scientific and Practical Conference "Chemistry, Physics, Biology, Mathematics: theoretical and applied research". – №. 6(65). Moscow, Internauka Publishing House, 2024.

46. Wang Wei, Gu Dingjun. Special materials for composite wax-emulsion explosives // Coal Mine Blasting. – 2004. – № 2. – Р. 25-26.

47. Начальная фаза развития взрыва в нитрате аммония и порошкообразных смесях на его основе / Б. С. Ермолаев, А. А. Сулимов, В. Е. Храповский, В. А. Фотеенков // Химическая физика. – 2011. – Т. 30, № 8. – С. 34-43.

48. Кононенко М.Н. Параметры буровзрывных работ при использовании эмульсионных взрывчатых веществ / М.Н. Кононенко, О.Е. Хоменко, И.Г. Миронова – 2018. – С. 58-61.

49. Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ: Учебное пособие для вузов/ М.Б. Генералов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 397 с.

50. Сюйгуан Ван. Эмульсионные взрывчатые вещества. Перевод с китайского. – Красноярск, 2012. – 380 с.

51. Ананьин А.В. К исследованию детонационной способности матрицы эмульсионных ВВ / А.В. Ананьин, С.А. Колдунов // IX Харитоновские

тематические научные чтения: тр. междунар. конф. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. – С. 93-96.

52. Сильвестров В.В. Ударная сжимаемость эмульсионной матрицы при давлении до 37 ГПа / В.В. Сильвестров [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50. – № 4. – С.110-116

53. Dobmikal S. Savremene tendencije razvga eksploziva u svetu / S. Dobmikal // Eksploz. buseminir. – 1987. – Т. 18. – № 1. – Р. 1-8.

54. Fiederling N. Emulsionssprengstoffe in Theorie und Praxis //Nobel Hefte. – 1988. – Т. 54. – №. 4. – Р. 109-120.

55. Fiederling N. Neue Entwicklungen auf dem Lebiet gewerblicher Sprengstoffe / N. Fiederling// NatursteinIndustrie. – 1988. – № 24. – Р. 25-28.

56. Patent US № 3765964. Water-in-oil emulsion type explosive compositions having strontium-ion detonation catalysts : appl. 22.08.1972 : publ. 16.10.1973. / C.G. Wade ; applicant Microsoft Technology Licensing LLC

57. Patent US № 4110134, МПК C06B 47/00. Water-in-oil emulsion explosive composition : appl. 22.08.1977 : publ. 29.08.1978 / C. G. Wade ; applicant Atlas Powder Company.

58. Wang Xuguang. Theory and Practice of Certificate Explosives[M] / Wang Xuguang // Beijing : Metallurgical Industry Press. – 1985. – Р. 19-23.

59. Алымова Л.В. Детонационные характеристики эмульсионного взрывчатого состава / Л.В. Алымова [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1994. –Т. 30. – № 3. – С. 86-91. С.А. Горинов Инициирование и детонация эмульсионных взрывчатых веществ. – Йошкар-Ола: Стринг, 2020. – 214 с.

60. Петров Е.А. Исследование сенсибилизирующей способности микросфер «Expancel» в гетерогенных ВВ / Е.А. Петров, И.И. Золотухина, Н.В. Бычин // Взрывное дело. Выпуск № 99/56. – М.: ЗАО – МВК по взрывному делу, 2008. – С.174-178.

61. Сильвестров В.В. Детонационные характеристики эмульсионных ВВ с ценосферами/ В.В. Сильвестров [и др.] // Горный журнал. – 2006. – № 5. – С.62-64.

62. Детонация эмульсионных взрывчатых веществ с полыми микросферами / А. А. Дерибас, А. Е. Медведев, А. Ю. Решетняк, В. М. Фомин // Доклады Академии наук. – 2003. – Т. 389, № 6. – С. 747-748.
63. Решетняк А.Ю. Детонация эмульсии на основе аммиачной селитры с ценосферами: второф. Диссертация на ученую степень кандидата технических наук: 01.02.05 / Решетняк Александр Юрьевич. – Новосибирск, 2007. – 20 с.
64. Хасаинов Б.А. Возбуждение химической реакции при ударноволновом сжатии жидких ВВ, содержащих стеклянные микросферы / Б.А. Хасаинов, Б.С. Ермолаев // Химическая физика. – 1992. – Т.11. – № 11. – С.1588-1600.
65. Соснин А.В. Влияние размеров и параметров микросфер на скорость детонации в эмульсионных взрывчатых веществах / А.В. Соснин // Взрывное дело. Выпуск № 105/62. – М.: ЗАО – МВК по взрывному делу, 2011. – С.199-209.
66. Кейрстед К. Ф, Де Ки Д. Влияние размеров пузырьков на чувствительность к ударам в гелеобразующих суспензионных взрывчатых веществах//Исследования и разработки продуктов промышленной и инженерной химии. – 1985. – Т. 24. – №. 1. – С. 134-140.
67. Bampfield H. A. Cooper J. Encyclopedia of Emulsion Technology.1988. – Т. 3. – Р. 282-292.
68. Влияние эмульгаторов на качество получаемой эмульсии при производстве эмульсионных взрывчатых веществ типа порэмит 1А / К. Е. Морозов, В. А. Соснин, Ю. Г. Печенев, Р. З. Гильманов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 24. – С. 52-55. – EDN ТННИХР.
69. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ свойств, применение: Учебное пособие для вузов / Под ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
70. Жученко Е.И. Эмульсионные взрывчатые вещества / Жученко Е.И. [и др.] // Сборник научных трудов РХТУ им. Д.И. Менделеева. –2000. –С. 339- 349.
71. Клейтон В. Эмульсии. Их теории и технологические применения / В. Клейтон; под. ред. П.А. Ребиндера. – М.: Иностр. лит., 1950. – 680 с.

72. Luo Ning. Preliminary study on the synthesis and stability of emulsification matrix / Luo Ning, Hu Kunlun, Xu Guocai // Mining Science and Technology. – 2005. – № 3. – P. 32-35.
73. Marlair G., Kordek M.A. Safety and security issues relating to low capacity storage of AN-based fertilizers // Journal of Hazardous Materials. – 2005. № 123. – P. 13-28.
74. Fabiano B. et al. Experimental and theoretical approach to the assessment of stability criteria for safe transport of ammonium nitrate based emulsions //Chemical and Biochemical Engineering Quarterly. – 2013. – T. 27. – №. 3. – P. 307-317.
75. Машкин Е.С., Хоружий К.И., Шатохина Е.М. Стабилизация и разрушение эмульсий // Студенческий научный форум. – 2021. – № 9. – С. 126-129.
76. Адушкин, В. В. О повышении эффективности и безопасности взрывных работ / В. В. Адушкин, В. А. Белин, С. А. Горинов // Взрывное дело. – 2023. – № 138-95. – С. 32-50.
77. Chen J. New progress in emulsion explosives in my country/J. Chen // Metal Mine. – 1996. – № 1. – P. 5-7.
78. Zhao Guoxi Principle of surfactant action / Zhao Guoxi // China Light Industry Press. – 2003 – P. 562-572.
79. Wang Xuguang, Shen Yingfeng. Research on the relationship between structure and stability of emulsion explosives // China Engineering Science. – 2000. – T. 2. – № 1. – P. 25-29.
80. Song Jialiang. Theoretical study on geometric stability of emulsion explosives // Coal Mine Blasting. – 2005. – № 4. – P. 1-3.
81. Becher P. Emulsions: Theory and Practice[M]. – Beijing : Science Press, 1978. – P. 101-133.
82. Wang Liqiong, Cheng Xinf. Research on emulsified matrix membrane // Coal Mine Blasting. – 1995. – № 3. – P. 6-9.
83. Lü Chunxu. Research on the theory and selection of emulsifiers // Explosive Materials. –1995. – T. 24, № 1. – P. 1-6.

84. Wang Zeshan, Zhang Lihua, Cao Xinmao. Treatment and Reuse of Waste Explosives. – Beijing : National Defense Industry Press, 1999. – P. 26-231.
85. Chen Xiliang. Analysis of factors affecting the stability of emulsion explosives // Explosive Materials. – 2011. – № 2. – P. 17-19.
86. Chen Lihua. On how to improve the stability of emulsion explosives // Energy and Environment. – 2012. – № 4. – P. 135-136
87. Zhang Tianlei. Theoretical analysis of factors affecting the stability of emulsion explosives // Science and Fortune. – 2014. № 1. – P. 300-301.
88. Chu Wanwei, Li Zhiwu, Zhang Maoyu. Effects of the Physicochemical Properties of Composite Oil Phase Materials on the Performance of Emulsion Explosives// Explosive Materials. – 2003. – № 2. – P. 9–12.
89. Ren Xuebin. Analysis of factors affecting the quality of emulsion explosives // Commodity and Quality Academic Observation. – 2013. – № 10. – P. 300.
90. Zhang Maoyu. Effect of water phase crystallization point on the stability of emulsion explosives // Explosive Materials. – 2004. – № 6. – P. 14-17
91. Liu Jie. Research and Application of Production Technology of Powdered Emulsion Explosives. – Nanjing : Nanjing University of Science and Technology. – 2009. – P. 120-122.
92. Tang Ruikang. New trends in the study of surface energy and crystal growth/dissolution dynamics// Progress in Chemistry. – 2005. – T. 17, № 2. – P. 368-376.
93. Hu Kunlun, Yang Renshu, Li Bing. Experimental study on the effect of sensitization temperature on the stability of emulsion explosives // Journal of China Coal Society. – 2008. – № 9. – P. 1011-1014.
94. Huang Chaoyuan. Analysis and control of hardening causes of emulsion explosive products // Coal Mine Blasting. – 2012. – № 1. – P. 24-26
95. Zhang Dequan. Discussion on the main factors affecting the quality of emulsion explosives // Coal Mine Blasting. – 2008. – № 8. – P. 36-37.
96. Xu Jian. Analysis and countermeasures of common faults of RZZY6000 charging machine// Explosive Materials. – 2012. – № 5. – P. 37-41.

97. Cheng Xiuqin. Research on the safe use of explosives // Science and Technology Innovation Herald. – 2012. – № 20. – P. 92.
98. Yang Jingyi, Sun Bin. The role of emulsifying additives in emulsion explosives // Guizhou Chemical Industry. – 2003. – № 3. – P. 29-30
99. Shi Jun. Recycling of waste emulsion explosives // Explosives. – 1996. – № 3. – C. 28.
100. Wang Wei, Gu Dingjun. Special materials for composite wax-emulsion explosives // Coal Mine Blasting. – 2004. – № 2. – P. 25-26.
101. Li Shihong, Xiao Shiyu, Li Jianshe, Li Hongwei, Tian Wei. Research on reworking process of defective emulsion explosives // Explosive Materials. – 2013. – № 5. – P. 31-34.
102. Xu Junying, Liang Xiuying, Zhao Yufen. Discussion on the recycling method of waste emulsion explosives // Explosive Materials. – 2001. – № 1. – P. 11-12.
103. Ge Jianmin. Treatment methods for defective emulsion explosives // Explosive Materials. – 1995. – № 1. – P. 12-14
104. Bi Yan. Recycling of waste emulsion explosives // Explosive Materials. – 1990. – № 5. – P. 13-14.
105. Патент № 239487 Союз Советских Социалистических Республик, МПК C10G 32/02 (1995.01), B01D 17/06 (1995.01), Способ разрушения эмульсии типа «вода в масле» : № 1157255/23-26: заявл. 10.05.1967 : опубл. 18.03.1969 / Сидоренков Г.Г., Якименко Е.В.
106. Патент № 623281 Союз Советских Социалистических Республик, МПК C10G 33/02 (1995.01), B01D 17/06 (1995.01), Устройство для разрушения эмульсии в электрическом поле: № 2401599/23-26 : заявл. 14.09.1976 : опубл. 30.10.1983 / Болога М.К., Кожухарь И.А., Берил И.И., Желясков М.П.
107. Патент № 94041159 Российская Федерация, МПК B01D 17/06 (1995.01), Способ деэмульсации эмульсии типа вода в масле: № 94041159/26 : заявл. 20.09.1996 : опубл. 20.09.1996 / Кондратюк А.Т., Темнов Г.Н., Абызгильдин Ю.М., Салихов Р.М., Вальшин Р.Р., Бахир С.Ю.

108. Патент № 3412002 Соединенные Штаты Америки, МПК C10G 33/02, Метод и устройство для электрофоретического разрушения эмульсии : заявл. 22.09.1964 : опубл. 19.11.1968 / Лоуренс М. Хабби //

109. Патент № 2120324 С1 Российская Федерация, МПК B01D 17/06, C10G 33/02. Способ разрушения эмульсий типа "вода в масле" : № 96109499/25 : заявл. 08.05.1996 : опубл. 20.10.1998 / А. Г. Гумеров, У. Н. Сабиров, В. Н. Чепурский [и др.] ; заявитель Институт проблем транспорта энергоресурсов "ИПТЭР".

110. Патент № 2535793 С1 Российская Федерация, МПК C10G 33/02. способ разрушения водонефтяной эмульсии с применением ультразвукового воздействия : № 2013144334/04 : заявл. 02.10.2013 : опубл. 20.12.2014 / Р. З. Сахабутдинов, Ф. Р. Губайдулин, А. Н. Судыкин, Р. Х. Шагеев ; заявитель Открытое акционерное общество «Татнефть» имени В.Д. Шашина.

111. Патент № 2568980 С2 Российская Федерация, МПК B01D 17/04, C02F 1/36, C10G 33/00. способ разделения водонефтяной эмульсии с применением ультразвукового воздействия : № 2013150797/05 : заявл. 14.11.2013 : опубл. 20.11.2015 / Р. З. Сахабутдинов, Ф. Р. Губайдулин, А. Н. Судыкин ; заявитель Открытое акционерное общество «Татнефть» имени В.Д. Шашина.

112. Патент № 2698803 С1 Российская Федерация, МПК C10G 33/06, C02F 1/36, B01D 17/04. Технология разрушения стойких водонефтяных эмульсий ультразвуковым методом : № 2018147720 : заявл. 28.12.2018 : опубл. 30.08.2019 / О. В. Третьяков, И. И. Мазеин, А. В. Усенков [и др.] ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью (ООО) «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ».

113. Патент № 2712589 С1 Российская Федерация, МПК B01D 17/05, B01D 17/06, C10G 33/04. Способ разрушения высокоустойчивых водонефтяных эмульсий : № 2019121004 : заявл. 05.07.2019 : опубл. 29.01.2020 / Ю. Н. Романова, Н. С. Мусина, Т. А. Марютина, Д. А. Трофимов ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Центр изучения и исследования нефти».

114. Патент № 2724745 С1 Российская Федерация, МПК B01F 3/00, B01D 17/04, B01J 19/10. Способ ультразвуковой диспергации деэмульгатора в водонефтяной эмульсии : № 2019125111 : заявл. 06.08.2019 : опубл. 25.06.2020 / А.

В. Богданов, Н. И. Перевалова, М. И. Мигунов [и др.] ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Газпромнефть Научно-Технический Центр» (ООО «Газпромнефть НТЦ»).

115. Патент № 2339679 С2 Российская Федерация, МПК C10G 33/00, B01D 17/02, B01D 17/04. Способ и устройство для деэмульсификации эмульсии вода-нефть посредством воздействия ультразвука : № 2006109482/15 : заявл. 27.08.2004 : опубл. 27.11.2008 / Ш. Гоу, Ц. Да, Ю. Чжан [и др.] ; заявитель Чайна Петролеум Энд Кемикал Корпорейшн.

116. Авторское свидетельство № 497029 А1 СССР, МПК B01D 17/04, C10G 33/06. Аппарат для совместно подготовки нефти и воды : № 2006032 : заявл. 20.03.1974 : опубл. 30.12.1975 / Е. Ф. Шабашев, В. И. Кузин, А. Г. Соколов ; заявитель Государственный институт по проектированию и исследовательским работам в нефтяной промышленности «гипровостокнефть».

117. Patent № 3489680 US, МПК B01D 17/04, Method for breaking a water-in-oil emulsion : appl. 30.10.1967 : publ. 13.12.1970 / Snavely E.S. ; applicant Janssen Diagnostics LLC.

118. Патент № 2417245 С2 Российская Федерация, МПК C10G 7/04, C10G 33/06. Способ обезвоживания высокоустойчивых водоуглеводородных эмульсий и унифицированный комплекс для его реализации : № 2009115211/04 : заявл. 21.04.2009 : опубл. 27.04.2011 / И. Ш. Хуснутдинов, Р. Р. Заббаров, А. Ю. Копылов, А. Г. Ханова ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Центр технологического сервиса».

119. Оценка влияния различных факторов на эффективность действия деэмульгаторов / Э. И. Ахметшина, Т. Ф. Космачева, Ф. Р. Губайдулин, С. Н. Судыкин // Нефтяная провинция. – 2015. – № 1(1). – С. 53-69. – DOI 10.25689/NP.2015.1.53-69.

120. Мышкин Е.А. Исследование механизма действия деэмульгаторов // Нефтяное хозяйство. – 1966. – №5. – С. 28-31.

121. Космачёва Т.Ф., Губайдулин Ф.Р. Особенности действия деэмульгаторов при разрушении эмульсий // Нефтяное хозяйство. – 2005. – № 12. – С. 114-117.
122. Особенности действия деэмульгаторов при высоких дозировках на водонефтяные эмульсии / Э. И. Ахметшина, Т. Ф. Космачева, Р. З. Сахабутдинов, Ф. Р. Губайдулин // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть / ТатНИПИнефть. Том Выпуск 80. – Москва : Всероссийский научно-исследовательский институт организации, управления и экономики нефтегазовой промышленности, 2012. – С. 240-247.
123. Langevin D. Emulsions, microemulsions and foams. – Cham, Switzerland : Springer, 2020. – P. 195.
124. Esumi K. Polymer Interfaces and Emulsions / K. Esumi. – 2020. – P.584.
125. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы // интеракт. учеб. – Электрон. дан. и прогр. – Москва. – 2001. – P.672
126. Rondón M. et al. Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action //Energy & fuels. – 2006. – Т. 20. – №. 4. – P. 1600-1604.
127. Li Yafeng, Zhang Xiaoying, Ban Fuchen. Treatment of heavy oil wastewater by demulsification and flocculation // Journal of Shenyang Jianzhu University. – 2005. – Т.16. – №.121. – P. 711-714.
128. Башкирцева, Н. Ю. Поверхностно-активные вещества и методы исследования их свойств / Н. Ю. Башкирцева, О. Ю. Сладовская, Р. Р. Рахматуллин // Казанский гос. технологический ун-т. – 2009. – 128 с.
129. Patent № 200970785 US, IPC C08K5/11. Hydroxifunctional polyesters and their application as deemulgators : appl. 08.02.2008 : publ. 26.02.2010 / Wang Wei ; applicant M-I-L. L. C.
130. Патент № 2549538 С1 Российская Федерация, МПК C10G 33/04. состав для разрушения водонефтяных эмульсий : № 2013153070/04 : заявл. 29.11.2013 : опубл. 27.04.2015 / М. А. Силин, Л. А. Магадова, Г. С. Хузина [и др.] ; заявитель Закрытое акционерное общество «Химеко-ГАНГ».

131. Патент № 2510413 С2 Российская Федерация, МПК C10G 33/04, C09K 3/00, B01D 17/05. Деэмульгаторы в растворяющих основаниях для отделения эмульсий и способы их применения : № 2011103418/04 : заявл. 07.01.2009 : опубл. 27.03.2014 / Р. Талингтинг-Пабалан, Г. Вудворд, М. С. Дахранаяке, Х. Адам.

132. Патент № 2095117 С1 Российская Федерация, МПК B01D 17/05. Способ разрушения устойчивых разбавленных эмульсий : № 94003079/25 : заявл. 26.01.1994 : опубл. 10.11.1997 / П. М. Кругляков, Т. Н. Хаскова ; заявитель Пензенский государственный архитектурно-строительный институт.

133. Патент № 2186828 С2 Российская Федерация, МПК C10G 33/04, B01D 17/04. способ деэмульгирования нефтепродуктов с дисперсной водной фазой : № 2000115090/04 : заявл. 02.06.2000 : опубл. 10.08.2002 / А. Г. Бикчентаева, В. В. Репин.

134. Патент № 2422494 С1 Российская Федерация, МПК C10G 33/04. Деэмульгатор смоляного типа для разрушения стойких эмульсий типа вода в масле, способ его получения и средство : № 2010111162/04 : заявл. 23.03.2010 : опубл. 27.06.2011 / Е. А. Антипова, И. И. Потапочкина, В. С. Лебедев ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное предприятие "Макромер".

135. Патент № 2621675 С1 Российская Федерация, МПК C10G 33/04, B01D 17/05. способ разрушения водонефтяных эмульсий : № 2016123675 : заявл. 14.06.2016 : опубл. 07.06.2017 / В. М. Шуверов, Л. М. Шипигузов, В. Г. Рябов.

136. Патент № 2325428 С2 Российская Федерация, МПК C10G 33/04, B01F 17/02, C08G 65/28. Способ разрушения промежуточного эмульсионного слоя, образующегося в процессе обезвоживания нефти : № 2006118636/04 : заявл. 19.05.2006 : опубл. 27.05.2008 / В. Л. Жеранин, Ю. Л. Вердеревский, В. Н. Князев, Ш. Ф. Хабиров ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное предприятие «Девон».

137. Патент № 2719576 С1 Российская Федерация, МПК C10G 33/04. Способ разрушения устойчивой обратной водонефтяной эмульсии, образующейся после

гидравлического разрыва пласта : № 2019124572 : заявл. 30.07.2019 : опубл. 21.04.2020 / Р. Р. Ахметзянов.

138. Патент № 2386657 С1 Российская Федерация, МПК C09K 8/34, C09K 3/32. Способ разрушения и утилизации отработанного инвертно-эмulsionционного бурового раствора : № 2008144852/03 : заявл. 13.11.2008 : опубл. 20.04.2010 / И. Л. Некрасова, Д. В. Карасев, Ю. В. Фефелов [и др.] ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Пермский научно-исследовательский и проектный институт нефти».

139. Патент № 2621675 С1 Российская Федерация, МПК C10G 33/04, B01D 17/05. способ разрушения водонефтяных эмульсий : № 2016123675 : заявл. 14.06.2016 : опубл. 07.06.2017 / В. М. Шуверов, Л. М. Шипигузов, В. Г. Рябов.

140. Патент № 2621675 С1 Российская Федерация, МПК C10G 33/04, B01D 17/05. способ разрушения водонефтяных эмульсий : № 2016123675 : заявл. 14.06.2016 : опубл. 07.06.2017 / В. М. Шуверов, Л. М. Шипигузов, В. Г. Рябов.

141. Патент № 2186828 С2 Российская Федерация, МПК C10G 33/04, B01D 17/04. способ деэмульгирования нефтепродуктов с дисперсной водной фазой : № 2000115090/04 : заявл. 02.06.2000 : опубл. 10.08.2002 / А. Г. Бикчентаева, В. В. Репин.

142. Patent № US3928194A US, IPC C06B C10G33/00 Emulsion breaking method : № 499887A; appl. 23.08.1974 ; publ. 23.12.1975 / Fan-Sheng Tao; applicant Texaco Inc.

143. Заявка на патент RU 2023128641, 06.11.2023 МПК B09B 3/21 (2022.01) C06B 31/28 (2006.01) Способ переработки отходов эмульсионных взрывчатых веществ и устройство для его осуществления Дата публикации заявки: 06.05.2025 Бюл. № 13 Заявитель (и): ООО «Гео Трейд» Автор(ы): Кондрашов Антон Васильевич (RU), Гринин Вячеслав Юрьевич (RU), Голованов Евгений Александрович (RU), Мозер Сергей Петрович (RU), Тимофеева Ирина Владимировна (RU), Меркуров Дмитрий Михайлович (RU)

144. Patent № CN103772077B China, IPC C06B 21/00 (2006.01). A kind of defective explosive processing means: № 201410035825.7A; appl. 24.01.2014 ; publ.

17.08.2016 / Chen Jialing, Wu Yong, Deng Xiaozhong; applicant Sichuan Nanbu Yongsheng Chemical Industry Co Ltd

145. Patent № CN115215709B China, IPC C06B 21/00(2006.01),C02F 9/00 (2023.01). A system and method for treating emulsion explosive waste: № CN202210825790.1A; appl. 14.07.2022 ; publ. 02.06.2023 / Huang Ping, Wang Ningxiong, He Jun [et al.] ; applicant Sichuan Nanbu Yongsheng Chemical Industry Co Ltd.

146. Patent № 106905086 China, IPC C06B 21/00 (2006.01), Processing unit, processing system and its processing method that waste emulsion explosive is recycled: № 201710123412.8A: appl. 03.03.2017 : publ. 30.06.2017 / Chen Xianjun, Xu Jing, He Yong Sun Qiang, Zhang Zhiyong; applicant South Of River Chemical Industry Of Ma'an Mountain LLC

147. Patent № CN106748588B China, IPC C06B 21/00 (2006.01). Processing unit, processing system and its processing method that waste emulsion explosive recycles : № 201710123306 : appl. 03.03.2017 : publ. 26.02.2019 / Chen Xianjun, Xu Jing, He Yong [et al.] ; applicant South Of River Chemical Industry Of Ma'an Mountain LLC

148. Patent № CN110950721A China, IPC C06B 21/00 (2006.01), C06B 31/28(2006.01).Method for treating emulsified waste medicine : № 201911423728.4A: appl. 31.12.2019 : publ. 04.03.2020 / Hua Wang, Xueyi Chen, Xiaomei Zhang ; applicant Yaan Industrial Co Ltd Of Yahua Group.

149. Patent № CN1266089C China, IPC CO6B 21/00 (2006.01), CO6B 45/00 (2006.01), B09B 3/00 (2006.01). Process for recovering waste latex explosive: № 200410027827 : appl. 26.06.2004: publ. 26.07.2006 / Zhang Zhenxin, Miao Zhanying, Rao Senhong [et al.]; applicant Guangdong Huawei Chemicals Industrial Co Ltd.

150. Patent № CN1594242 China, IPC C06B 21/00 (2006.01).Process for recovering waste latex explosive: № 200410027827: appl. 23.04.2004 : publ. 16.03.2005 / Zhang Zhenxin, Miao Zhanying, Rao Senhong [et al.] ; applicant Guangdong Huawei Chemicals Industrial Co Ltd.

151. Patent № CN110204406A China, IPC C06B 31/28 (2006.01). Emulsion waste material highly effective and safe, environmentally friendly recycling technique: №

201910227218.3A : appl. 25.03.2019 : publ. 06.09.2019 / Huang Haobo, Wan Meizhong, Xu Daoli; applicant Jiangsu Zhejiang Yonglian Civil Explosive Materials Co Ltd

152. Patent № CA2183010A1 Canada, IPC C07C 51/487 (2006.01). Waste emulsion recycling process: № 002183010A : appl. 09.08.1996 : publ. 10.02.1998 / Arun Kumar Chattopadhyay; applicant ICI Canada Inc

153. Patent № CA2183009A1 Canada, IPC B01D17/04. Demulsification method and process: № 002183009A ; appl. 09.08.1996 ; publ. 10.02.1998 / Arun Kumar Chattopadhyay; applicant ICI Canada Inc

154. Химическая энциклопедия. Том 1. Кнунянц И.Л. Издательство «Советская энциклопедия» Москва. – 1988 г. – 625 с.

155. ГОСТ 2-2013 Селитра аммиачная. Технические условия.

156. ГОСТ 20799-2022 Масла индустриальные. Технические условия.

157. ГОСТ 305-2013 Топливо дизельное. Технические условия.

158. ГОСТ 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия.

159. ГОСТ 4197-74 Реактивы. Натрий азотистокислый. Технические условия.

160. ГОСТ 32411-2013 Вещества взрывчатые промышленные.

161. Хотин В.Г., Пономарев В.А., Ахачинский А.В., Бачурин С.П., Козлов А.И. Определение параметров детонационных и ударных волн электромагнитным методом: учеб. пособие. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1980. – 20 с.

162. Панфилов С.Ю. Исследование детонации промышленных эмульсионных взрывчатых веществ электромагнитным методом / С.Ю. Панфилов, Г.А. Дудник, В.А. Тихонов, Д.И. Михеев, Н.О. Мельников, Н.И. Акинин // Горная промышленность. – 2024. – № 6. – С. 111-115. DOI:10.30686/1609-9192-2024-6-111-115

163. ГОСТ 4545-88 Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару.

164. Афанасьев Г. Т., Боболев В. К. Инициирование твердых взрывчатых веществ ударом. / Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев ; АН СССР. Ордена Ленина ин-т хим. физики. – М : Наука, 1968. – 173 с.

165. Дубовик А. В. Чувствительность к удару и детонационная способность вязкотекучих взрывчатых систем. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. – 214 с.
166. Панфилов С.Ю. Чувствительность к удару промышленных эмульсионных взрывчатых веществ / С.Ю. Панфилов, Г.Г. Гаджиев, Н.О. Мельников, Н.И. Акинин // Горная промышленность. – 2025. – № 5. – С. 91-97. DOI: 10.30686/1609-9192-2025-5-91-97
167. ГОСТ 10730-82 Вещества текстильно-вспомогательные. Препарат ОС-20. Технические условия.
168. ГОСТ 8433-81 Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия
169. ГОСТ 9805-84 Спирт изопропиловый. Технические условия.
170. Панфилов С.Ю. Разработка способа переработки эмульсионного полуфабриката промышленных эмульсионных взрывчатых веществ / С.Ю. Панфилов, Г.А. Дудник, Е.В. Султанов, Д.А. Булушев, Н.О. Мельников, Н.И. Акинин // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – №1. – С.13-17
171. ТУ 2241-002-431204295932-2010 «Невзрывчатые компоненты эмульсионных промышленных взрывчатых веществ «Эмульсия «Березит®»
172. ТУ 2241-002-431204295932-2010 «Невзрывчатые компоненты эмульсионных промышленных взрывчатых веществ «Эмульсия «Березит®».
173. ГОСТ 14839.19-69 Взрывчатые вещества промышленные. Методы определения полноты детонации.
174. Kabwe E. Velocity of detonation measurement and fragmentation analysis to evaluate blasting efficacy //Journal of rock Mechanics and geotechnical Engineering. – 2018. – Т. 10. – №. 3. – Р. 523-533.
175. Mertuszka P. et al. Implementation and verification of effectiveness of bulk emulsion explosive with improved energetic parameters in an underground mine environment //Energies. – 2022. – Т. 15. – №. 17. – Р. 6424.
176. Мишнев В. И., Плотников А. Ю., Галимьянов Ал. А., Казарина Е. Н., Галимьянов Ан. А., Гевало К. В. Влияние эмульсионных взрывчатых веществ на

скорость детонации скважинного заряда // Горная промышленность. – 2022. – № 6. – С. 69–73. DOI: 10.30686/1609-91922022-6-69-73

177. Зайцев В.М., Похил П.Ф. и Шведов К.К. Электромагнитный метод измерения скорости продуктов взрыва // Доклады АН СССР. – 1960. – С. 1339–1340.

178. Дремин А.Н., Шведов К.К., Веретенников В.А. Исследование детонации аммонита ПЖВ-20 и некоторых других ВВ // Взрывное дело. – 1963. Выпуск №52/9. – С. 10-25.

179. Детонационные волны в конденсированных средах [Текст] / А. Н. Дремин, С. Д. Савров, В. С. Трофимов, К. К. Шведов ; Отв. ред. академики Н. Н. Семенов, Я. Б. Зельдович ; АН СССР. Ин-т хим. физики. – Москва : Наука, 1970. – 163 с.

180. Li J. et al. Design of an Electromagnetic Particle Velocity Measurement System Based on Superconducting Magnet //IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. – 2022. – Т. 71. – Р. 1-10. – DOI: 10.1109/TIM.2022.3189745.

181. Ershov A. P. On electromagnetic measurements of particle velocity //Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2023. – Т. 59. – №. 5. – Р. 582-590. DOI: 10.1134/S0010508223050076.

182. Peng W. et al. Experimental investigation of shock response to an insensitive explosive under double-shock wave //International Journal of Impact Engineering. – 2023. – Т. 173. – Р. 104489.

183. Б. Ф. Гречковский. Теоретические и практические основы управления формой детонационной волны во взрываемом заряде — Донецк : Восточный издательский дом, 2001. — 110 с. ISBN 966-7517-1110

184. Юношев, А. С. Скорость детонации эмульсионного взрывчатого вещества, сенсибилизированного полимерными микробаллонами / А. С. Юношев, А. В. Пластиинин, С. И. Рафейчик // Физика горения и взрыва. – 2017. – Т. 53, № 6. – С. 132-137. – DOI 10.15372/FGV20170616

185. Детонация водно-гелевых взрывчатых составов на основе зерненного пироксилинового пороха / Акинин Н.И., Анников В.Э., Михеев Д.И., Соболева Л.И., Бригадин И.В. // Взрывное дело. –2017. –№ 118-75. –С. 19-28.

186. Детонация ультрадисперсных взрывчатых веществ / А. П. Ершов, В. В. Андреев, А. О. Кашкаров [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2021. – Т. 57, № 3. – С. 111-118. – DOI 10.15372/FGV20210311
187. Боуден Ф. Быстрые реакции в твердых веществах/ Ф.Боуден, А. Иоффе. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 244 с.
188. Соснин В. А. и др. Особенности механизма детонации эмульсионных взрывчатых веществ //Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – №. 19. – С. 28-33.
189. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 028/2012 О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе (с изменениями на 23 декабря 2020 года).
190. Чаплыгин А. Е., Гаджиев Г. Г. Чувствительность к удару динитроанизола // VI международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности : Материалы конференции, Москва, 25–26 апреля 2024 года. – Москва: РХТУ им Д. И. Менделеева, 2024. – С. 105-109.
191. Сергунова А.Э. Схема опытной технологии переработки некондиционного эмульсионного полуфабриката / А.Э. Сергунова, А.А. Терентьева, С.Ю. Панфилов, Н.О. Мельников, Г.Г. Гаджиев // VI международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции, Москва, 25 – 26 апреля 2024 года. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2024. – С. 181-184.
192. ГОСТ 12.1.044-89 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
193. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
194. ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования.
195. ГОСТ 19433-88 Грузы опасные. Классификация и маркировка

196. ГН 2.2.5.3532-18 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

197. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

198. СНиП 41-01-2003 Отопление, вентиляция и кондиционирование.

199. СП 2.2.3670-20 Санитарно-эпидемиологические требования к условиям труда.

200. ГОСТ 12.3.047-98 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля.

201. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности : Федеральный закон от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ : [принят Государственной Думой 4 июля 2008 г. : одобрен Советом Федерации 11 июля 2008 г.]. – Москва, 2008.

202. СП 5.13130.2009 Системы противопожарной защиты. Установки пожарной сигнализации и пожаротушения автоматические

203. СП 3.13130.2009 Система оповещения и управления эвакуацией людей при пожаре.

204. Правила безопасности при производстве, хранении и применении взрывчатых материалов промышленного назначения : Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности : утв. приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 3 декабря 2020 г. № 494 : зарегистрированы в Министерстве России 25 декабря 2020 г. № 61824. – Москва : Ростехнадзор, 2022.

Приложение 1. Патент

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU (11) 2 848 106 (13) С1

(51) МПК

C06B 21/00 (2006.01)

F24D 5/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 20.10.2025)
 Пошлина: учтена за 5 год с 27.02.2029 по 26.02.2030. Установленный срок для уплаты пошлины за 5 год: с 27.02.2029 по 26.02.2030. При уплате пошлины за 5 год в дополнительный 5-месячный срок с 27.02.2030 по 26.08.2030 размер пошлины увеличивается на 50%.

(52) СПК

C06B 21/00 (2025.08); F24D 5/04 (2025.08)

(21)(22) Заявка: [1025104336](#), 26.02.2025(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.02.2025Дата регистрации:
16.10.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.02.2025

(45) Опубликовано: [16.10.2025](#) Бюл. № [29](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: KZ 30960 B, 11.12.2017. RU 2105788 С1, 27.02.1998. CN 106083495 A, 09.11.2016.

Адрес для переписки:

618400, Пермский край, г. Березники,
Главпочтamt, а/я 39, Общество с
ограниченной ответственностью
"АЗОТТЕХ"

(72) Автор(ы):

Акинин Николай Иванович (RU),
Гаджиев Гарун Гамзатович (RU),
Дудник Геннадий Анатольевич (RU),
Мельников Никита Олегович (RU),
Панфилов Сергей Юрьевич (RU),
Тихонов Виталий Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной
ответственностью "АЗОТТЕХ" (RU)

(54) СПОСОБ РАЗРУШЕНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ НЕКОНДИЦИОННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области обработки эмульсии типа «вода-в-масле», в частности к способам разрушения и утилизации некондиционных эмульсионных полуфабрикатов промышленных эмульсионных взрывчатых веществ (ПЭВВ). В частности, изобретение относится к способу разрушения и утилизации некондиционных эмульсионных полуфабрикатов промышленных эмульсионных взрывчатых веществ. Способ содержит этапы, на которых вводят дезмультирующий состав в некондиционные эмульсионные полуфабрикаты промышленных эмульсионных взрывчатых веществ с помощью дозатора, причем в качестве дезмультирующего состава используют водный раствор изопропилового спирта с концентрацией от 10 до 30 мас.%, который добавляется в массовом соотношении 1:1 к разрушаемой эмульсии, перемешивают смесь из эмульсионных полуфабрикатов и дезмультирующего состава до полного расслоения смеси на фазы с помощью перемешивающего устройства, обеспечивают разделение смеси на масляную фазу, содержащую смесь нефтепродуктов и эмульгаторов, и водный раствор окислителя, представляющего собой аммиачную, натриевую или кальциевую селитру, и изопропиловый спирт, удаляют изопропиловый спирт из водного раствора окислителя испарением с помощью блока нагрева, получают отдельно регенераторы масляной фазы и раствора окислителя. Технический результат, достигаемый решением, заключается в быстром, простом, полном разрушении некондиционных эмульсионных полуфабрикатов ПЭВВ, выделении регенераторов раствора окислителя и масляной фазы и повторном их использовании при производстве новых ПЭВВ. 4 з.п. ф-лы, 3 ил., 1 табл.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Акт внедрения

УТВЕРЖДАЮ:

Директор по производству

АО «ПРОМСИНТЕЗ»

А.А. Денисов

2025г.



АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы

Панфилова Сергея Юрьевича

«Разработка технологии получения промышленных эмульсионных взрывчатых веществ с использованием регенерированных исходных компонентов»

Результаты диссертационной работы Панфилова С. Ю., посвящённой разработке технологии получения промышленных эмульсионных взрывчатых веществ (ПЭВВ) с применением регенерированных компонентов, нашли своё практическое применение в деятельности организаций горной и химической промышленности России.

Экспериментальные исследования, проведённые Панфиловым С.Ю., позволили разработать эффективный способ деэмульгирования эмульсионных матриц типа «вода-в-масле». Эти технологии дают возможность возвращать компоненты матриц, ранее считавшиеся отходами, в производственный цикл после регенерации. Полученные методы обеспечивают высокое качество выделяемых регенераторов, отвечающих нормативным требованиям для повторного использования в производстве эмульсионных матриц ПЭВВ.

На основе этих работ была создана нормативно-технологическая документация, регламентирующая применение регенерированных компонентов, что позволило внедрить передовые экологические и технологические решения в производственные процессы. Итоги исследований учтены при проектировании технологических линий, включая этапы регенерации, хранения, контроля качества и возврата компонентов в цикл производства. В результате предприятия получили возможность существенно снизить количество необратимых отходов, повысить рентабельность и экологическую безопасность всего комплекса работ.

Применение разработанных решений способствует оптимизации использования сырья и энергоёмких ресурсов, а также позволяет внедрить замкнутый цикл переработки компонентов эмульсионных взрывчатых

веществ. Новая документация учитывает инновационные аспекты, такие как выбор эффективных деэмульгаторов, методы аналитического контроля качества, схемы интеграции технологических модулей в существующие производственные линии.

Разработанная Панфиловым С.Ю. технология доказывает высокую научную и практическую значимость, содействуя устойчивому развитию предприятий и уровню безопасности на всех этапах промышленного производства и применения взрывчатых материалов.

Возврат полученных компонентов - раствора окислителя и масляной фазы в действующий технологический цикл позволил использовать их для синтеза новых партий эмульсионных взрывчатых веществ на АО «ПРОМСИНТЕЗ». Физико-химические и взрывчатые характеристики конечного продукта соответствуют нормативным требованиям и допускам, что подтверждено лабораторными испытаниями.

Согласовано:

Главный технолог- начальник ПТО



А.С. Василенко