

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

на правах рукописи

Булушев Даниил Андреевич

**ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭМУЛЬСИОННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ
ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА С ПОВЫШЕННОЙ ВОДОУСТОЙЧИВОСТЬЮ**

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Акинин Николай Иванович

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ АММИАЧНО-СЕЛИТРЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ	14
1.1 Анализ литературных данных о современном состоянии аммиачно-селитренных промышленных взрывчатых веществ	14
1.2 Загрязнение окружающей среды соединениями азота в зоне функционирования горнодобывающих предприятий	16
1.3 История разработки эмульсионных промышленных взрывчатых веществ	33
1.4 Основные физико-химические свойства и взрывчатые характеристики высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ	37
1.5 Роль водоустойчивости во взаимосвязи между условиями применения эмульсионных промышленных взрывчатых веществ с интенсивностью вымывания соединений азота в окружающую среду	41
1.6 Теоретические предпосылки повышения водоустойчивости высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ	44
1.7 Выводы к первой главе	57
ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ АММИАЧНО-СЕЛИТРЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ	60
2.1 Общие аналитические методы определения концентрации нитрат-иона (ионного соединения азота) в водных растворах	60
2.1.1 Фотометрический (колориметрический) метод	60
2.1.2 Электрохимические методы. Потенциометрический, кондуктометрический вольтамперометрический методы	62
2.1.3 Метод ионной высокоэффективной жидкостной хроматографии	64
2.2 Аналитические методы в способах определения водоустойчивости аммиачно- селитренных промышленных взрывчатых веществ	66
2.2.1 Титриметрический метод. Способы определения водоустойчивости по ГОСТ 14839.13-2013 и ГОСТ 32411-2013	66

2.2.2	Гидродинамический метод. Способ определения водоустойчивости по ГОСТ 14839.13-2013	68
2.3	Сравнительная оценка чувствительности и воспроизводимости различных методов определения концентрации нитрат-иона в водных растворах	69
2.4	Разработка нового методического алгоритма с использованием ионной высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения концентрации нитрат-иона в контактирующих с эмульсией водных пробах	78
2.4.1	Приготовление и контроль исходных показателей образцов эмульсии для тестирования на водоустойчивость	78
2.4.1.1	Способ приготовления эмульсионного образца для тестирования на водоустойчивость	78
2.4.1.2	Измерение плотности и электроемкости эмульсии по ГОСТ 32411-2013	79
2.4.1.3	Измерение динамической вязкости эмульсии	80
2.4.1.4	Измерение дисперсности эмульсионного образца в тонком слое методом микрофотографии	81
2.4.1.5	Контрольное испытание на физико-химическую стабильность исходной эмульсии при термоциклическом воздействии на образец. Фиксация появления кристаллообразования из-за деструктивных изменений в эмульсии	82
2.4.2	Условия испытания на водоустойчивость образцов высокоэнергетической эмульсии «Вода-в-Масле»	84
2.4.3	Пробоподготовка для хроматографического определения ионного состава контактирующей с эмульсией водной пробы	84
2.4.4	Ионный высокоэффективный жидкостной хроматографический количественный анализ нитрат-иона и обработка результатов для определения водоустойчивости тестируемой эмульсии	85
2.4.5	Апробация разработанного методического алгоритма	85
2.5	Выводы ко второй главе	88
	ГЛАВА 3 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. НАЗНАЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ	90
3.1	Принцип сочетания компонентов при построении рецептуры высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ	90
3.2	Состав окислительной (дисперсной) фазы эмульсии «Вода-в-Масле»	91

3.3	Состав топливной фазы эмульсии «Вода-в-Масле»	91
3.4	Закономерности рецептурной компоновки исследуемых составов, потенциально водоустойчивых энергоемких эмульсий	92
3.5	Выводы к третьей главе	92
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ СВОЙСТВ, ОТВЕЧАЮЩИХ ЗА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ		93
4.1	Исследование влияния вязкости нефтепродукта и содержания топливной фазы в эмульсионном составе	93
4.2	Зависимость водоустойчивости эмульсии нитрата аммония от вязкости нефтепродукта и содержания топливной фазы в эмульсионном составе	94
4.3	Влияние содержания эмульгатора на водоустойчивость и некоторые физико-химические свойства высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ	96
4.4	Определение водоустойчивости модельных смесей эмульсии нитрата аммония с гранулированной аммиачной селитрой	98
4.5	Влияние состава окислительной фазы на процесс образования и стабильность высокоэнергетических эмульсий нитрата аммония	99
4.6	Выводы к четвертой главе	99
ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ		101
5.1	О применимости данных по измерению водоустойчивости для поиска оптимального рецептурного состава топливной фазы высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ	101
5.2	Критерии повышенной водоустойчивости высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ	101
5.3	Технологические приемы производства высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ	104
5.4	Инженерно-организационные мероприятия, связанные с обеспечением контроля загрязненности от применения высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ	107
5.5	Выводы к пятой главе	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		110

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	113
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	116
ПРИЛОЖЕНИЯ	152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Экстенсивное использование природных ресурсов является безостановочным процессом, связанным с постоянным ростом сырьевых потребностей экономики, что приводит к кратному росту добычи полезных ископаемых взрывным способом и, как следствие, росту объемов производства и применения промышленных взрывчатых веществ (далее – ПВВ). Согласно годовому отчету «О деятельности федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2024 году» [1] годовое количество ПВВ, изготовленных на местах применения из невзрывчатых компонентов (как правило, из аммиачной селитры в качестве «окислительного» компонента и жидких нефтепродуктов в качестве «горючего» компонента), составляет 2,1 млн т, что является одной из весомых причин увеличения антропогенной нагрузки на окружающую среду и ухудшения ее состояния.

Вопреки распространенному мнению о том, что загрязнение окружающей среды от применения ПВВ, в том числе, аммиачно-селитренных (далее – АС-ПВВ), возникает только после их взрывчатого превращения, загрязнение начинается сразу после того, как появляется контакт сформированной в процессе механизированного заряжения колонки безоболочного заряда АС-ПВВ с горной породой и (или) внутрискважинными водами [2, 3]. Заряжание обводненных скважин – не редкость, и по некоторым данным может составлять треть от общего количества буровзрывных работ (далее – БВР) [4]. Интенсивность вымывания водорастворимых компонентов АС-ПВВ зависит от целого ряда технологических факторов при проведении БВР: времени, температуры и площади контакта заряда с водой; уровня и скорости фильтрации вод, высоты столба воды в скважине; трещиноватости горного массива; минерального состава горной породы, контактирующей с зарядом АС-ПВВ и так далее. Но генеральное влияние на процесс миграции водорастворимых компонентов АС-ПВВ в контактирующую с зарядом воду оказывает его рецептурный состав, который обуславливает степень его водоустойчивости.

Кроме негативного экологического воздействия, загрязнение добываемых руд и горных материалов в результате применения АС-ПВВ из-за частичной потери аммиачной селитры из зарядов появляются проблемы в технологии переработки некоторых ископаемых. Например, практика добычи и переработки апатит-нефелиновых руд показывает, что нитрат- (NO_3^-), нитрит- (NO_2^-) и аммоний- (NH_4^+) ионы, попадающие во флотационную пульпу с рудой и оборотной водой, оказывают негативное влияние на процесс флотационного обогащения из-за накопление этих соединений в технологической среде. По данным анализов, проводимых в лаборатории флотационных реагентов ГоИ КНЦ РАН, содержание соединений азота в оборотной воде одного

из горнодобывающих предприятий, расположенного в Мурманской области, в среднем по 2020 г. составило: $44 - 75 \text{ мг/дм}^3 \text{NO}_3^-$, $0,7 - 3,5 \text{ мг/дм}^3 \text{NO}_2^-$, $1 - 3 \text{ мг/дм}^3 \text{NH}_4^+$. Это послужило причиной снижения выхода целевого продукта (апатит-нефелинового концентрата) с 98 до 93 %, что экономически существенно в масштабе выпускаемых предприятием объемов.

В Конституции Российской Федерации закреплены следующие положения: «каждый имеет право на благоприятную окружающую среду, достоверную информацию о ее состоянии...» (гл. 2, ст. 42), – и «каждый обязан сохранять природу и окружающую среду, бережно относиться к природным богатствам» (гл. 2, ст. 58) [5]. Рациональное использование природных ресурсов и снижение уровня загрязнения окружающей среды, в том числе от промышленной деятельности, в Российской Федерации закреплены законом № 7-ФЗ от 10.01.2002 «Об охране окружающей среды» (гл. 1, ст. 3) и указом Президента Российской Федерации «О стратегии национальной безопасности Российской Федерации» от 02.07.2021 № 400 (гл. 4, ст. 83, п. 7), а правовое регулирование отношений в сфере природопользования установлено требованиями № 74-ФЗ от 03.06.2006 «Водный кодекс Российской Федерации», № 96-ФЗ от 04.05.1999 «Об охране атмосферного воздуха», № 136-ФЗ от 25.10.2001 «Земельный кодекс Российской Федерации», Постановление Правительства РФ № 1391 от 10.09.2020 «Об утверждении Правил охраны поверхностных водных объектов», Постановление Правительства РФ № 94 от 11.02.2016 «Об утверждении Правил охраны подземных водных объектов» [6 – 12]. Положения ГОСТ 17.1.3.06-82 и ГОСТ 17.1.3.13-86 [13, 14] устанавливают общие требования к охране подземных и поверхностных вод. В этих стандартах промышленные площадки предприятий, буровые скважины и другие горные выработки указаны в перечне источников загрязнения вод.

Мониторинговые исследования, проведенные Росводресурсами в период с 2008 по 2020 гг. [15 – 26] установили, что в районах интенсивной горнодобывающей деятельности происходит стабильное загрязнение окружающей среды соединениями азота. По данным последнего государственного доклада «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации...» [26] в количественном выражении сбросы соединений азота в водные объекты составили: нитрат-иона 375 тыс. т, нитрит-иона 5,1 тыс. т, аммонийного азота 297 тыс. т. По информации из СанПиН 1.2.3685-21 и ГОСТ 12.1.005-88 [27, 28] эти загрязнители относятся к химическим веществам, которые могут поступать в воду из материалов и реагентов, которыми выступают заряды АС-ПВВ. На основании приведенных данных большинству водных ресурсов в зоне функционирования предприятий горнодобывающей промышленности присвоен низкий класс качества воды по ГОСТ Р 58556-2019 [29].

Таким образом, решение экологических проблем загрязнения окружающей среды (водных ресурсов) соединениями азота при ведении БВР с применением АС-ПВВ, а в ряде случаев,

технологических проблем переработки загрязненной руды добывающими и перерабатывающими предприятиями, использующими для добычи АС-ПВВ, приобретают большую значимость.

В соответствии с Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 20.07.2012 № 57 «О принятии технического регламента Таможенного союза «О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе» (вместе с «ТР ТС 028/2012. Технический регламент Таможенного Союза. О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе») [30] при проведении испытаний, подтверждающих безопасность обращения с взрывчатыми веществами, обязательным контролируемым показателем, подлежащим количественному определению, является водоустойчивость (W , кг/м²). В случае АС-ПВВ этот параметр по физическому смыслу определяет удельное количество нитрат-иона (кг), выделяющегося из единицы поверхности заряда ($S_{пл}$, м²) за определенное время контакта этого заряда с водой. Одновременно, определение водоустойчивости большинства АС-ПВВ регламентирована ГОСТ 14839.13-2013 [31]; для энергоемких эмульсий ГОСТ 32411-2013 [32], и входит в основные контролируемые физико-химические параметры при их испытании и производстве.

Из всех видов АС-ПВВ эмульсионные взрывчатые вещества (далее – ЭВВ) являются наиболее водоустойчивыми. Но и они в течение эксплуатационного срока частично теряют это свойство, что вызвано их метастабильной природой. В обратных эмульсиях типа «Вода-в-Масле», к которым относятся ЭВВ, этот процесс больше всего зависит от свойств дисперсионной среды – «Масла», сохраняющего в структуре эмульсии и изолирующего от внешнего воздействия дисперсно-распределенную аммиачную селитру [33]. Для стабилизации масляной оболочки в таких коллоидных системах применяют специализированные поверхностно-активные вещества (далее – ПАВ) – эмульгаторы и стабилизаторы. Выбор их типа и содержания определяет водоустойчивость и стабильность ЭВВ.

В этом контексте в области АС-ПВВ переход к применению ЭВВ дает широкие технологические возможности для регулирования эксплуатационных характеристик как самих энергоемких составов, так и способов их применения. А управление водоустойчивостью высокоэнергетических ЭВВ по взрывчатым характеристиками приближенные к тротилсодержащим промышленным взрывчатым составам позволит решить экологические и технические проблемы их применения.

Степень разработанности темы

Проблема заряжания АС-ПВВ в сложных гидрогеологических условиях на протяжении многих лет является предметом активного обсуждения научного сообщества: И. А. Дремин, В. И. Сивенков, И. Ю. Маслов, И. А. Аленичев и другие. Как следствие обремененности заряжания обводненных массивов пород и проточных взрывных скважин еще чаще зарубежные и отечественные исследования затрагивают проблему воздействия на окружающую среду,

предоставляя данные о количественном превышении содержания растворимых компонентов зарядов АС-ПВВ в зоне функционирования горнодобывающих предприятий и их причинах тесно связанных с применением технологии добычи взрывом: Б. Форсит, Г. Ф. Ревей, И. Б. Катанов, И. Дж. Холопайнен, А. А. Власова, А. В. Хохряков, С. Брошю, В. В. Хаустов, А. Г. Корнилов, Дж. Йермакка, Г. А. Студенок, В. А. Даувальтер, С. А. Козырев, М. А. Пашкевич и другие.

Поиск способа улучшения водоустойчивости при применении простейших взрывчатых составов, представляющих собой механические смеси нефтепродуктов и селитры ведется еще со времен начала их применения в промышленности и до сих пор остается слабо проработанным ввиду экономической нецелесообразности и низкой эффективности предлагаемых мер, а также из-за резкого перехода промышленности к более водоустойчивым ЭВВ: З. Г. Поздняков, Ю. Сато, Х. Сугихара, Ю. М. Михайлов, Н. Н. Ефремовцев, И. А. Добрынин и другие.

Следует отметить большой вклад ученых и исследователей из Китайской Народной Республики, поскольку они являются одной из стран-лидеров по количеству применяемых ПВВ. На ограниченную водоустойчивость ввиду метастабильной природы эмульсий обратили свое внимание: Вань Сюгуань, Ли Кинг, Жанг Маойю, Ли Бинг, Ху Кунлун и другие.

Тем не менее, в настоящее время отсутствуют исследования, которые бы могли охарактеризовать основные факторы, влияющие на водоустойчивость ЭВВ и возможные способы ее повышения, и, как следствие, снижения загрязнения окружающей среды в зоне функционирования предприятий горнопромышленного комплекса. К тому же, нет единого подхода к оценке водоустойчивости.

Также, несмотря на распространенность исследуемой тематики, мало внимания уделяется поиску альтернативных и безопасных для персонала методов количественного анализа соединений азота, выделяющихся из ЭВВ в контактную воду. Поскольку, в существующем трудоемком и непрямом классическом методе алкалиметрического титрования азотной кислоты, образующейся при взаимодействии нитрата аммония с формальдегидом, используется реактив 2 класса опасности по предельное допустимой концентрации в воздухе рабочей зоны (далее – ПДК_{р.з.}) по формалину.

Цель исследования: повышение водоустойчивости ЭВВ в процессе производства и применения для минимизации загрязнения окружающей среды и добываемых горных материалов водорастворимыми компонентами.

Задачи исследования:

- исследовать проблему ограниченной водоустойчивости ЭВВ;
- проанализировать факторы, влияющие на водоустойчивость ЭВВ;
- обосновать рецептурные способы повышения водоустойчивости ЭВВ, в том числе, включающие использование специальных типов эмульгаторов и стабилизирующих добавок,

повышающих физико-химическую стабильность высокоэнергетических эмульсий и препятствующих вымыванию растворимых веществ в окружающую среду;

– разработать методический алгоритм определения водоустойчивости ЭВВ с использованием хроматографического способа для поиска оптимального состава и альтернативной замены стандартного титриметрического метода;

– дать количественную оценку показателя повышенной водоустойчивости ЭВВ;

– подтвердить возможность обеспечения повышенной водоустойчивости ЭВВ при условии одновременного сохранения технологичности их производства и применения.

Научная новизна работы

Установлены ключевые закономерности, определяющие и регулирующие водоустойчивость ЭВВ. Обоснованы способы повышения водоустойчивости ЭВВ, которые включают рецептурные приемы компоновки состава топливной фазы высокоэнергетической эмульсии и, как следствие, направленные на повышение физико-химической стабильности ЭВВ.

Впервые предложены оценочные критерии повышенной водоустойчивости ЭВВ.

Предложен оригинальный методический алгоритм количественного определения водоустойчивости с использованием высокоэффективной ионной хроматографии. Обоснована эффективность его применения для поиска оптимального состава водоустойчивого ЭВВ.

Теоретическая и практическая значимость работы

– проведено исследование факторов, влияющих на водоустойчивость ЭВВ, что расширяет теоретические знания о взаимодействии ЭВВ с окружающей средой и позволяет глубже понять причины миграции соединений азота, вызывающих экологические и технологические проблемы при использовании ЭВВ;

– обоснованы методы повышения водоустойчивости и стабильности ЭВВ. Полученные результаты вносят значительный вклад в понимание взаимосвязи между рецептурным составом ЭВВ и его водоустойчивостью, что важно для разработчиков новых экологически безопасных добычных технологий.

– применение предложенных способов повышения водоустойчивости и стабильности ЭВВ позволит значительно сократить количество вымывания загрязняющих веществ в окружающую среду, что способствует повышению качества БВР, химической чистоте добываемого сырья, экологической безопасности предприятий, занимающихся добычей полезных ископаемых;

– разработан оригинальный методический алгоритм точного количественного определения водоустойчивости, которое позволит оптимизировать рецептурный состав ЭВВ с целью повышения его водоустойчивости;

– результаты исследования могут быть использованы при разработке новых нормативных и методических документов для промышленной безопасности и охраны окружающей среды, что окажет влияние на законодательную базу и производственные стандарты в сфере обращения с ПВВ.

Методология и методы исследования

Перед началом экспериментальной работы был произведен анализ отечественных и зарубежных литературных источников в области исследования физико-химических, взрывчатых и эксплуатационных свойств ЭВВ, на основании которого постулировано, что водоустойчивость ЭВВ всецело определяется свойствами невзрывчатого полуфабриката – эмульсии на основе высококонцентрированного раствора нитрата аммония – раствора окислителя (далее – РО). В самом распространенном технологическом варианте производства ЭВВ эмульсию на основе нитрата аммония (далее – ЭНА) изготавливают в условиях стационарного цехового производства, после чего перевозят к смесительно-зарядному оборудованию, изготавливающему ЭВВ путем введения сенсibiliзирующих добавок в процессе механизированного заряжания скважин. Поэтому экспериментальными объектами в этой работе являются образцы ЭНА по своей водоустойчивости идентичные водоустойчивости ЭВВ.

Исследования проведены с использованием приборной базы РХТУ им. Д. И. Менделеева. Нарботка объектов исследования произведена по уникальной методике получения образцов в виде обратных эмульсий типа «Вода-в-Масле» на основе водного концентрированного раствора аммиачной селитры, диспергированного в нефтепродуктах с применением эмульгаторов (ПАВ с гидрофильно-липофильным балансом (далее – ГЛБ) от 3,0 до 6,0).

Основными методами исследования в работе являются:

- определение гравиметрической плотности эмульсии по ГОСТ 32411-2013 [32];
- определение коэффициента иммитанса (емкостности) с помощью специального датчика по электропроводности и измерителя иммитанса по ГОСТ 32411-2013 [32];
- определение динамической вязкости эмульсии;
- оптико-цифровая микроскопия тонкого слоя эмульсии по методу светлого поля, анализ линейных размеров частиц и дисперсности с помощью специального сканирующего программного обеспечения Motic Images Advanced 3.2;
- терпирование (термоциклирование) образцов в испытательной камере тепла-холода;
- количественное определение водоустойчивости эмульсий титриметрическим методом по ГОСТ 32411-2013 [32];
- количественное определение нитрат-иона методом ионной высокоэффективной жидкостной хроматографии (далее – ВЭЖХ) по ГОСТ 31867-2012, РД 52.18.572-96, ПНД Ф 14.1:2.4.132-98, ПНД Ф 14.1.175-2000, ПНД Ф 14.2:4.176-2000 [34 – 38].

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально подтверждается возможность повышения водоустойчивости эмульсионных промышленных взрывчатых веществ за счет оптимизации рецептурного состава и способа диспергирования компонентов в процессе получения высокоэнергетических эмульсий «Вода-в-Масле». Управление водоустойчивостью эмульсионных промышленных взрывчатых веществ достигается путем модификации состава горючего компонента (топливной фазы эмульсии).

2. В качестве аналитического инструмента в поиске оптимального рецептурного состава эмульсионных промышленных взрывчатых веществ с повышенной водоустойчивостью обосновывается применимость разработанного методического алгоритма с использованием хроматографического способа определения концентрации нитрат-иона в водных пробах, контактирующих с высокоэнергетической эмульсией «Вода-в-Масле» на основе концентрированного раствора нитрата аммония.

3. Устанавливаются количественные критерии, определяющие понятие повышенной водоустойчивости высокоэнергетических эмульсий «Вода-в-Масле» на основе концентрированного раствора нитрата аммония.

4. Обосновываются технологические приемы в производстве эмульсионных промышленных взрывчатых веществ с повышенной водоустойчивостью с использованием данных по корреляции водоустойчивости высокоэнергетических эмульсий «Вода-в-Масле» с их дисперсностью и динамической вязкостью.

Степень достоверности и апробация результатов

Степень достоверности полученных результатов обуславливается значительным объемом проведенных экспериментальных исследований водных проб, декантированных с поверхности модельных зарядов высокоэнергетических эмульсий, с применением современной аналитической приборной базы. Апробация результатов проведенного исследования совершена при подготовке НИОКР в компании АО «НИТРО СИБИРЬ» по результатам которой подготовлен акт о внедрении.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на III и VI Международных научно-практических конференциях молодых ученых по проблемам техносферной безопасности (г. Москва, 2018 г. и 2024 г.); на заседании Научного Совета РАН по проблеме «Народнохозяйственного использования взрыва» (г. Москва, 2023 г.); на международной научно-практической конференции «Образование и наука для устойчивого развития» (г. Москва, 2023 г.); на XXIII, XXV и XXVII Международных научно-практических конференциях по горному и взрывному делу «Актуальные проблемы горного и взрывного дела» (г. Москва, 2023 г.; г. Каспийск, 2024 г.; г. Сочи, 2025 г.); на Всероссийской научно-

практической конференции с международным участием «Техногенная и природная безопасность. Медицина катастроф. SAFETY-2023» (г. Саратов, 2023 г.); на XXXIII Международном научном симпозиуме «Неделя горняка-2025» (г. Москва, 2025 г.).

ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ АММИАЧНО-СЕЛИТРЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

1.1 Анализ литературных данных о современном состоянии аммиачно-селитренных промышленных взрывчатых веществ

Современный мировой рынок ПВВ характеризуется устойчивым ростом, обусловленным увеличением спроса на полезные ископаемые. Ежегодный объем мирового производства ПВВ составляет 15 – 17 млн т. Лидирующие позиции по производству и потреблению занимают КНР (около 4 млн т), США и Канада (около 3,7 млн т), а также Российская Федерация с годовым потреблением 2,4 млн т [1, 39 – 57]. Основной сегмент потребления – горнодобывающая промышленность, на долю которой приходится до 81,7 % мирового рынка.

Региональная структура рынка демонстрирует значительные различия. Азиатско-Тихоокеанский регион, в первую очередь КНР и Индия, является крупнейшим потребителем ПВВ, занимая до 50 % общего мирового потребления. Северная Америка, Европа, Австралия и страны Африки также имеют существенные доли в мировом потреблении ПВВ, однако с разной номенклатурой используемых веществ. АС-ПВВ – аммиачная селитра / дизельное топливо (далее – АСДТ) (около 46 %) и ЭВВ (37 %) доминируют в мировом ассортименте. В Европе к 2018 г. более 85 % всех ВВ эмульсионные [58].

Из ежегодных отчетов ФСЭТАН общий прирост объема потребления ПВВ в России за 20 лет вырос в три раза (рисунок 1). Ведущими отраслями, обеспечивающими прирост потребления ПВВ, были и остаются горнодобывающая промышленность (особенно угольная и рудная) и строительство инфраструктурных объектов.

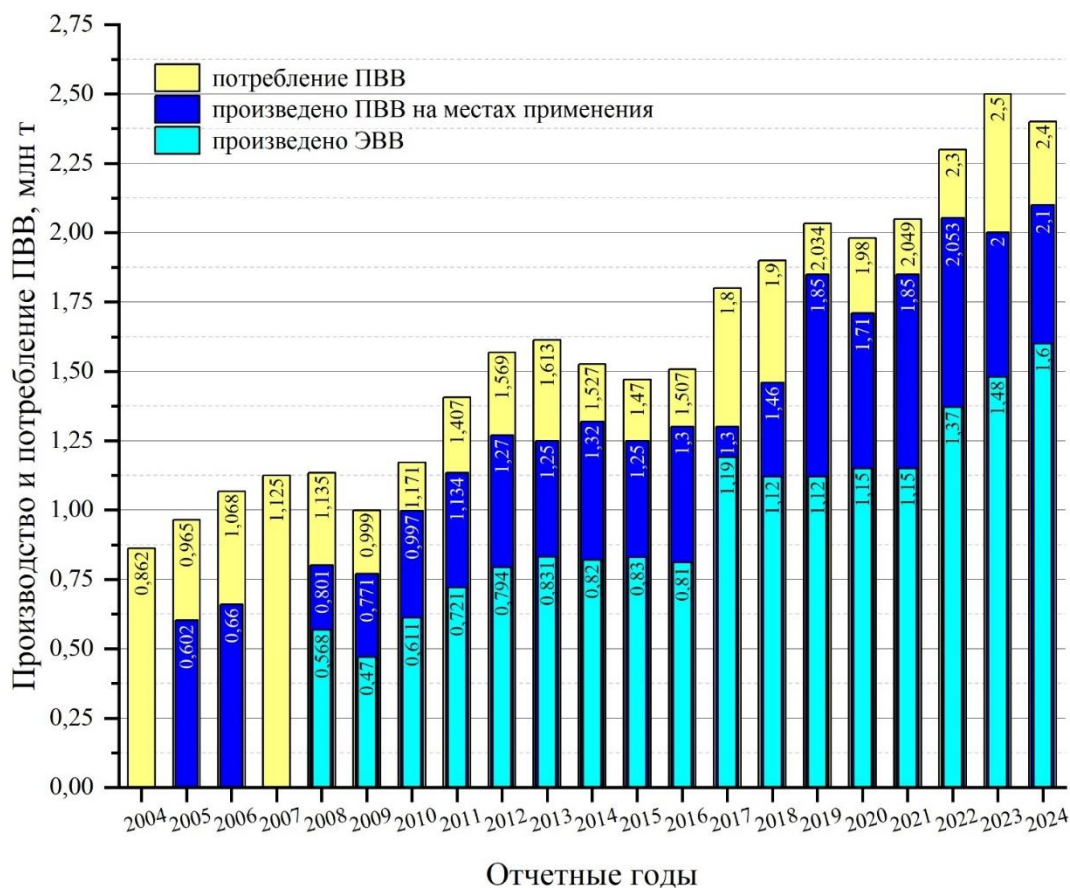


Рисунок 1 – Динамика объемов производства и потребления ПВВ в 2004 – 2023 гг. [1, 59 – 78]

Российский рынок ПВВ отличается устойчивой положительной динамикой не только за счет увеличения общего объема потребления, но и увеличения доли производства на местах применения до 87 %. Особенность российского рынка – преобладание ЭВВ, занимающих до 73 % от общего объема ПВВ, произведенных на местах применения, при значительной доле АСДТ (до 23 %). Использование тротилсодержащих ВВ существенно снизилось (до 10 %).

Основные объемы потребления сосредоточены в Сибирском федеральном округе, что связано с активной угледобычей в Кузбассе, а также на Урале и Дальнем Востоке. Основные отрасли потребления: угольная промышленность (57 %), добыча железных и цветных руд (15 %), золотодобывающая отрасль (13 %), а также производство щебня и строительных материалов.

Как видно из представленного выше анализа, во всем мире доля АСДТ является преобладающей и составляет почти половину от общемирового потребления ПВВ. Просматривается тенденция на постепенный переход к ЭВВ, однако ввиду простоты изготовления и удовлетворительной работоспособности АСДТ десятилетиями продолжают занимать лидирующие позиции по потреблению. Напротив, высокая доля применения ЭВВ в Российской Федерации объясняется тем, что более трети взрывных скважин [4] считаются обводненными. В этих условиях АСДТ неработоспособны по причине утраты чувствительности к инициирующему импульсу ввиду растворения в контактной воде.

1.2 Загрязнение окружающей среды соединениями азота в зоне функционирования горнодобывающих предприятий

Загрязнение соединениями азота водных ресурсов наблюдается для большинства территорий, подверженных антропогенному воздействию. Основными источниками являются сельскохозяйственная (применение азотных удобрений, отходы скотоводческих предприятий), бытовая (канализационные стоки) и горнодобывающая деятельность. Влияние последней имеет локальный характер, однако в ее случае количество загрязнителей может во много раз превышать ПДК и в районах с развитой гидрографической сетью распространяться на десятки километров [79]. К тому же, горнодобывающие предприятия чаще всего являются градообразующими, формируя вокруг себя развитую селитебную зону, попадающую под их влияние.

Одним из ключевых факторов загрязнения от деятельности горнодобывающей промышленности при открытой и подземной разработке месторождений являются добывающие работы с использованием энергии взрыва. Массовая доля аммиачной селитры (NH_4NO_3) в современных АС-ПВВ достигает 80 % и более, и при взрывах значительная часть этого соединения превращается в газообразные продукты (NH_3 , N_2 , N_2O , NO , NO_2 , N_2O_3) и растворимые остатки (анионы азотной (NO_3^-) и азотистой (NO_2^-) кислот, аммонийный катион (NH_4^+)), насыщающие сопутствующие воды и попадающие в стоки [2].

В результате БВР в воды поступают и другие загрязнители. Во-первых, это тяжелые металлы и другие элементы из вмещающих пород и руд, мобилизуемые при взрывах и последующем окислении свежеразрушенного минерализованного материала. Особенно характерно насыщение дренажных и подземных вод металлами в районах разработки сульфидных месторождений (как правило, цветных и благородных металлов). Во-вторых, нефтепродукты (дизельное топливо (далее – ДТ), индустриальные масла (далее – ИМ), смазочные материалы и иные ПАВ) могут попадать в воду вследствие работы горной техники, обслуживания оборудования и в очень небольшой доле из-за применения АС-ПВВ. В-третьих, высокая минерализация стоков (сульфат-, хлорид-ионы и другие) обусловлена дренированием пород и окислением сульфидных руд (в том числе пирита), что ведет к кислотному дренажу и растворению солей. Таким образом, химический состав шахтных и карьерных вод формируется под комбинированным влиянием взрывных работ и геохимических процессов в разрушаемых породах.

Накопление соединений азота в природных водах представляет серьезную экологическую проблему. Нитрат-ион является подвижным загрязнителем: он слабо удерживается грунтами и породами и способен мигрировать на значительные расстояния. Регулярное потребление воды с повышенным содержанием нитрат-иона опасно для здоровья (может вызвать метгемоглобинемию и способствовать образованию канцерогенных нитрозаминов) [80]. Кроме

того, избыток нитрат- и аммоний-иона в водоемах вызывает эвтрофикацию – бурный рост водорослей и последующее ухудшение качества воды, гибель водных организмов и нарушение экосистем [81, 82].

Рассмотрены литературные данные и обобщены результаты исследований по водам, подвергшимся загрязнению соединениями азота, в пределах функционирования горнодобывающих предприятий. Особое внимание уделено химическому составу загрязненных вод по ионам азота, причинам и механизмам проникновения этих компонентов в гидросферу, масштабу и динамике их распространения. По итогам проведенного анализа сформулированы общие закономерности и уникальные особенности загрязнения вод взрывными работами в разных геологических и гидрологических условиях, а также отмечены наиболее часто фиксируемые условия, при которых их концентрации максимальны.

Основным техногенным источником соединений азота в шахтных и карьерных водах являются АС-ПВВ. Среди основных механизмов можно выделить:

- растворение селитры из невзорвавшихся (отказы) или частично невзорвавшихся зарядов АС-ПВВ;
- при взрыве образуются значительные количества газообразных продуктов взрыва, в том числе токсичных – оксидов азота (NO , NO_2), которые адсорбируются на поверхности горной массы и вымываются атмосферными осадками или технологическим орошением (в процессе пылеподавления);
- просыпи и разливы АС-ПВВ в процессе заряжания, сюда же можно отнести смывки с зарядного оборудования;
- при контакте заряда с водой часть селитры переходит в воду. В условиях обводненных скважин это приводит к прямому растворению АС-ПВВ уже на стадии заряжания до инициирования взрыва.

Исследования в Кузбассе показали [4, 83], что потери АС-ПВВ при отбойке обводненных пород достигают до 3,4 тыс. т/год, что и становится источником загрязнения подземных вод соединениями азота. В открытых угольных разрезах доля взрывааемых пород, насыщенных водой, весьма велика – до 35 % от общего объема вскрышных работ (в среднем по Кузбассу). При недостаточной водоустойчивости используемых ПВВ (например, применение простейших АС-ПВВ в сухих и слабообводненных породах) селитра активно вымывается грунтовыми водами.

Помимо самих АС-ПВВ, на состав карьерных вод влияет выщелачивание горных пород и руд, обнажившихся после взрывов. При вскрыше и отработке сульфидных руд происходит интенсификация окислительно-восстановительных процессов: сульфидные минералы (пирит, халькопирит и другие) на поверхности разрушаются с образованием серной кислоты, которая растворяет металлы из руды. В результате в дренажные и подотвальные воды поступают

сульфат-ион (SO_4^{2-}) и высокие концентрации тяжелых металлов – медь, цинк, свинец, кадмий и другие, – характерные для определенных месторождений.

Например, в дренажных водах Сафьяновского месторождения (Средний Урал) по мере углубления карьера содержание сульфатов возросло от 224 до 1491 мг/дм³, а концентрации меди, цинка, свинца и кадмия увеличились на порядки. Аналогичные процессы отмечены и на других объектах: например, для Тырнаузского месторождения (Северный Кавказ) средняя минерализация дренажной воды составляет ~ 400 мг/дм³ сухого остатка, сульфат-ион ~ 115 мг/дм³, что связано с дренированием карбонатно-скарновых пород и окислением сульфидов. Присутствие растворенных нефтепродуктов в карьерных водах носит эпизодический характер и не превышает ~ 0,1 мг/дм³, однако фиксируется практически везде. Органические примеси в шахтных водах, как правило, минимальны из-за отсутствия источников органики в горных выработках. Это обстоятельство затрудняет биологическую самоочистку загрязнения соединениями азота, так как для протекания денитрификации требуется органическое вещество-донор электронов. В результате нитрат-ион, попадая в шахтные воды, может сохраняться в них длительное время без разложения. Наконец, важным фактором является масштаб водоотлива на горном предприятии. Крупные разрезы откачивают миллионы м³ воды ежегодно. Так, совокупный водоприток только по разрезам компании АО «УК «Кузбассразрезуголь» оценивается около 35 млн м³/год с тенденцией к постоянному увеличению [4], из которых около 10 % используется повторно на технологические нужды, а остальное сбрасывается в естественные водоемы. Этот колоссальный объем водно-азотных выбросов рассеивается в окружающей гидросети, что смягчает концентрации загрязнений, но создает нагрузку на экосистемы в масштабах речных бассейнов.

В таблице 1 приведены данные по содержанию основных соединений азота в водах некоторых месторождений России и мира, где применяются АС-ПВВ.

Таблица 1 собрана по данным множества источников, на которые дана ссылка в квадратных скобках, в которых определение загрязнителей проводилась в разное время, разными методами и в разных условиях. Для объективной оценки результатов отбор представительной пробы – исключительно важен. Для использования результатов таблицы ознакомление с первоисточниками обязательно.

Таблица 1 – Содержание основных соединений азота в водах некоторых месторождений России и мира

		Концентрация в мг/дм ³		
Регион (месторождение)	Точка отбора пробы	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+
Северо-Западный федеральный округ [80 – 82, 84 – 114]				
река Юкспоррйок (бассейн Б. Вудъявра)		до 40	0,03 – 0,05	0,3 – 1,1
Коашвинское месторождение	скважина № 1	27	0,06	3,1
	скважина № 2	18	0,04	1,8
	скважина № 3	21	0,05	2,4
Горно-обогатительный комбинат (далее – ГОК) «Олений ручей»	поверхностные воды	35 – 39	0,04	до 0,7
	карьерные воды	до 45	0,05 – 0,08	1,5 – 2,0
	озеро Комариное (в зоне ГОК)	30 – 36	0,02 – 0,06	0,2 – 0,5
Оленегорский ГОК	пруд-отстойник	до 184,7	до 3,7	до 14,9
Корпангское месторождение	река Корпангийоки (исток)	< 0,01	–	–
	ручей из ламбы (приемник рудничных вод)	0,14	–	–
	река Корпангийоки (нижнее течение)	0,01	–	–
	озеро Полвиярви (река Полвиярвийоки)	0,81	–	–
	река Ливо (ниже озера Полвиярви)	0,04	–	–
	озеро Ливоярви (река Толлойоки)	0,02	–	–
	река Тохтуринйоки	< 0,01	–	–
	протока Верхние – Нижние Пиенжунги	< 0,01	–	–
	шахтные воды	92		до 54
	(западный карьер)	мг N/дм ³	–	мг N/дм ³

Продолжение таблицы 1 – Содержание основных соединений азота в водах некоторых месторождений России и мира

		Концентрация в мг/дм ³		
Регион (месторождение)	Точка отбора пробы	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+
Центральный федеральный округ [79, 115 – 120]				
Михайловский ГОК		≈ 0,5 (оценочно)	–	0,857 (расчетно)
Лебединский ГОК	карьерный сток	0,543	–	50,873
	река Разумная			
	пруд у карьера, село Шагаровка	0,319	–	5,040
Северо-Кавказский федеральный округ [121, 122]				
Тырныаузское месторождение		95	6,8	–
Уральский федеральный округ [2, 123 – 148]				
Сафьяновское месторождение		–	выше нормы	выше нормы
Ураласбест	карьер 1-2	45 – 65	0,9	3,4
Сибирский федеральный округ [4, 83]				
угольные разрезы		0,12 – 0,23	–	0,12 – 0,23
Дальневосточный федеральный округ [149 – 153]				
Орловское месторождение	ОР-3 – хвостохранилище	0,051	–	–
Жипкошинское месторождение	ЖП-1 – карьер	–	–	0,058
рудник Холдоми	шахтные воды	0,03	–	0,06
Казахстан [154 – 157]				
Куржункульское месторождение		до 520	до 11,5	до 52
Польша [158]				
порфировый карьер Залас	карьерные воды	6,48	–	1,51
	поверхностные воды	–	–	1,92
	буровые скважины	4,38	–	1,19
Финляндия [159 – 166]				
карьер Кеми		100 – 200	–	12

Окончание таблицы 1 – Содержание основных соединений азота в водах некоторых месторождений России и мира

		Концентрация в мг/дм3		
Регион (месторождение)	Точка отбора пробы	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+
Швеция [167 – 169]				
	рудник Кируна	до 400	–	1 – 10
Канада [3, 170 – 178]				
	рудник Дайавик	3 – 15 (до 50)	0,01 – 0,5	1 – 20

Во всех горнорудных регионах России Федерации и мира, где применяются АС-ПВВ, фиксируется поступление нитрат- и аммоний-иона (реже нитрит-иона по причине «промежуточного» состояния) в воды – это общая закономерность. Загрязнение соединениями азота повсеместно носит локальный и для большинства регионов даже точечный характер: его наличие отмечено в России (в Северо-Западном, Центральном, Северо-Кавказском, Уральском, Сибирском и Дальневосточном федеральных округах), Казахстане, Польше, Финляндии, Швеции, Канаде и другие [179, 180]. Однако степень и форма проявления этого загрязнения различаются в зависимости от гидрогеологических и технологических условий. Нитрат- и аммоний-ион действительно присутствуют во всех рассматриваемых шахтных и карьерных водах, однако их концентрации существенно различаются. На угольных разрезах Кузбасса суммарное содержание нитратного и аммонийного азота относительно невелико – порядка 0,1 – 0,2 мг/дм³, то есть значительно ниже санитарных нормативов. Для сравнения, в дренажных водах рудника Тырнауз средняя концентрация нитрат-иона достигает ~ 95 мг/дм³, что в несколько раз превышает ПДК. Нитрит-ион в Тырнаузских и Куржункульских водах также присутствует в заметном количестве, тогда как в других регионах его обычно фиксируют лишь в виде следов либо не приводят в отчетах (что может указывать на относительно низкие концентрации). В карьерах Урала отмечено повышенное относительно фона содержание аммоний- и нитрит-иона, но конкретные цифры невелики и, очевидно, ниже концентраций, привлекающих особое внимание на фоне других загрязнителей. Тем не менее наличие нитрит-иона – признака промежуточного окисления аммоний-иона – подчеркивает незавершенность биохимических превращений азота в шахтных водах, что связано с экстремальными условиями (низкое содержание органики, кислотность среды, недостаток времени для микробиологических процессов и так далее).

Для аммонийного азота характерна та же тенденция: в отработанных водах Кузбасса его концентрация измеряется десятными долями мг/дм^3 , а в районах сульфидных руд (Сафьяновский рудник, Тырныауз) аммоний-ион может частично окисляться до нитрит-, нитрат-иона и не накапливаться в больших количествах. Однако в случае отсутствия надлежащего водоотлива или при фильтрации загрязнений в застойные зоны подземных вод аммоний-ион может сохраняться. На территориях Курской магнитной аномалии (далее – КМА) в сточных водах ГОК фиксировалось значительное суммарное поступление аммонийного азота – например, на Михайловском ГОК в 1996 г. со сточными водами было сброшено 4,3 т аммонийного азота [115]. Это соответствует среднегодовой концентрации порядка $0,8 - 0,9 \text{ мг/дм}^3$ в общем объеме сточных вод, что хоть и немного в пересчете на мг/дм^3 , но привело к заметному повышению содержания азота в реках-реципиентах (в 1997 г. содержание аммонийного азота в реке Чернь и Свапа увеличилось до 1,2 ПДК по сравнению с предыдущим годом). Таким образом, даже при умеренных концентрациях в стоках общий массовый выброс азота измеряется т/год и способен оказывать воздействие на поверхностные воды в региональном масштабе.

Тяжелые металлы и другие элементы часто сопровождают загрязнение соединениями азота в горных водах, особенно на месторождениях металлических руд. В дренажных водах активно разрабатываемых сульфидных месторождений Урала и Кавказа фиксируются экстремальные концентрации ряда металлов, существенно превышающие фоновые значения. Например, для Сафьяновского карьера отмечены следующие максимумы: цинк до 40 мг/дм^3 , медь до $7,4 \text{ мг/дм}^3$, кадмий до $0,87 \text{ мг/дм}^3$, свинец до $0,5 \text{ мг/дм}^3$, при том, что фоновые концентрации этих элементов в подземных водах обычно на порядки ниже (менее $0,01 - 0,001 \text{ мг/дм}^3$). В Тырныаузском дренажном стоке средние концентрации элементов рудного происхождения также высоки: молибден $\sim 0,7 \text{ мг/дм}^3$, вольфрам $\sim 0,3 \text{ мг/дм}^3$, мышьяк $\sim 0,3 \text{ мг/дм}^3$. Присутствие таких загрязнителей связано не с самими АС-ПВВ, а с выщелачиванием пород. Взрывные работы лишь ускоряют поступление этих компонентов в воду за счет дробления рудного материала и доступа окислителей. Таким образом, профиль загрязнения водных потоков на горных предприятиях часто комплексный: одновременно могут фиксироваться и соединения азота (от применения АС-ПВВ), и повышенная минерализация с сульфат-ионом (от окисления сульфидов), и тяжелые металлы (из руды), и органические техногенные вещества (нефтепродукты, фенолы, ПАВ из АС-ПВВ и другие). Соотношение этих компонентов зависит от специфики месторождения и применяемых технологий.

Соединения азота, образующиеся при взрывных работах, подвержены различным путям миграции. Основной путь – инфильтрация с шахтными и карьерными водами. В период активной добычи значительная часть загрязненных вод откачивается водоотливом и сбрасывается на рельеф, либо в водоемы, минуя длительную фильтрацию через породы. В этом случае

соединения азота быстро переходят в поверхностные воды. Однако часть инфильтрации все же может проникать в подземные горизонты по периферии карьера или шахты – например, в зонах, где дренажная система не полностью улавливает грунтовые воды. После закрытия предприятия или в перерывах работы насосов происходит постепенное восстановление уровня грунтовых вод и заполнение выработок. Тогда ранее оголенные и загрязненные взрывными работами поверхности оказываются погружены в воду, и накопленные в них нитрат- и аммоний-ионы могут вымываться в окружающие водоносные горизонты. В ряде случаев зафиксировано глубокое проникновение техногенного азотного загрязнения: например, при интенсивном водообмене нитрат-ионный шлейф способен уйти на глубины до 200 – 250 м от земной поверхности, особенно в трещиноватых зонах горных районов.

В породах и грунтах аммоний-ион частично сорбируется глинистыми минералами и органикой, что несколько задерживает его миграцию. Напротив, нитрат-ион практически не сорбируется и свободно движется вместе с водой. В бескислородных (так называемых аноксидных) условиях возможна микробиологическая денитрификация – восстановление нитрат-иона до газообразного азота (N_2) или оксида азота (I) (N_2O) – однако для этого необходимы восстановительные условия и наличие органического вещества. В шахтных водах органика практически отсутствует, поэтому денитрификация затруднена. Более того, сами шахтные воды часто хорошо аэрированы (например, при каскадном сбросе, контакте с атмосферой в карьерных водосборах), что препятствует развитию денитрифицирующих бактерий. В результате нитрат-ион в горных водах в основном сохраняется и выносится в поверхностные водотоки, либо медленно рассеивается в грунтовых водах без разложения.

Аммонийный азот при наличии кислорода постепенно окисляется нитрифицирующими бактериями сначала до нитрит-иона, затем до нитрат-иона. В техногенных водах горных выработок этот процесс часто неполный. Так, обнаружение нитрит-иона в дренажных водах Сафьяновского рудника свидетельствует о протекании нитрификации лишь до промежуточной стадии. Это может объясняться и дефицитом времени (сток быстро удаляется насосами, не успевая полностью биологически окислиться), и неблагоприятным pH (в кислой среде активность нитрификаторов падает), и отсутствием необходимых катализаторов. Тем не менее, часть аммоний-иона, особенно в поверхностных водах-сбросах, может окислиться до нитрат-иона уже после выхода из шахты (например, в руслах рек, где вода насыщается кислородом).

Сброшенные карьерные воды с соединениями азота поступают в поверхностные воды, где подвергаются разбавлению, отчасти – биологической самоочистке (потребление нитрат-иона водорослями, фитопланктоном) и частично накапливаются в придонных отложениях (известно о способности аммоний-иона фиксироваться илами). Однако при больших объемах сбросов эффекты разбавления могут быть недостаточны. Например, в бассейне реки Чернь (Белгородская

область) в середине 1990-х гг. наблюдался рост содержания азота в связи с работой ГОК: концентрации нитритного азота увеличились до 1,7 ПДК, аммонийного – до 1,2 ПДК на расстоянии десятков километров от источника. Это говорит о том, что азотное загрязнение от рудников способно мигрировать по речной сети, распространяясь вниз по течению. Частично нитрат-ион может проникать и в придорожные колодцы, источники питьевого водоснабжения населенных пунктов, если происходит подпитка грунтовых вод из «зараженной» реки. В целом же, нитрат-ион – компонент, который за счет своих свойств скорее распространяется в поверхностных водах, нежели накапливается в породах, поэтому именно они чаще встречаются в реках, озерах и пойменных грунтовых водах в пределах течения реки-реципиента.

На миграцию влияют:

- геологическое строение (наличие трещиноватости карста ускоряет перенос загрязнений);
- гидрогеологический режим (направление потоков – во многих карьерах во время работы потоки направлены внутрь карьера, что локализует загрязнение, но после его затопления направление может измениться наружу);
- атмосферные осадки (обилие осадков способствует как разбавлению, так и более глубокому промыву пород);
- климатические условия (в холодном климате биологическая переработка азота сильно замедлена). Например, в условиях Крайнего Севера, при разработке месторождений в Заполярье, низкие температуры практически исключают возможность биологической очистки сточных вод с помощью водорослей или бактерий, поэтому азотные соединения сохраняются дольше.

В районах Хибинского массива и месторождения Олений Ручей, где ведется открытая и подземная добыча апатит-нефелиновых руд, азотное загрязнение водных объектов проявляется устойчиво и является результатом многолетнего применения АС-ПВВ. Дренажные воды, формирующиеся как в пределах карьеров, так и в шахтах (например, на руднике Коашва), содержат нитрат- и аммоний-ионы в концентрациях от единиц до десятков мг/дм³. Концентрации азота остаются высокими как в точках сброса, так и в водных объектах, принимающих сточные воды (реки, ручьи). Соединения азота устойчиво обнаруживаются в ручьях (Юкспоррйок, Олений Ручей) и озерах (Большой Вудъявр, Комариное), и накапливаются в придонных слоях. На некоторых участках карьерной системы применяются биоплато с фитоценозами, при этом снижение концентрации до нормативных значений происходит не всегда. Дополнительную опасность представляет то, что водоемы-реципиенты находятся в условиях ограниченной самоочистки, характерных для северных регионов, где низкие температуры и короткий вегетационный сезон замедляют процессы естественной биodeградации. Отмечается, что в зоне Оленьего Ручья для водоемов характерно преобладание

гидрокарбонат-иона (HCO_3^-) с меньшим содержанием сульфат-иона и минимумом нитрат-иона, то сейчас последний вышел на третье место по концентрации, сравнявшись с сульфатом и значительно превысив хлорид. Поэтому тип вод в зонах горных разработок меняется на нитратно-гидрокарбонатно-натриевый, с одновременным ростом щелочности до $\text{pH} > 10$. Кроме нитрат-иона, в воде фиксируется рост аммоний- и фосфат-ионов – особенно в замкнутых водоемах. Так, в городских озерах Мурманска содержание соединений азотной группы сильно возросло, наиболее существенно – аммоний-ион, за счет поступления органических веществ и коммунальных стоков. Избыток азота и фосфора вызывает эвтрофирование: отмечено усиление цветения воды и изменение биологических сообществ (например, в озере Ледовом – самом загрязненном из мурманских озер, – произошло упрощение структуры зоопланктона вследствие эвтрофикации и токсического воздействия). Воздействие азота сопровождается также поступлением других поллютантов – молибдена, меди, стронция и фтора, что указывает на комплексное техногенное влияние. Хотя наибольшую токсичность определяют металлы, устойчивое присутствие азота в виде нитрат- и аммоний-ионов усугубляет эвтрофикацию и способствует биохимическим изменениям в водоемах. Таким образом, для горнорудных предприятий Мурманской области характерно сочетание стабильно выраженного азотного загрязнения с геохимически активной, но щелочной водной средой, поддерживающей долгосрочную миграцию соединений азота и изменение природного режима водных объектов.

Помимо нанесения вреда окружающей среде, соединения азота оказывают негативное влияние на процесс флотационного обогащения фабрик по производству, например, апатит-нефелинового концентрата (рисунок 2). Соединения азота являются трудноудаляемыми, поэтому с годами наблюдается тенденция к их накоплению в оборотной воде, что нарушает стабильность флотационных процессов.

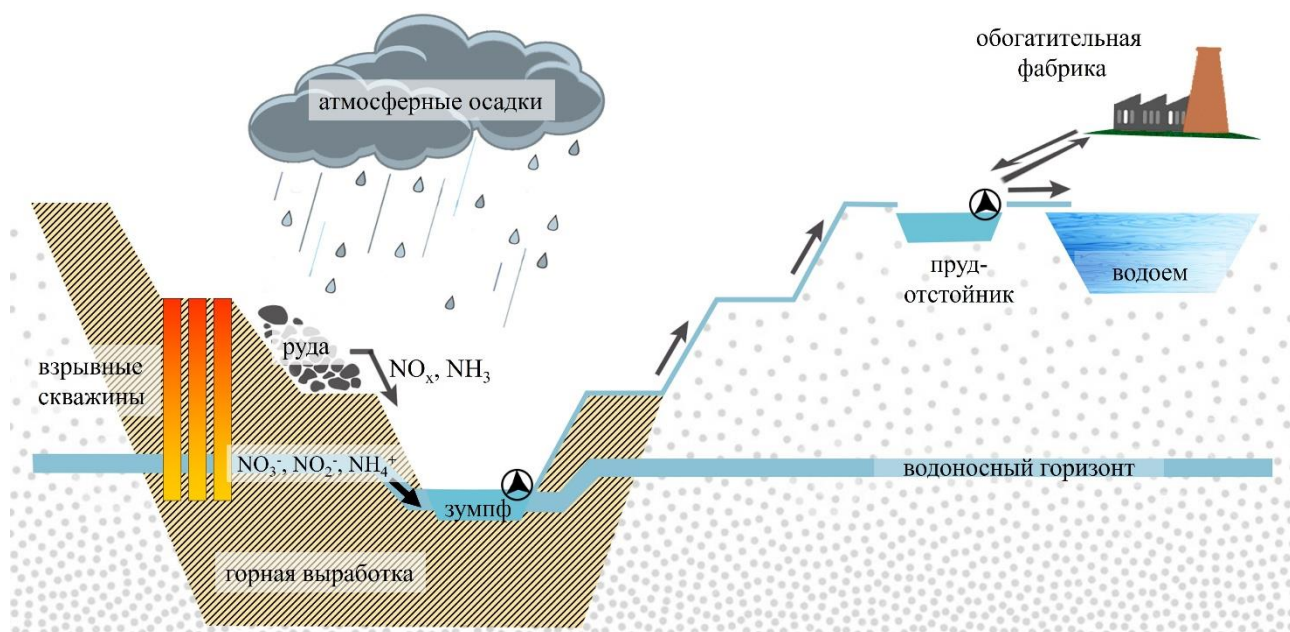


Рисунок 2 – Схема загрязнения и миграции соединений азота в водоемы в зоне функционирования горнодобывающих предприятий

Загрязнению соединениями азота подвержены не только воды, но и руда. Эти соединения попадают в руду вследствие использования АС-ПВВ и последующего проникновения растворенных веществ в водные потоки, участвующие в технологическом цикле обогащения. Накопление данных соединений в оборотной воде флотации может негативно влиять на процесс разделения минералов, изменяя стабильность фазового состава и флотационных свойств руды. Это создает значительные технологические трудности при обогащении руды и требует коррекции схемы флотации. В руднике с подземным способом разработки концентрации нитрат-иона выше, чем на открытом карьере, что связано с особенностями заряжания АС-ПВВ и ограниченным проветриванием. В некоторых пробах содержание нитрат-иона достигает 200 мг/кг (руды), что сопоставимо с расходами АС-ПВВ, указывая на механическое загрязнение в процессе заряжания. При этом содержание нитрит- и аммоний-иона в пробах существенно ниже, чем нитрат-иона, и не оказывает значительного влияния на флотацию. Так же было определено, что повышение концентрации нитрат-иона во флотационной воде приводит к увеличению выхода концентрата за счет активации флотации, но при этом его качество снижается (содержание P_2O_5 падает с 38,9 % до 36,0 %) из-за нарушения селективности. Вместе с этим увеличивается пенообразование, и, как следствие, циркуляционная нагрузка. А при концентрации нитрат-иона выше 100 мг/дм³ эффект становится более выраженным, приводя к ухудшению разделения минералов. Кроме того, концентрации нитрат-иона выше 200 мг/дм³ становится критической. Снижение извлечения полезного компонента связано с взаимодействием нитрат-иона с компонентами пульпы, которое приводит к образованию

труднофлотообразуемых комплексов. Этот процесс возможно скорректировать, например, добавкой реагентов на основе органических кислот. Но предпочтительнее влиять на процесс со стороны рецептурного регулирования АС-ПВВ.

В районе Костомукшского ГОК, включающем месторождения Костомукшское и Корпангское, на протяжении десятилетий ведется добыча и переработка железистых кварцитов с применением АС-ПВВ. Объемы рудничных вод умеренные (около 11 млн м³/год), но концентрации загрязнителей значительно выше. При этом хвостохранилище характеризуется крайне длительным периодом водообмена (до 30 лет), что способствует накоплению и стабилизации загрязнения. В рудничных водах западного карьера Корпангского месторождения зафиксированы предельно высокие концентрации нитрат- (до 92 мг N/дм³) и аммоний-ионов (до 54 мг N/дм³). Поверхностные воды, принимающие дренаж – озера Полвиярви, Поппалиярви, Окуновое и реки Корпангийоки и Кенти, – демонстрируют четко выраженную химическую трансформацию, включающую повышение минерализации, а также присутствие органического азота (до 0,71 мг N/дм³). Нитрит-ион в поверхностных водах непосредственно не представлен, однако его присутствие предполагается в восстановительных зонах, в том числе в водах с пониженным содержанием кислорода. Сбросы из хвостохранилища и фильтрационные потоки из отвалов привели к долгосрочной миграции соединений азота и их накоплению в озерных и речных системах. При этом на ряде участков наблюдается изменение типа воды, где соотношения катионов и анионов смещаются в сторону натриево-сульфатного или калиево-сульфатного состава. Загрязнение соединениями азота сопровождается повышенным содержанием таких элементов, как никель и литий, что указывает на комплексное техногенное воздействие. В нижнем течении водосборов концентрации снижаются, однако устойчивое присутствие соединений азота свидетельствует о длительной нагрузке и слабых возможностях самоочистки водоемов. Минерализация, аномальные ионные соотношения и слабокислая реакция среды (рН 6,1 – 6,7) указывают на техногенное происхождение загрязнения. Щелочная или нейтральная реакция воды, связанная с геохимическим фоном, не препятствует токсичному воздействию, а лишь изменяет формы миграции загрязнителей. Воздействие на экосистемы проявляется также в структурных изменениях зоопланктона и увеличении эвтрофикации, особенно в закрытых или слабо проточных водоемах. Отмечается смена зоопланктонных сообществ в реке Кенти.

В Белгородской области, на территории железорудных месторождений КМА, разрабатываемых Лебединским и Стойленским ГОК, загрязнение соединениями азота водных объектов формируется также в результате постоянного применения АС-ПВВ. Анализы карьерных и дренажных вод в районе рек Разумная, Гостянка и Северский Донец показывают устойчивое присутствие соединений азота. В первую очередь нитратного и аммонийного азота в концентрациях, превышающих ПДК. Так, содержание нитрат-иона в отдельных водоемах

достигает 50 мг/дм^3 , а аммоний-иона – свыше $0,5 \text{ мг/дм}^3$, что указывает на активную миграцию азота из массивов взорванных пород в поверхностные и подземные воды. Дополнительное влияние оказывает значительный объем откачиваемых вод из карьеров, насыщенных минеральными и органическими загрязнителями. Наиболее высокие концентрации азота зафиксированы в районах с близким расположением неканализованных жилых застроек и пашен, но даже в родниках и прудах, расположенных в относительном отдалении, прослеживается след азотной нагрузки. Проблема усугубляется тем, что горные породы региона обогащены естественными радионуклидами (уран, торий), а хвостовые воды содержат дополнительно тяжелые металлы (медь, железо, марганец, цинк), создавая многокомпонентное загрязнение. В отличие от ситуаций, где соединения азота играют вторичную роль, здесь их происхождение связано напрямую с технологией добычи, ведь именно взрывные работы формируют устойчивый химический след, сохраняющийся в системе стока. Концентрации загрязнителей этого региона чаще умеренные, но охватывают значительные площади и оказывают накопительное воздействие на гидросферу региона.

На еще одном крупнейшем карьере по добыче железистых кварцитов Михайловском ГОК применяют колоссальное количество АС-ПВВ, имеется существенный водоотлив. В отходящих шахтных водах этого предприятия обнаруживаются нитрат- и аммоний-ион, однако их концентрации ниже 1 мг/дм^3 . Более заметно влияние стоков на поверхностные воды проявляется через металлы и взвешенные вещества, поступающие с рудничными и отвальными водами. В частности, у Михайловского карьера отмечено превышение ПДК меди в реках-реципиентах в шесть – семь раз. Аммонийный азот, сбрасываемый в количестве $\sim 4,3 \text{ т/год}$, приводил к росту концентрации аммоний-иона в реке до 1,2 ПДК, что указывает на некоторую задержку и преобразование части азота в восстановительной обстановке (в донных отложениях или в застойных заливах могла происходить аммонификация). Для Центрального региона характерно также наличие рядом иных источников азота (сельское хозяйство, коммунальные стоки), поэтому фоновые концентрации нитрат-иона в почвах и грунтовых водах там выше. В результате доля азота от взрывных работ в совокупном загрязнении может быть менее заметна на общем фоне. Тем не менее, мониторинг вод вокруг ГОК фиксирует техногенное азотное загрязнение локально под отвалами и хвостохранилищами. Обобщая, можно сказать, что в Центральном федеральном округе азотное загрязнение от горных работ проявляется умеренно, часто не превышая нормативов, но требует внимания, так как при аварийных ситуациях (например, массовый выброс воды из карьера) возможно резкое увеличение содержания нитрат- и аммоний-иона в близлежащих водоемах. В целом для региона характерно хронически умеренное загрязнение воды соединениями азота, что уже считается фоновым уровнем качества вод Белгородской области.

Горнорудные предприятия Кавказа, особенно старой эксплуатации, демонстрируют иной сценарий, в котором отсутствие должного контроля и очистки стоков приводит к накоплению очень высоких концентраций загрязнителей. Тырныаузское вольфрамо-молибденовое месторождение отрабатывалось десятилетиями (открытым и подземным способом), а в 2000-х гг. добыча была приостановлена, после чего шахтные воды фактически бесконтрольно вытекают в реку Баксан. Анализы этих дренажных вод показывают экстремально высокое содержание нитрат-иона ($\sim 95 \text{ мг/дм}^3$) и нитрит-иона ($\sim 7 \text{ мг/дм}^3$). Для сравнения, такие концентрации нитрат-иона соответствуют сельскохозяйственным дренажам сильно удобренных полей или фильтратам полигонов ТБО. Одновременно в этих водах высокая минерализация и присутствуют токсичные элементы (мышьяк, свинец и другие) в концентрациях на порядок выше фоновых. Ситуация в Тырныаузе иллюстрирует накопительный эффект: при недостаточной водооткачке и очистке происходило наращивание загрязнения до тех пор, пока оно не достигло опасных значений. В период активной работы обогатительной фабрики часть нитрат-иона могла уноситься с хвостовыми водами в хвостохранилища, а после остановки насосов концентрированный дренаж из выработок стал напрямую попадать в реки. Это создает высокую экологическую опасность для всего бассейна реки Баксан. Уникальной особенностью ситуации является сочетание сильного загрязнения с высоким фоновым содержанием карбонатов. Воды Тырныауза в силу геологии месторождения имеют щелочную реакцию (карбонатные породы), что, однако, не спасает от токсического воздействия, а лишь изменяет формы миграции металлов (например, молибден мигрирует в щелочной среде в виде молибдат-ионов). Таким образом, при отсутствии природных или техногенных барьеров нитрат-ионное загрязнение может достигать значительных величин и сохраняться длительно, распространяясь по реке на десятки километров вниз по течению.

Предприятия горнорудной промышленности Урала, в частности такие, как ПАО «Ураласбест» и Качканарский ГОК, эксплуатирующие крупные месторождения магнезита, талька и железистых кварцитов, в течение десятилетий применяют АС-ПВВ, что неизбежно сопровождается загрязнением карьерных вод соединениями азота. Основные формы загрязнений включают аммонийный азот (до 12 мг/дм^3), нитрит-ион (до 2 мг/дм^3) и нитрат-ион (до 120 мг/дм^3), что в разы превышает ПДК. Наряду с соединениями азота в водах присутствуют ионы железа, марганца, меди и цинка, обусловленные как природной минералогией руд, так и техногенным фактором, связанным с окислением вскрытых пород. Особенность ситуации в Урале заключается в наличии стабильного поступления дренажных вод из горных выработок, в которых происходит длительный контакт с отработанными зарядными полостями и трещиноватыми зонами, насыщенными остатками АС-ПВВ. Характерно также наличие устойчивого восстановительного потенциала в отвальных и подземных водах, что способствует

сохранению аммонийной и нитритной форм азота. На некоторых участках (например, в карьере 1-2 Ураласбеста) проводятся натурные эксперименты по предварительной естественной очистке загрязненных вод в отработанных горных выработках, что позволяет за счет процессов микробиологической нитрификации снизить концентрации ионов азота на 90 – 97 %. Однако без стадии доочистки (биопруды, ANAMMOX-реакторы) вода по-прежнему содержит избыточные концентрации нитрат-иона, что требует внедрения многоступенчатых схем водоподготовки. В совокупности ситуация в Уральском регионе иллюстрирует сценарий «хронического азотного загрязнения», в котором при высокой стабильности и повторяемости процесса образования загрязненных вод, уровень отдельных ионов может не быть экстремальным, но их постоянный приток формирует устойчивую антропогенную трансформацию гидрохимического режима карьеров и прилегающих водотоков.

На Сафьяновском месторождении азотное загрязнение проявляется на фоне сильного техногенного кислого дренажа. Для Сафьяновского карьера установлено, что нитрат- и аммоний-ион появляются в дренажных водах, но в концентрациях порядка единиц мг/дм³ и менее, тогда как главными индикаторами изменения химического состава служат сульфаты и тяжелые металлы. Тем не менее, наличие соединений азота фиксируется устойчиво на протяжении многих лет мониторинга (с 1996 г. по настоящее время). Это позволяет сделать вывод, что их источником являются именно взрывные работы в процессе отработки карьера. Сброс нейтрализованных шахтных вод в водотоки (ручья Безымянный) привел к тому, что в поверхностном стоке постепенно нарастает содержание загрязнителей, включая азотные. Хотя азот в данном случае не доминирует в токсичности стока (металлы оказывают более острое воздействие), его присутствие в сочетании с другими компонентами ухудшает качество воды в прилегающих водоемах. Общая тенденция для Урала – комплексное загрязнение: соединения азота присутствуют, но максимальные концентрации характеризуют металлы (медь, цинк, железо и другие) и соли (сульфаты). Азотный компонент чаще в форме аммоний и нитрит-иона, что обусловлено восстановительной обстановкой в отвальных водах и недостаточной биологической окисленностью.

Угольные разрезы Кемеровской области характеризуются очень большими масштабами добычи и, соответственно, объемами взрывных работ. Здесь применяют как ПВВ заводского изготовления (граммониты, гранулиты, некоторые ЭВВ), так и простейшие АС-ПВВ местного изготовления (АСДТ). Особенностью Кузбасса является обводненность части разрезов: в северной и центральной зоне до 40 % вскрышных пород находятся ниже уровня грунтовых вод. Это приводит к значительным потерям селитры при зарядании скважин – по оценкам, до 10 % заряда может растворяться в воде до взрыва. Однако, благодаря огромному водоотливу, концентрации нитрат- и аммоний-иона в собранных карьерных водах составляют

сотые доли мг/дм³. В Кузбассе реализуется сценарий разбавления: абсолютные выбросы соединений азота велики, но они распределены в таком объеме воды, что локально не создают высоких концентраций. Тем не менее, это не означает безвредности – нитратный азот из этих стоков в сумме обуславливает около 0,1 мг/дм³ загрязнения в воде даже после сбора со всего разреза, а общий годовой вынос измеряется тоннами. Практика показывает эффективность применения водоустойчивых ЭВВ («Порэммит», «Сибирит®» и других) в обводненных массивах. Для угольных разрезов характерно относительно низкое содержание нитрат-иона в воде при значительном валовом выходе азота, и основной задачей является предотвращение растворения селитры (сухое бурение, водоотвод) и очистка откачиваемой воды при необходимости.

Ситуация на территории горнопромышленных объектов Юго-Восточного Забайкалья показывает устойчивое присутствие соединений азота в дренажных водах, что также тесно связано с применением АС-ПВВ. На Орловском месторождении, в частности в водах хвостохранилища, зафиксировано наличие нитрат-иона в концентрациях около 0,051 мг/дм³. На Жипкошинском месторождении в водах карьера выявлено содержание аммонийного азота на уровне 0,058 мг/дм³, что объясняется восстановительной средой с пониженным окислительно-восстановительным потенциалом. В рудниковых и шахтных водах, отобранных ниже отстойников, также зарегистрированы концентрации нитрат- и аммоний-иона до 0,06 мг/дм³, при этом превышение по аммоний-иону достигало 1,5 – 2 ПДК. Эти значения свидетельствуют о постоянном поступлении соединений азота в гидросферу как следствие длительной эксплуатации рудников и отсутствия достаточной водоочистки. Химический состав вод при этом характеризуется высокой минерализацией до 9000 мг/дм³, кислыми водами (рН ниже 4,0) и высоким содержанием тяжелых металлов (мышьяк, кобальт, никель, цинк и другие), создавая токсичную многокомпонентную среду. Анализ указывает на устойчивое азотное загрязнение, поддерживаемое постоянной технологической деятельностью и отсутствием эффективных мер по изоляции и очистке продуктов взрыва.

В районе разработки месторождений магнетитовых руд в Костанайской области Республики Казахстан (Качарское и Куржункульское месторождения), где систематически применяются АС-ПВВ («Порэммит», гранэммит, игданит и других), наблюдается устойчивое присутствие соединений азота в подземных и поверхностных водах. В водах, отобранных из зумпфов, дренажных канав и накопителей сточных вод, зафиксированы превышения ПДК по аммонийному азоту до 26 раз (до 52 мг/дм³), нитрат-иона – до 11,6 раз (до 520 мг/дм³), нитрит-иона – до 3,5 раз (до 11,5 мг/дм³). При этом вода характеризуется высокой минерализацией до 4760 мг/дм³ и повышенным содержанием тяжелых металлов (марганец, никель, бор, железо), что формирует токсичную многокомпонентную среду. Данные указывают на прямую связь между БВР и химическим составом вод, так как ПВВ становятся основным источником азотных

загрязнений, миграция которых прослеживается с верхних горизонтов к нижним. Несмотря на то, что санитарно-защитная зона пока эффективно локализует распространение загрязнителей, их накопление в пределах карьеров и водоотводной инфраструктуры требует инженерных и экологических мер. Уровень загрязнения сохраняется стабильным по годам, что свидетельствует о систематическом поступлении загрязняющих веществ в отсутствие эффективной нейтрализации и очистки. Токсикологическая нагрузка на водные объекты усиливается за счет взаимодействия соединений азота с другими компонентами (сульфаты, хлориды, тяжелые металлы), в совокупности ухудшая экологическое состояние региона.

На руднике Кируна (Швеция), разрабатываемом компанией LKAB, характерна многолетняя и интенсивная эксплуатация, сопровождаемая значительными объемами подземных взрывных работ с применением АС-ПВВ. Вследствие этого шахтные и сбросные воды содержат стабильно высокие концентрации соединений азота, преимущественно в виде нитрат-иона. По данным многолетнего мониторинга до $100 - 500 \text{ мг/дм}^3$, что в десятки раз превышает природный фон. Одновременно в водах фиксируются и аммоний-ион до $10 - 15 \text{ мг/дм}^3$, особенно в шахтных выработках и отстойниках. Как показал изотопный анализ, основным источником загрязнения являются контакт вод с зарядом и остатки, вымываемые из пород, а не продукты взрыва. При этом денитрификация в среде отвала происходит ограниченно, особенно в холодный период, что способствует накоплению нитрат-иона и переносу в реку Риеккимеле. Вода в накопительных дамбах имеет высокую минерализацию, оцениваемую по проводимости $\sim 1000 - 2000 \text{ мСм/см}$, и повышенное содержание ионов калия, сульфатов и натрия. Несмотря на некоторую буферность среды ($\text{pH } 7 - 8$), экологическое воздействие значимо, так как фиксируются признаки эвтрофикации, изменение структуры водных сообществ и снижение прозрачности воды. Аналогичная ситуация наблюдается на других рудниках Швеции и Финляндии (например, Болиден, Кеми), где сброс соединений азота из шахтных вод в окружающую среду приводит к устойчивому загрязнению поверхностных и подземных водоемов. В условиях холодного климата, при ограниченной биологической активности, соединения азота сохраняются в водной среде длительное время, а их снижение возможно лишь при реализации технических мер – очистки в биореакторах, искусственных болотах или сорбционно-электрохимических системах. Для этих регионов реализуется сценарий азотного загрязнения в условиях управляемого, но неполного контроля, где наличие технологической инфраструктуры не всегда обеспечивает эффективную очистку, особенно при высоких объемах водоотлива.

На руднике Дайавик в Канаде экологические проблемы, связанные с применением АС-ПВВ, проявились уже на раннем этапе разработки. Ввиду суровых климатических условий и ограниченной мощности дренажной системы, непрореагировавшие остатки АСДТ и ЭВВ попадали в шахтные воды и выносились с ними за пределы рудника. Анализы показали, что

концентрации аммонийного азота в откачиваемых водах в отдельные периоды достигали 20 мг/дм^3 , что многократно превышало начальные нормативные уровни и потребовало пересмотра экологических стандартов проекта. Одновременно в водах фиксировались значительные концентрации нитрат-иона (до $10 - 15 \text{ мг/дм}^3$) и наличие перхлоратов – устойчивых соединений, относящихся к иницирующим компонентам ПВВ. Воды из фильтрационного дренажа отвалов также демонстрировали повышенное содержание хлоридов и сульфатов, а в некоторых участках – следы металлов (цинк, медь, марганец), выщелачиваемых из вмещающих пород. Особенностью геохимической обстановки является высокая минерализация и слабощелочная реакция ($\text{pH } 7,5 - 8,2$), что обусловлено литологией кимберлитов и гранитоидов. Несмотря на это, биологическая активность в стоках ограничена из-за низких температур и недостатка органического вещества, что сдерживает естественные процессы денитрификации и увеличивает стойкость нитратного загрязнения. Для стабилизации ситуации на руднике были внедрены программы управления азотом, включающие изменение практики зарядки скважин, временное удержание шахтных вод перед сбросом, а также использование прудов-биофильтров. Тем не менее, водоемы вблизи рудника продолжают демонстрировать аномально высокие уровни соединений азота, а остаточные загрязнения с отвалов способны мигрировать в течение длительного времени, формируя устойчивое нитратное загрязнение на уровне десятков мг/дм^3 в удалении от источника.

1.3 История разработки эмульсионных промышленных взрывчатых веществ

Применяемые на протяжении последних 50 лет ЭВВ, как важное направление технологического развития взрывных работ, обеспечивают высокие показатели по эффективности, безопасности и экономичности в сравнении с традиционными ПВВ. Появление ЭВВ обусловлено необходимостью преодоления технологических ограничений тротилсодержащих ПВВ и АС-ПВВ, таких как:

- низкая экологичность: растворимость в воде и высокая токсичность продуктов взрыва;
- низкая технологичность составов без возможности регулирования энергетических характеристик для конкретных условий и параметров взрывных работ;
- низкая степень механизации и автоматизации процессов производства и применения;
- в случае большинства АС-ПВВ ограниченная чувствительность при малых диаметрах зарядов и тому подобное.

Еще в 1950-х гг. М. А. Кук (бывшая IRECO, нынешняя Dyno Nobel) впервые упоминает суспензионные (так называемые «сларри») водногелевые ПВВ [33]. Эта разработка стала фундаментом в области исследования высокоэнергетических составов, содержащих воду, которые были выделены в отдельную классификационную группу по ГОСТ 26184-84 – водосодержащие ПВВ [181].

Первое упоминание энергоемкой эмульсии типа «Вода-в-Масле» относится к патенту 1961 г. (выдан в 1964 г.), когда Р. С. Эгли и А. Э. Неккар в США предложили первое смесевое ПВВ, представляющее собой механическую смесь АСДТ с эмульсией, дополнительно сенсibilизированную тротилом [182]. Разработанный состав уже характеризовался авторами как водоустойчивый и обладал еще одним важным преимуществом – за счет высокой плотности мог вытеснять воду из скважины. На момент появления этого изобретения применение эмульсий в качестве самостоятельного ПВВ не подразумевалось по причине крайне низкой чувствительности к инициирующему импульсу и ограничивалось использованием в качестве устойчивой к воде высокоэнергетической добавки.

Следующим важным этапом становления технологии получения и применения высокоэнергетических эмульсий в виде самостоятельного ПВВ – ЭВВ, – стало описанная в патенте [183] за авторством Г. Ф. Блюма из компании Atlas Chemical Industries Inc в 1969 г. сенсibilизация эмульсии газонасыщением (пузырьками воздуха), благодаря чему состав получил гарантированную чувствительность к инициирующему импульсу. В это же время параллельное патентование начинает происходить по всему миру и появляются альтернативные технологические варианты (например, патент австралийской Nobel/Fox, опубликованный в том же году), что закрепило получение и применение ЭВВ как самостоятельную технологию [173]. Только за период с конца 1960-х по конец 1970-х гг. на эту тему можно насчитать не менее 70 опубликованных патентов в открытых источниках. Тем не менее, несмотря на тот факт, что эти разработки начали появляться еще в 1960-х, внедрение в промышленность было не настолько быстрым. Основной переход к применению ЭВВ в промышленности наблюдался в конце 1970-х – начале 1980-х гг. [184]. Однако в другом источнике сообщается, что уже в 1971 г. в Индии по американской лицензии компании Atlas Chemical Industries Inc было запущено первое коммерческое производство ЭВВ [185].

Высокая технологичность высокоэнергетических эмульсий, включающая в себя возможность управления взрывчатыми и другими физико-химическими свойствами за счет изменения рецептурного состава, позволяет исследователям крайне быстро расширить сферу применения и уже с начала 1970-х гг. появляются первые разработки капсуль-чувствительных составов. Сообщается о ранних исследованиях ICI (Imperial Chemical Industries), но все-таки первое описание подобных составов приводится в 1972 г. Г. Р. Каттермоулом из DuPont [186]. Большое количество патентов 1970-х гг. предлагают различные варианты эмульгаторов и технологий сенсibilизации для улучшения эксплуатационных свойств. К 1977 г. компания Atlas Chemical Industries Inc внедрила альтернативный метод сенсibilизации за счет использования полых стеклянных микросфер, что значительно увеличило стабильность ЭВВ. Уже к концу 1970-х гг. большинство оболочных ЭВВ сенсibilизировали этим методом.

СССР вступили в технологическую гонку несколько позже. В начале 1970-х гг. были распространены механические смеси аммиачной селитры с тротилом, однако увеличение стоимости тротила, низкая экологичность и его дефицит привели к необходимости разработки альтернатив. В результате в 1972 г. были созданы отечественные ПВВ типа «Гранитол», представляющие собой эмульгированную смесь тротила, аммиачной селитры и других компонентов, в которых замещена значительная доля тротила [33].

Лишь к концу 1970-х гг. появляется концепция применения безоболочного ЭВВ для заряжания взрывных скважин наливом благодаря появлению абсолютно нового способа химической сенсibilизации и технической возможности осуществлять производство на местах применения. Среди первопроходцев по внедрению этой технологии в промышленность выступили ICI's Explosives Division (Великобритания) и Nitro Nobel (Швеция). В это же время продолжались исследования с целью расширения возможности применения эмульсий в разных условиях: для снижения точки кристаллизации раствора стали прорабатывать добавки многоатомных спиртов и других неорганических солей.

Начало 1980-х гг. знаменуется постановкой на производство и полномасштабной коммерциализацией технологии применения ЭВВ для нужд добывающей промышленности стремительно вытесняя из обихода тротилсодержащие ПВВ. В 1983 г. ICI представила первый коммерческий состав безоболочной (наливной) эмульсии «Kemulex». Где-то в это же время в Азиатско-Тихоокеанском регионе Министерством металлургической промышленности КНР была организована серия мероприятий, направленных на обмен опытом и внедрение новых технологических решений в области производства и применения ЭВВ. На одной из конференций, проведенной в 1981 г. на территории железорудного месторождения Лунъянь, отмечалось, что китайским специалистам удалось за два – три года достигнуть технологического уровня, на освоение которого зарубежные страны потратили около десяти лет [176]. Пионером в этой области стала Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, которая успешно провела испытания и запустила первое промышленное производство ЭВВ серии «Е» уже в 1985 г. Вслед за этим многие научно-исследовательские учреждения и предприятия Китая, такие как Changsha Institute of Mining Research, Wuhan Iron and Steel Institute, China Coal Research Institute и другие, стали активно разрабатывать новые серии ЭВВ, улучшать их рецептуры, технологию производства и характеристики. В результате проведенных мероприятий существенно возросли производственные мощности, расширился ассортимент продукции и были разработаны новые методы испытаний и контроля качества ЭВВ [187 – 192].

Следующий эпизод развития ЭВВ в СССР связан с разработкой и испытаниями составов марки «Порэмит» в середине 1980-х гг. Уже в 1987 г. началось серийное производство «Порэмит» на предприятиях нынешних ПАО «Ураласбест» и АО «Знамя» [33].

В 1990-х гг. ключевые усовершенствования включали разработку и исследование новейших эмульгаторов, в особенности полимерных эмульгаторов, применение которых позволяет обеспечить значительно более продолжительное нахождение в стабильном состоянии (без признаков кристаллизации) и стабильность высокоэнергетических эмульсий. Был внедрен еще более эффективный метод сенсibilизации для оболочных эмульсий – полимерные микросферы, которые за счет своего наличия внутри горючих газов и свойств оболочки можно расширить. Соответственно, за счет возможности увеличения объема и значительно более низкой плотности, их требуется меньше по сравнению с стеклянными микросферами, а горючая оболочка сферы является активным компонентом в процессе взрывчатого превращения, что значительно улучшает взрывчатые характеристики составов.

В рамках развития технологии перевозки и применения ЭВВ появились смесительно-зарядные машины (далее – СЗМ) для доставки и заряжания безоболочных эмульсий, внедрена точная система регулирования плотности, и, как результат, значительно повысилась эффективность взрыва за счет управления количеством подаваемых сенсibilизирующих добавок.

В 1990 г. для отечественной технологии важным событием стало создание совместного предприятия нынешней АО «НИТРО СИБИРЬ» с участием шведской компании Nitro Nobel, что позволило существенно укрепить позиции этой технологии на территории современной России [33].

В последние годы ЭВВ продолжают развиваться. Научно-исследовательские работы направлены на улучшение энергетических характеристик. Рассматриваются возможности введения в рецептуру энергетических добавок (например, мелкодисперсного алюминия) для увеличения эффективности применения по крепким породам и иных добавок, направленных на снижение образования вредных продуктов взрыва. Много делается в области увеличения физико-химической стабильности и продолжительности нахождения в стабильном состоянии (без признаков кристаллизации) эмульсий. Внедрение технологии и повсеместное начало ее применения не обошлось без аварий, поэтому акцент был сделан на безопасность процесса перекачивания эмульсии. Так был проанализирован печальный опыт инцидентов, произошедших в Канаде и Австралии, на основе которого предложены руководящие принципы с целью предотвращения образования в трущихся частях оборудования застойных зон на этапе принятия технологических решений, так как ранее это привело к аварии со взрывом и жертвами, поскольку образованная суспензия за счет наличия твердых частиц значительно более чувствительна к механическому воздействию.

К 2010-м гг. эмульсии составляют большую часть потребления ПВВ во всем мире с неизменным потенциалом к постоянному увеличению.

1.4 Основные физико-химические свойства и взрывчатые характеристики высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ

Эмульсии на основе нитрата аммония представляют собой вязкое однородное пластичное вещество, цветность которого зависит от состава топливной фазы (далее – ТФ). Вязкость эмульсии достаточно высока, что препятствует утечке через трещины из заряжаемого объема скважины, но при этом допускает перекачивание эмульсионные насосным оборудованием. При низких температурах вязкость возрастает, однако современные составы сохраняют технологичность даже при отрицательных температурах [193].

ЭВВ относятся к высокоэнергетическим системам. При нулевом и слабо отрицательном кислородном балансе теплота взрыва составляет 3500 – 4500 кДж/кг (0,8 – 1,1 в тротиловом эквиваленте). Взрывчатые характеристики ЭВВ зависят от их плотности, которая регулируется в широком диапазоне от 800 до 1250 кг/м³ за счет режима сенсibilизации [194].

Образование газообразных продуктов в зависимости от состава окислителя 900 – 1000 дм³/кг, в основном нетоксичных, представленных N_2 , H_2O , CO_2 . За счет близкого к нулю кислородного баланса (далее – КБ) современные составы обеспечивают низкую токсичность продуктов взрыва (доля CO и NO_x минимальна). Например, эмульсии марки ЭРА-I и ЭРА-II имеют КБ минус 1...минус 3 % и при детонации выделяют не более ~10 дм³/кг CO [195], тогда как смеси с недостатком кислорода (например, аммонит № 6ЖВ или тротил) генерируют на порядок больший объем токсичных газов (~100 дм³/кг). Высокая энергия взрыва и значительный объем газов обуславливают высокую работоспособность (фугасность) ЭВВ – его разрушительное действие часто превосходит аммонит и приближается к тротилу.

ЭВВ способны детонировать в широком диапазоне скоростей [196]. В оптимальных условиях (при плотности 1200 кг/м³ и диаметре заряда ≥ 50 мм) они развивают близкую к идеальной скорость детонации порядка 5700 м/с [197], но в реальных условиях скорость детонации составляет 4000 – 5000 м/с. Например, для эмульсий «НПГМ-100» при диаметре 76 мм скорость 5000 м/с, а для «НПГМ-30» (патрон 32 мм) порядка 3500 – 4000 м/с. Существенным достоинством ЭВВ является способность детонировать даже в сравнительно малых диаметрах зарядов. Благодаря микроструктуре некоторые эмульсионные составы чувствительны к детонации от обычного капсюля-детонатора уже при диаметре заряда 20 – 25 мм [195].

Критический диаметр детонации ЭВВ зависит от качества сенсibilизации энергоемкой эмульсии и крепости взрывающего материала. Применяемые ЭВВ для открытых горных работ, в составе которых содержится, как правило, от 15 до 18 % воды определяют критический диаметр этих веществ равным ≈ 25 мм и обеспечивают надежное взрывание скважинных зарядов

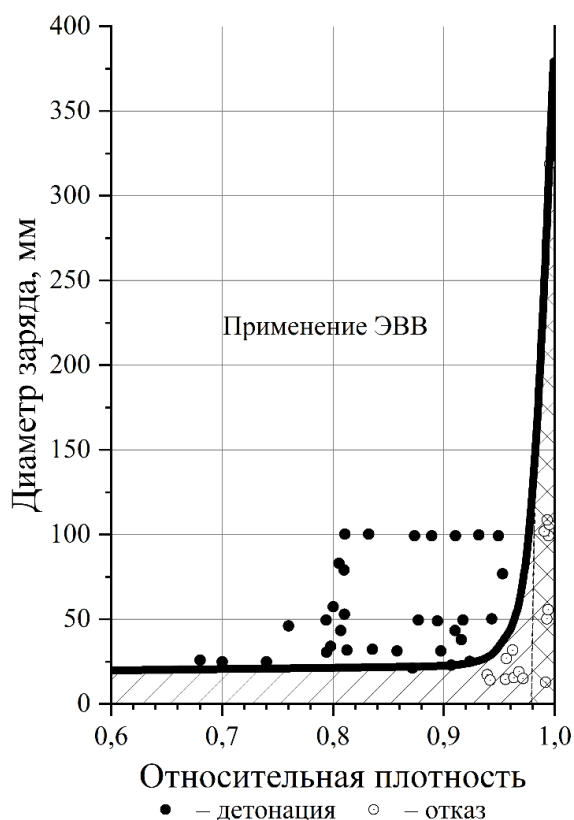
диаметром более 100 мм. В толстостенной стальной трубе критический диаметр может достигать 10 – 15 мм.

ЭВВ наиболее безопасны при обращении из всех ПВВ. Благодаря высокому содержанию воды, несенсибилизированная эмульсия чрезвычайно слабо чувствительна к механическим и тепловым воздействиям. Она не взрывается при ударах и трении, не инициируется от открытого пламени или выстрела. При этом отсутствие твердых включений исключает пылеобразование и снижает риск воспламенения от трения. Также эмульсии не накапливают электростатический заряд [195], что упрощает их безопасную транспортировку и зарядание по неметаллическим трубопроводам. В сенсибилизированном состоянии чувствительность эмульсии к детонационному импульсу возрастает, но вместе с тем в практике работ для качественного инициирования необходимо применять промежуточные детонаторы. Чувствительность эмульсий к удару обычно оценивается как крайне низкая: падение груза 10 кг с высоты 0,7 м не вызывает взрыва (частота 0 %), порог чувствительности > 100 см. Тепловая чувствительность ЭВВ характеризуется довольно высокой температурой вспышки ТФ (> 70 °С). Таким образом, по всем показателям безопасности обращения ЭВВ превосходят бризантные ПВВ прошлого поколения (динамиты, аммониты и другие) [195], оставаясь при этом энергоемкими и высокоэффективными.

Для ЭВВ важно обеспечение необходимой плотности с учетом критических условий протекания детонации (особенно при формировании шпуровых зарядов малого диаметра). К отказам или частичным отказам может привести технологический сбой в процессе работы зарядного оборудования, в результате которого не будет обеспечен процесс сенсибилизации эмульсии. При плотности ЭВВ < 800 кг/м³ детонация становится неустойчивой [198].

Для иллюстрации на рисунке 3 приведена зависимость критического диаметра подземного ЭВВ «Сибирит®» от его относительной плотности (1). При значениях плотности 0,95 и выше критический диаметр асимптотически растет, формируя область отказов. Поэтому технология формирования зарядов ЭВВ требует обязательного учета критических условий детонации.

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_{\text{ЭВВ}}}{\rho_{\text{ЭНА}}} \quad (1)$$



▨ – безопасные условия производства эмульсии; ▧ – детонация невозможна

Рисунок 3 – Зависимость критического диаметра ЭВВ «Сибирит®» от его относительной плотности

Другой иллюстрацией влияния критических условий на полноту детонационного процесса является зависимость эффективности ЭВВ от диаметра заряда (рисунок 4). Эффективность пропорциональна объемной энергии и скорости детонации стремится к максимальным значениям при условии, при котором диаметр заряда должен быть в 2,5 – 3 раза больше критического диаметра.

$$f \sim \rho Q D \quad (2)$$

$$d_3 \geq 2,5 \div 3,0 d_{кр} \quad (3)$$

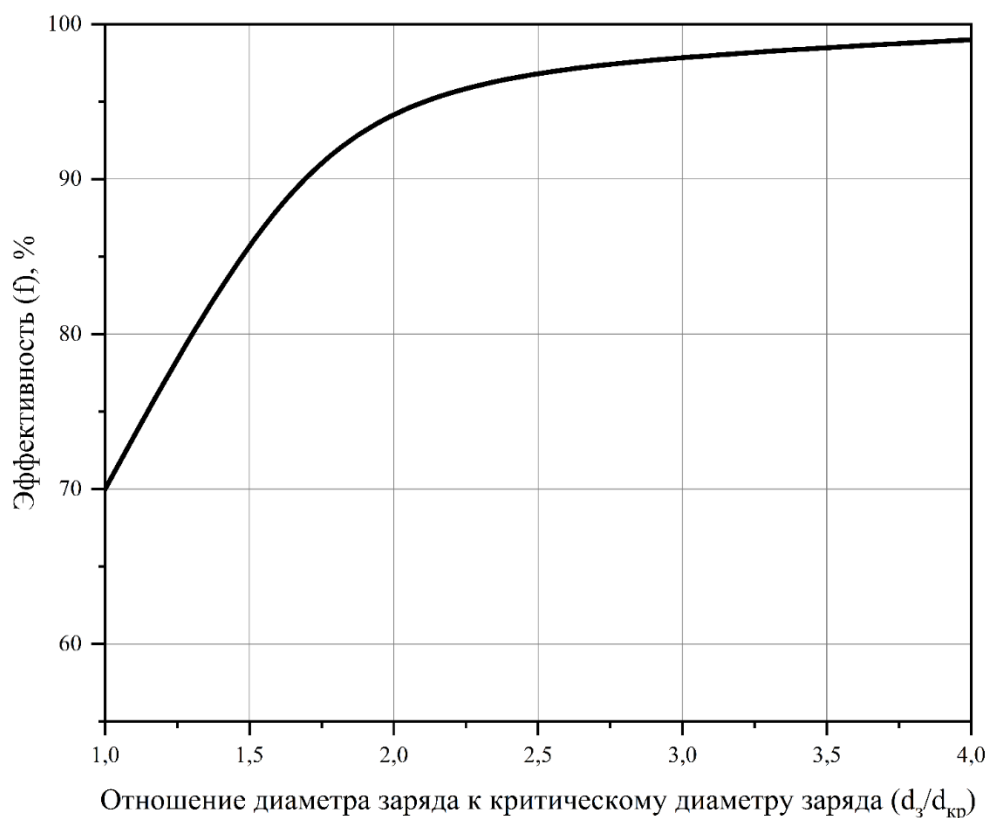


Рисунок 4 – Зависимость эффективности ЭВВ от диаметра заряда

В таблице 2 приведено сравнение основных параметров высокоэнергетических ЭВВ с тротилом (ТНТ) по ГОСТ 4117-78, аммонитом № 6ЖВ по ГОСТ 21984-76, граммонитом 30/70 по ГОСТ 21988-76 и типичным АСДТ (гранулитом) по ГОСТ 21987-76 [199 – 202]. Тротил выбран как эталонное бризантное взрывчатое вещество, а аммонит № 6ЖВ, граммонит 30/70 и гранулит – как наиболее распространенные.

Таблица 2 – Основные физико-химические свойства и взрывчатые характеристики некоторых ПВВ

Характеристика	ЭВВ	ТНТ	Аммонит № 6ЖВ	Граммонит 30/70	Гранулит
Плотность, кг/м ³	800 – 1250	1600 (крист.)	1000 – 1200	850 – 900	800 – 950
Теплота взрыва, кДж/кг	3500 – 4500	4184	4312	3684 – 3852	3852
КБ	-3...0	-74	0	-45,9	0
Тротиловый эквивалент по теплоте взрыва	0,80 – 1,10	1,00	1,03	0,90	0,92

Окончание таблицы 2 – Основные физико-химические свойства и взрывчатые характеристики некоторых ПВВ

Характеристика	ЭВВ	ТНТ	Аммонит № 6ЖВ	Граммонит 30/70	Гранулит
Объем газов, дм ³ /кг	900 – 1000	740	895	800	980
Скорость детонации, км/с	4,0 – 6,0	6,9	3,6 – 4,8	3,8 – 4,5	2,5 – 3,8
Критический диаметр, мм	10 – 30	18 – 30 (литой заряд)	4 – 6 (прочная оболочка)	40 – 60	15 – 20 (сталь)
Чувствительность к удару, мм	более 500	более 500	200	500	400
Чувствительность к трению, МПа	более 300	более 300	230	216 – 284	более 300
Термическая стойкость	интенсивное экзотермическо е разложение при 240 – 260 °С	разложение 240 °С	воспламенение 330 °С	разложение 240 °С	воспламенение 260 °С

1.5 Роль водоустойчивости во взаимосвязи между условиями применения эмульсионных промышленных взрывчатых веществ с интенсивностью вымывания соединений азота в окружающую среду

По своему смыслу ПВВ могут называться водоустойчивыми, если при длительном контакте с водой сохраняется их работоспособность (взрывчатые характеристики). Показатель имеет особое значение для АС-ПВВ, поскольку их основой является аммиачная селитра, которая обладает высокой гигроскопичностью и растворимостью в воде. При увлажнении или контакте с водой селитра растворяется, нарушая заданное соотношение компонентов между окислителем и горючим, что в конечном итоге приводит к полной утрате потенциальной энергии взрыва.

При недостаточной водоустойчивости АС-ПВВ, потеря детонационной способности – не единственная проблема. Растворившиеся компоненты заряда АС-ПВВ, представленные соединениями азота (преимущественно нитрат-ионом), формируют устойчивое загрязнение окружающей среды, которое было рассмотрено в 1.2.

Применение АС-ПВВ часто ведется в обводненных условиях, которые классифицируются от слабо обводненных (влажных) до сильно обводненных (полностью затопленных) скважин.

Среди всех АС-ПВВ – ЭВВ обеспечивают наилучшую водоустойчивость. Структура «Вода-в-Масле» обеспечивает изоляцию состоящей из раствора аммиачной селитры дисперсной фазы таким образом, что внешняя вода не может легко проникнуть и растворить ее, поскольку она заключена в состоящую из нефтепродукта непрерывную дисперсионную среду, состоящую из нефтепродукта, стабилизированную по границе раздела фаз эмульгатором. В таком случае проникновение воды может произойти, если стабильность эмульсии нарушена по причине:

- ошибки технологического процесса производства;
- длительных сроков транспортирования и хранения;
- механического разрушения ЭНА (например, в процессе кратного перекачивания);
- длительной выдержки ЭВВ в обводненной скважине.

При большой глубине обводненных скважин происходит нарушение микроструктуры эмульсии заряда и проникновение воды внутрь эмульсионного состава. Авторами [33] подчеркивается, что при образовании контакта воды с эмульсией в первую очередь растворяются кристаллы аммиачной селитры, которые в процессе производства не были вовлечены во внутреннюю фазу. Эксперименты показали, что даже при моделировании избыточного давления, формируемого на глубине скважины, и после нескольких дней замачивания, ЭВВ испытывают лишь небольшое снижение производительности. Например, эмульсии, испытанные после девяти часов под водой, показали $< 6 \%$ потери скорости детонации и брызгантности, а после пяти дней под водой на глубине десяти метров показали только около 10% потери энергии, что подтверждает их превосходную водоустойчивость [203].

Еще одним важным моментом является способ сенсibilизации эмульсии. Существует химический способ (вспениванием в результате химической реакции газогенерации в процессе разложения нитрита, насыщение газовыми пузырьками) или физический способ (микросферами или вспученным перлитовым песком). Различные методы сенсibilизации могут повлиять на водоустойчивость ЭВВ. Авторы [203] продемонстрировали, что эмульсии, сенсibilизированные инертными стеклянными микросферами, имели лучшую водоустойчивость в сравнении с эмульсиями, сенсibilизированными химическим способом. Это связано с тем, что в процессе химической сенсibilизации насыщающие пузырьки газа нарушают целостность пленок непрерывной фазы эмульсии изнутри, хотя и отмечается, что все варианты по-прежнему показывают хорошие детонационные характеристики.

Основным путем выделения нитрат-иона во внешнюю среду при открытых работах является контакт ЭВВ со скважинными водами в течение сервисного времени. Так, например, если отнесенный к единице поверхности удельный показатель водоустойчивости не превышает $0,05 \text{ кг/м}^2$, то это говорит, что, например, в условиях 20-ти метровой скважины диаметром 100 мм с поверхностью контакта «Эмульсия – Вода» приблизительно 6 м^2 (для упрощения заряд

геометрически представляет собой цилиндр) удельные потери вещества составят 0,12 кг по нитрат-иону, а массовые потери ЭВВ составят 0,1 масс. % (при массе скважинного заряда 165 кг и $\rho_{\text{ЭВВ}} = 1050 \text{ кг/м}^3$). При удельном расходе ЭВВ 0,5 кг на 1 т руды, загрязнение руды нитрат-ионом количественно составит 0,001 кг/т руды. В этом случае насыщение воды должно быть на уровне единиц мг/дм^3 , но на практике это значение оказывается на порядок выше.

Проблема загрязнения еще больше проявляется при переходе к подземному способу добычи полезных ископаемых взрывом. Из-за некорректного режима работы подземного зарядного модуля или несоответствия рецептуры ЭВВ требованиям технологии подземного заряжания увеличение фона нитратного загрязнения может быть связано с проливами ЭВВ на поверхность рудного материала.

На основании представленных одним из крупных ГОК протокольных данных, при экскавации последних тонн взорванной массы из отработанной подземной горной выработки в точечных пробах руды фиксируют повышенное содержание нитратов, превышающее ПДК в 2 – 3 раза. Приведенные на графике значения определены по методике, разработанной ГоИ КНЦ РАН, достигают 150 мг (нитрат-иона)/ дм^3 при анализе воды, контактирующей в испытании с пробой руды (рисунок 5).

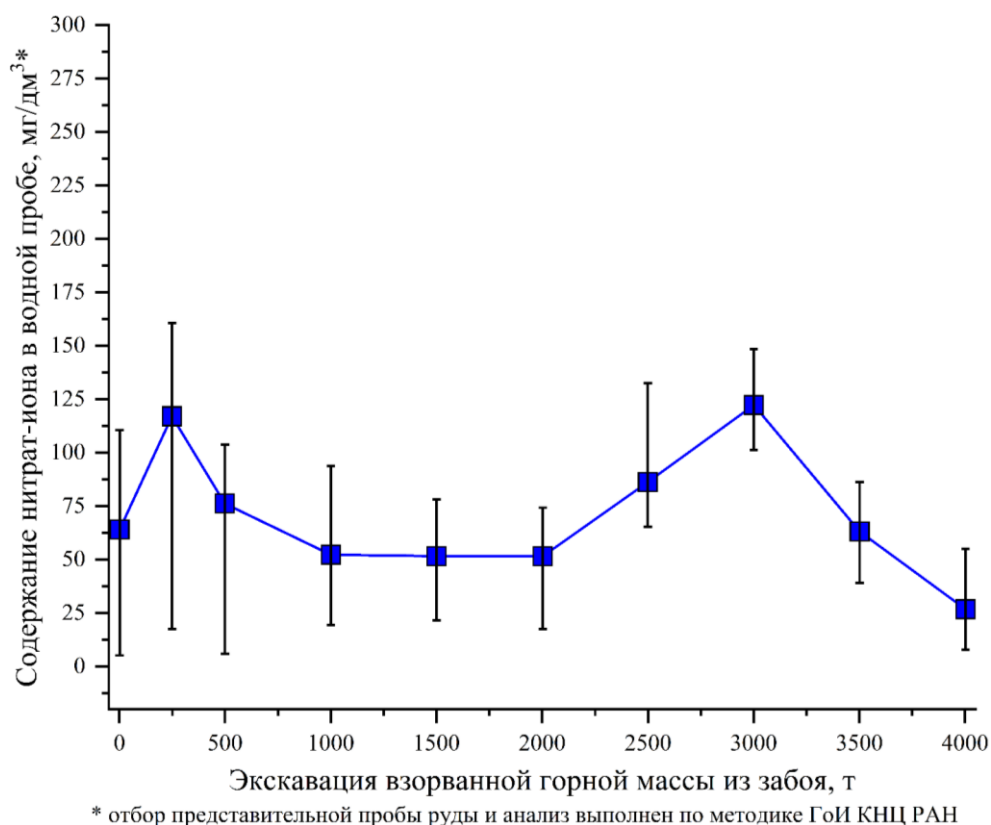


Рисунок 5 – Зависимость содержания нитрат-иона в руде от очередности выемки рудного материала из отработанной выработки

Проявлением неполной детонации подземного ЭВВ является выделение в продуктах взрыва большого количества оксидов азота, которые в условиях ограниченной проветриваемости

подземных выработок оседают на поверхность взорванного рудного материала, что ведет к увеличению нитратного фона в руде при экскавации первых тонн из отработанной горной выработки.

В соответствии с термодинамическими расчетами доля NO_x составляет около 15 % от всего количества токсичных газообразных продуктов (это $2 - 3 \text{ дм}^3/\text{кг } NO_x$), что соответствует приблизительно 0,01 % от массы ЭВВ, оседающих в виде нитратов на поверхности руды в идеальном случае. Реальные значения могут быть выше в 6 – 8 раз [204].

Отдельного внимания заслуживает рассмотрение взаимодействия воды со смесевыми ЭВВ. Такая смесь сочетает в себе положительные стороны как ЭВВ, так и АСДТ, и позволяет улучшить эксплуатационные и взрывчатые характеристики. С точки зрения водоустойчивости содержание эмульсии 20 – 40 % значительно замедляет воздействие воды по сравнению с чистым АСДТ. Испытания показали, что смеси с содержанием ЭВВ не менее 50 % необходимы для обеспечения надежной работы в условиях слабой обводненности. Смеси с меньшим содержанием ЭВВ применять в обводненных условиях не рекомендуется. ЭВВ в такой смеси обеспечивает частичную водонепроницаемость и за счет своих свойств позволяет поддерживать непрерывность колонки взрывчатого состава. Испытания в трубах диаметром 150 мм с водой показали, что смеси с $\geq 50 \%$ ЭВВ работали надежно, тогда как детонация смесей 60/40 (богатых АСДТ) иногда была не полной. Скорость детонации таких смесей во влажных условиях была ниже и характеризовалась как «неустойчивая», если доля ЭВВ была небольшой. По сути, по мере увеличения доли ЭВВ водоустойчивость смеси асимптотически приближается к показателям чистого ЭВВ [33, 205].

Исследования показывают, что при использовании ЭВВ содержание растворимых форм азота в фильтрах после 24 – 72 часов замачивания снижается на порядки по сравнению с АСДТ. Тем не менее, и это свойство ЭВВ имеет некоторые ограничения по причине метастабильности и применением недостаточно стабильных составов. Следовательно, повышение водоустойчивости не только обеспечивает стабильную детонацию в сложных условиях, но и существенно ограничивает загрязнение окружающей среды продуктами вымывания.

1.6 Теоретические предпосылки повышения водоустойчивости высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ

Для того, чтобы разобраться, каким образом вода взаимодействует с ЭНА, необходимо рассмотреть рецептурные особенности энергоемкой эмульсии. Как отмечалось ранее во введении, благодаря правильно подобранному эмульгатору возможно сформировать стабильную ЭНА с оптимальной дисперсностью. Более того, именно эмульгатор предотвращает процессы коалесценции частиц дисперсной фазы (РО). При потере стабильности происходит укрупнение частиц РО и силы натяжения могут не справиться с удержанием распределенной структуры,

происходит нарушение масляных оболочек и высвободившийся РО теряет воду и кристаллизуется. Это явление приобретает лавинообразный характер, тем самым вода проще проникает и растворяет внутреннюю среду. Поэтому все усилия по разработке рецептуры сосредоточены на подборе оптимального типа и концентрации эмульгатора в составе ЭНА для поддержания стабильности в широком диапазоне условий возможного применения.

В этой связи, одними из важнейших факторов, определяющих стабильность ЭВВ, являются поверхностное натяжение на границе фаз и прочность образующейся межфазной пленки [206].

Введение в систему ПАВ позволяет существенно снизить межфазное натяжение и тем самым облегчить процесс эмульгирования. Молекулы ПАВ адсорбируются на границе раздела фаз, понижая свободную энергию межфазной поверхности. При достаточной концентрации ПАВ межфазное натяжение жидкостей снижается в десятки раз – до долей мН/м, – что делает возможным диспергирование с образованием упорядоченной структуры [207]. Кроме того, ориентированные молекулы образуют вокруг каждой частицы прочную и при этом эластичную межфазную пленку, препятствуя их контакту и коалесценции [208]. Поэтому ПАВ выполняет двойную функцию: снижает энергию межфазной поверхности и создает защитный барьер между частицами. В результате дисперсные частицы солевого раствора остаются структурно устойчивыми и упорядочено распределенными внутри масляной оболочки, а эмульсия наделяется особыми физико-химическими свойствами.

Эмульгаторы, применяемые в эмульсии ЭВВ, различаются по химической природе, молекулярной массе, ГЛБ и иным свойствам, от которых зависит эффективность снижения межфазного натяжения. Как правило они представляют собой вещества, сочетающие амфипатические свойства, что означает, состоящий из двух или более сегментов, один из которых является растворимым только в ТФ (липофильный), а другой – растворимый в пересыщенном водном РО (гидрофильный). Свойства эмульгатора зависят от химического строения высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений, и от их соотношения в его составе.

Как правило, чем больше эмульгатора в системе, тем выше физико-химическая стабильность такой системы, но не стоит забывать, что существуют ограничения, связанные с физико-химическими свойствами ЭНА из-за критической концентрации мицеллообразования (далее – ККМ), которая ограничивает эффективность ПАВ по мере увеличения их концентрации из-за преодоления оптимума, при котором ПАВ перестает участвовать в стабилизации системы на границе раздела фаз (достигается так называемое плато адсорбции), и превращается в «балласт» наоборот снижая стабильность ЭНА по причине уменьшения количества нефтепродукта, за счет которого формируется непрерывная фаза, а также экономической

целесообразностью (высокой стоимостью эмульгаторов, составляющей большую часть стоимости конечного продукта).

При добавлении эмульгатора на границе «Вода – Масло» часть молекул ПАВ самопроизвольно адсорбируется в межфазном слое, уменьшая площадь контакта фаз и резко снижая межфазное натяжение. При достаточно большой концентрации эмульгатора межфазный слой насыщается ориентированно выстроенными молекулами ПАВ. Образуются мицеллы – многомолекулярные агрегаты (десятки или сотни молекул ПАВ) с ядром из гидрофобных групп и оболочкой из гидрофильных [209]. Когда массовая доля эмульгатора превышает некоторое оптимальное значение, на поверхности уже сформирован плотный ориентированный мономолекулярный насыщенный слой. Дальнейшее увеличение концентрации лишь повышает число мицелл, межфазное натяжение остается практически постоянным. Межфазное натяжение связано с межмолекулярными взаимодействиями. Так растворение нитрата аммония в воде приводит к образованию водородных связей. Усиление межмолекулярного взаимодействия повышает межфазное натяжение. Добавление нитрата натрия уменьшает количество образующихся водородных связей из-за присутствия ионов Na^+ , вследствие чего межфазное натяжение снижается – это и наблюдается для ЭНА. В общем случае, чем выше вязкость материала ТФ, тем хуже подвижность молекул, тем выше поверхностная свободная энергия. Относительная молекулярная масса таких материалов также больше, что усиливает межмолекулярные силы и, как следствие, повышает межфазное натяжение.

В сумме эксперименты показывают, что влияние эмульгатора на поверхностное натяжение материалов ТФ невелико, тогда как на межфазное натяжение «Вода – Масло» наоборот. Благодаря взаимной растворимости эмульгатор равномерно диспергируется в нефтепродуктах ТФ, способствует образованию частиц, их равномерной дисперсии в непрерывной фазе, симметричному распределению напряжений в системе и снижению результирующей силы.

Так же поведение ПАВ обычно зависит от относительной силы гидрофильных и липофильных групп. Опытным путем доказано, что эта зависимость может быть выражена величиной ГЛБ. Для большинства ПАВ этот показатель сравнительно постоянен и зависит лишь от строения молекулы. Количественная эмпирическая характеристика ГЛБ введена в 1949 г. Гриффином [210], согласно которой каждое ПАВ характеризуется определенным числом ГЛБ, которое может изменяться в пределах от 1 до 20. Чем выше ГЛБ, тем больше гидрофильность ПАВ.

Предпринималось много попыток установления связи между эмпирическим числом ГЛБ, характеризующим область применения ПАВ, и его физико-химическими свойствами. Одной из них было предложение Дэвиса, согласно которому число ГЛБ можно определить через

соотношение $\frac{C_B}{C_T}$ концентрации ПАВ в водно-солевой (C_B) и топливной (C_T) фазах соответственно.

Рассматривая связь между скоростью коалесценции эмульсии, числом ГЛБ и растворимостью эмульгатора в каждой из фаз эмульсии, Дэвис пришел к выводу, что число ГЛБ связано с распределением эмульгатора между двумя фазами следующим соотношением (4):

$$\text{ГЛБ} = 7 + 0,36 \ln \left(\frac{C_B}{C_T} \right) \quad (4)$$

Как видно из (4), чем сильнее полярная группа, тем выше величина ГЛБ и гидрофильность; чем длиннее неполярная группа, тем меньше величина ГЛБ. В таблице 3 показан диапазон ГЛБ для различных случаев применения ПАВ.

Таблица 3 – ГЛБ для различных случаев применения ПАВ

Диапазон	Применение
1,5 – 3	пеногаситель
3 – 6	эмульгатор в системе «Вода-в-Масле»
7 – 9	смачивающий агент
8 – 13	эмульгатор в системе «Масло-в-Воде»
13 – 15	моющее средство
15 – 18	растворитель

Из таблицы 3 видно, что ПАВ в диапазоне ГЛБ от 3 до 6 представляют интерес для изготовления эмульсии «Вода-в-Масле».

Химия ПАВ, применяемых в качестве эмульгаторов для получения высококонцентрированных эмульсий «Вода-в-Масле» на основе многокомпонентных пересыщенных водных растворов неорганических нитратов (преимущественно нитрата аммония и нитратов щелочных и щелочноземельных металлов) разнообразна, но в основном свою эффективность доказали и повсеместно применяются в качестве высокомолекулярных ПАВ – различные производные полиизобутилен алкенилэтантарного ангидрида (далее – ПИБСА), а в качестве низкомолекулярных – сложные эфиры жирных кислот, полученных из растительного сырья и тому подобное.

Лишь ограниченное количество ПАВ применимы для стабилизации обратных эмульсий. Так, низкомолекулярный ПАВ типа моноолеата сорбитана (далее – МОС) обладает высокой эмульгирующей способностью, но не может обеспечить продолжительность нахождения в стабильном состоянии (без признаков кристаллизации) ЭНА. Одними авторами это объясняется химическим строением молекулы МОС, гидрофильная часть которой способна притягивать к себе молекулы воды, что провоцирует рост кристаллов и разрушение ЭНА [211]. Напротив, если в систему вводят высокомолекулярный ПАВ, то эмульгирующая способность снижается, но при

этом значительно увеличивается продолжительность нахождения ЭНА в стабильном состоянии (без признаков кристаллизации). Высокая гидрофильность молекулы МОС компенсируется липофильностью маслорастворимых групп высокомолекулярного ПАВ. Комбинирование в некоторых случаях способно привести к синергетическому эффекту, во много раз повышающему эмульгирующую способность смеси.

Снижение межфазного натяжения под действием разных эмульгаторов и эффективность стабилизации ЭНА иллюстрируют результаты сравнительных исследований. Так в исследовании [212] это явление объясняется иначе, чем в [211], хотя авторы приходят к одинаковому выводу. Низкомолекулярный МОС обеспечивает более низкое межфазное натяжение на границе фаз по сравнению с эмульгаторами на основе производных ПИБСА. Высокая поверхностная активность МОС способствует быстрой адсорбции на межфазной поверхности и образованию плотного монослоя. Однако за свою способность снижать межфазное натяжение молекула МОС «расплачивается» меньшей длиной и прочностью гидрофобной части. В результате уже на этапе эмульгирования она недостаточно сопротивляется коалесценции частиц. Низковязкая оболочка легче деформируется и нарушается, из-за чего формируется контакт дисперсных частиц. Эмульсии, стабилизированные одним МОС, ускоренно кристаллизуются и разрушаются при хранении. Действительно, в реологических испытаниях ЭНА, стабилизированной только МОС, наблюдалось резкое возрастание модуля упругости в процессе хранения ЭНА, а затем быстрое снижение, указывающее на потерю структурной целостности, тогда как ЭНА, полученные с применением комплексных (комбинированных) эмульгаторов, сохраняли модуль упругости неизменным в течение десятков дней [211].

Топливная фаза является следующим важным рецептурным компонентом, который обычно представляет собой различные нефтепродукты или их смеси, и в сочетании с правильно подобранным эмульгатором позволяют обеспечить стабильность в различных условиях окружающей среды. Существуют рецептурные варианты ТФ ЭНА с воско-парафинами, которая кристаллизуется вокруг частиц, создавая еще один барьер для внешней воды.

Для эмульсий типа «Вода-в-Масле» предпочтительна максимально неполярная (гидрофобная) непрерывная среда. Повышенная полярность ИМ, как показали исследования, негативно сказывается на процессе эмульгирования и качестве эмульсии. В частности, рост полярности ИМ приводит к ускоренной адсорбции молекул эмульгатора на межфазной поверхности, что позволяет лучше распределить эмульгатор, но при этом снижается эффективность дробления частиц [207]. Так показано, что использование биодизельного топлива (довольно полярного по составу) вместо обычного ИМ приводит к увеличению среднего размера частиц и ухудшению стабильности ЭНА. Поэтому в рецептурах ЭВВ предпочтительны ИМ с

низкой диэлектрической проницаемостью и минимальным содержанием полярных компонентов (таких как кислоты, эфиры, и тому подобное).

Важен и реологический параметр – вязкость непрерывной фазы. Она определяет характер течения ЭНА при перемешивании и подвижность пленки между частицами. На этапе эмульгирования более высокая вязкость ИМ увеличивает гидродинамическое сопротивление разрыву частиц и, как ни парадоксально, может способствовать их более интенсивному дроблению. За счет большей вязкости повышается напряжение сдвига, что при прочих равных повышает Капиллярное число и тем самым уменьшает средний размер частиц [207].

Дробление частицы на более мелкие происходит лишь в том случае, если деформирующие гидродинамические усилия превысят стабилизирующее действие межфазного натяжения. Этот критерий количественно выражается безразмерным Капиллярным числом (Ca) – отношением напряжений сдвига к межфазному (капиллярному) напряжению. Частицы эффективно диспергируются, когда Ca превосходит некоторое критическое значение, которое будет уникальным для каждой возможной рецептурной комбинации [211].

К тому же, согласно уравнению Стокса, скорость гравитационного осаждения обратно пропорциональна вязкости среды. С другой стороны, чрезмерно высокая вязкость негативно влияет на адсорбцию эмульгатора. Крупным молекулам ПАВ сложнее диффундировать по межфазной поверхности, время формирования пленки увеличивается, что грозит коалесценцией в начальный момент эмульгирования. Следовательно, существует некий оптимум вязкости. В литературе приводится пример, когда при использовании ИМ с кинематической вязкостью $2,5 - 10 \text{ мм}^2/\text{с}$ лучшие показатели стабильности ЭНА были достигнуты при $5,6 \text{ мм}^2/\text{с}$. Если применяется нефтепродукт, образующий слишком тонкую пленку (например, керосин, ДТ ($\sim 2 - 3 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 40°C)), то при прочих равных частицы получаются крупнее и ЭНА больше подвержена расслоению [207]. Если же нефтепродукт чрезмерно вязкий (например, парафины или иные нефтяные полимеры), то процесс эмульгирования затрудняется, требуется больше времени и энергии для формирования ЭНА, а непрерывная фаза может быть неполностью насыщена ПАВ. Практически в составах ЭВВ часто применяют смесь ИМ (вязкость порядка $20 - 40 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 40°C) и других более легких нефтепродуктов.

Влияние типа ТФ на величину межфазного натяжения проявляется, в частности, через ее химическую природу. Парафиновые углеводороды имеют сравнительно низкое поверхностное натяжение и дают более низкое межфазное натяжение на границе с водносолевой фазой, чем ароматические соединения. Добавление в ТФ полярных веществ (смола, органических кислот и пр.) может либо уменьшать межфазное натяжение (за счет активного адсорбирования на поверхности), либо, напротив, дестабилизировать пленку, конкурируя с эмульгатором. В коммерческих эмульгаторах известны примеры использования соэмульгаторов – добавок,

повышающих эффективность основного ПАВ. Они, как правило, слегка усиливают полярность ТФ, но при этом встраиваются в межфазную пленку, снижая натяжение и увеличивая ее эластичность.

Температура оказывает значительное влияние на величину как поверхностного, так и межфазного натяжения в ЭНА. Во-первых, температура определяет физическое состояние компонентов, поэтому эмульгирование обычно проводят при 70 – 90 °С. С ростом температуры кинетическая энергия молекул увеличивается, силы межмолекулярного притяжения ослабевают, что приводит к уменьшению межфазного натяжения. В присутствии эмульгаторов повышение температуры также облегчает их диффузию по поверхности. Экспериментальные данные подтверждают эту закономерность: например, в работе [211] определено, что при увеличении температуры с 20 °С до 60 °С межфазное натяжение между ТФ и РО снижалось примерно на 20 – 30 % при фиксированном содержании эмульгатора. В таблице 4 приведены усредненные результаты измерения межфазного натяжения при разных температурах для эмульсии с 2 % эмульгатора.

Таблица 4 – Межфазное натяжение при разных температурах для ЭНА с 2 % эмульгатора (усредненные значения)

Температура, °С	20	40	60	80
Межфазное натяжение, мН/м	3,0	2,6	2,3	2,0

Примечание: по экспериментальным данным измерений методом кольца [208]

Как видно, при нагревании от комнатной температуры до 80 °С межфазное натяжение падает примерно с 3 мН/м до 2 мН/м. Это связано как с собственно температурным снижением межфазного натяжения, так и с тем, что при повышенной температуре эмульгатор лучше распределяется на границе раздела фаз.

Температура влияет и на поверхностное натяжение отдельных фаз. Например, поверхностное натяжение РО немного снижается при нагревании (поверхностное натяжение падает с 72 мН/м при 20 °С до 62 мН/м при 90 °С). Поверхностное натяжение ИМ также убывает с ростом температуры (с 30 до 25 мН/м). Эти изменения влияют на смачиваемость и контактные углы. В присутствии ПАВ величина межфазного натяжения обычно еще меньше (2 – 5 мН/м) и определяется главным образом концентрацией и эффективностью эмульгатора. ЭНА, устойчиво существующая при 25 °С, при 5 °С может начать разрушаться, поскольку при охлаждении межфазное натяжение и хрупкость пленки возрастают, а РО внутри частиц термодинамически стремится выкристаллизоваться. Поэтому стандартные испытания стабильности ЭНА включают термоциклирование и хранение при разных температурах. Устойчивость ЭНА к таким температурным воздействиям напрямую связана с запасом прочности межфазной пленки при возрастании межфазного натяжения.

Это же проиллюстрировано в литературных данных [213 – 215], где приведены значения поверхностного натяжения компонентов ТФ в зависимости от температуры (таблица 5).

Таблица 5 – Поверхностное натяжение компонентов ТФ в зависимости от температуры

Вещество	Поверхностное натяжение (мН/м) при определенной температуре (°C)							
	25	80	85	90	95	100	105	110
Парафин	–	–	28,63	27,90	26,97	26,12	25,23	24,76
ДТ	28,00	–	25,02	24,39	23,82	23,17	22,61	22,02
МОС	35,80	–	29,19	28,58	28,00	27,13	26,14	25,29
T-152	33,50	–	30,27	29,32	28,88	28,11	26,94	26,12
LZ2731	–	27,44	–	–	–	–	–	–
LZ2735	–	27,65	–	–	–	–	–	–
LZ2725	–	28,29	–	–	–	–	–	–
LZ2727B	–	28,69	–	–	–	–	–	–
LZ2727D	–	28,52	–	–	–	–	–	–
LZ2820	32,20	27,00	–	–	–	–	–	–
LZ2820A	–	26,70	–	–	–	–	–	–
LZ2820B	–	28,15	–	–	–	–	–	–

Измерения показали, что с повышением температуры поверхностное натяжение нефтепродуктов (парафин, ДТ) и ПАВ уменьшается. Одновременно, чем больше поверхностное натяжение эмульгатора, тем выше вязкость образуемой ЭНА. С одной стороны, требуется подводить больше энергии для эмульгирования, а с другой, после образования эмульсии дисперсная структура стабильнее. Согласно таблице 5, у LZ2727B и LZ2727D поверхностное натяжение больше и результаты исследования [213] показали, что стабильность ЭНА лучше.

Исследование [216] показывает, что влияние нефтепродукта более сложное: для ЭНА, стабилизированных с помощью МОС, оптимум достигался при использовании нефтепродуктов с высокой полярностью (что напрямую связано с низким значением поверхностного натяжения) и вязкостью около $3 \pm 0,5$ мПа·с. В этом случае, например, МОС менее склонен к формированию многослойной структуры на границе фаз, что препятствует инициации кристаллизации дисперсной фазы. Наоборот, ЭНА, приготовленные из нефтепродуктов с низкой полярностью и высокой вязкостью, стабилизированные полимерным ПАВ, оказались наиболее стабильными. В таких условиях лучше формируются мицеллы ПАВ в непрерывной фазе, что создает прочный стерический барьер, препятствующий распространению кристаллизации.

Физическую причину снижения поверхностного натяжения с ростом температуры можно описать следующим образом: в удельном объеме жидкости находятся подобные молекулы, и

результатирующая межмолекулярная сила в среднем равна нулю, тогда как молекулы в приповерхностном слое находятся в асимметричном силовом поле и испытывают направленное внутрь жидкости притяжение. Повышение температуры увеличивает кинетическую энергию поверхностных молекул, облегчает их «выход» из поля объема, увеличивает расстояние и уменьшает взаимное притяжение, вследствие чего поверхностное натяжение снижается [213]. Таким образом, при использовании высокомолекулярных эмульгаторов наблюдаются более высокие значения как поверхностного, так и межфазного натяжения. Это объясняется тем, что в полимерных эмульгаторах липофильные группы являются концевыми, а число гидрофильных групп невелико, вследствие чего формируется относительно высокоэнергетическая граница раздела. Тем не менее, такие эмульгаторы также способны формировать стабильные ЭНА благодаря своей высокомолекулярной структуре, создающей пленки со значительным пространственным затруднением (так называемым стерическим барьером). Это еще раз показывает, что силы натяжения важный, но не определяющий фактор физико-химической стабильности ЭНА.

Другие экспериментальные данные иллюстрируют влияние содержания эмульгатора на величину межфазного натяжения. С увеличением концентрации ПАВ оно монотонно падает (пока не достигнет предела насыщения). В таблице 6 приведены значения межфазного натяжения для системы «Масло – Вода» при разных массовых долях эмульгатора при 25 °С. Без эмульгатора натяжение сохраняется на уровне десятков мН/м, тогда как введение даже 0,5 – 1 % ПАВ снижает его в разы.

Таблица 6 – Межфазное натяжение поверхности РО и ТФ в зависимости от содержания эмульгатора

Массовая доля эмульгатора, %	0	0,5	1,0	2,0	4,0
Межфазное натяжение (σ), мН/м	30 – 35	10	5,0 – 6,0	2,5	2,0

Примечание: межфазное натяжение измерено платиновым кольцом; в таблице приводятся ориентировочные значения по данным источника [208]

Данные таблицы 6 показывают, что рост концентрации эмульгатора с 0 до 2 – 4 % массовых приводит к резкому (на порядок) падению межфазного натяжения. При содержании ПАВ около 2 % достигается уже близкое к минимальному значение 2 мН/м (дальнейшее увеличение до 4 % дает незначительный эффект, поскольку поверхность практически полностью насыщена ПАВ). Практически в промышленных ЭНА дозировка эмульгатора составляет порядка 2 – 5 %, чего достаточно для формирования стабильной ЭНА. Снижение межфазного натяжения ниже 1 – 2 мН/м обычно не требуется, так как прочностные свойства пленки и так начинают ограничивать стабильность ЭНА раньше, чем ненулевое натяжение.

Следует отметить, что на размер частиц влияют и другие факторы: вязкость фаз, энергия диспергирования, соотношение фаз. Однако именно натяжение выступает фундаментальным параметром. Мелкодисперсные ЭНА получаются при использовании высокоэффективных ПАВ, дающих очень низкое межфазное натяжение (порядка единиц мН/м).

В то же время слишком низкое межфазное натяжение при отсутствии других стабилизирующих факторов может приводить к нежелательным последствиям. Если натяжение очень мало, потенциальная энергия от коалесценции частиц тоже невелика. В таких условиях стабилизация ЭНА полностью характеризуется прочностью межфазной пленки. Низкомолекулярные ПАВ (МОС и аналоги) хоть и дают минимальное натяжение, но образуют менее прочные пленки, поэтому частицы в такой системе могут коалесцировать при малейшем возмущении (например, при вибрации или температурном стрессе). Практически это означает, что достижение наименьшего натяжения не всегда оптимально, важно достигнуть баланс между понижением натяжения и прочностью пленки. Наиболее стабильные ЭНА имеют умеренно низкое межфазное натяжение (2 – 5 мН/м) и высокоэластичную пленку. Именно поэтому перспективными оказываются комплексные эмульгаторы.

Скорость эмульгирования и энергозатраты также зависят от межфазного натяжения. Чем ниже натяжение, тем меньше энергия требуется для образования новой поверхности. При высоком натяжении значительная доля механической энергии уходит на преодоление капиллярных сил и быстро рассеивается при коалесценции частиц. Напротив, в присутствии эффективного эмульгатора процесс эмульгирования протекает быстрее и при меньшей подводимой энергии. Эксперименты показали, что использование низкомолекулярных эмульгаторов с малой молекулярной массой ускоряет процесс образования ЭНА и снижает требуемую для диспергирования энергию. Авторы [211] отметили, что при одинаковых условиях ЭНА с МОС образуются быстрее, чем с полимерными ПАВ, за счет ускоренной стабилизации новых межфазных поверхностей. Но, как было описано ранее, физико-химическая стабильность такой ЭНА низкая. Поэтому для промышленных процессов важно подобрать такой состав эмульгатора, который обеспечивает легкое образование и одновременно позволяет обеспечить термодинамически устойчивое состояние.

Раствор окислителя обычно представляет собой пересыщенный водный раствор нитрата аммония (или других неорганических солей нитратов), составляющая основную часть ЭВВ (до 70 – 80 %). Содержание воды обычно составляет 6 – 18 % от общего состава. Состав внутренней фазы является наиболее уязвимой частью ЭНА, поскольку именно он обеспечивает энергетическую составляющую и больше всего подвержен влиянию внешней воды в случае их контакта. В настоящее время проводится множество исследований для разработки веществ-

стабилизаторов, которые позволили бы улучшить стабильность частиц РО со стороны гидрофильной части.

Следует подчеркнуть, что осмотические эффекты также влияют на стабильность при хранении. Если между внутренней фазой и внешней средой есть разница химического потенциала, то возможна медленная диффузия растворителя через оболочку (осмос), приводящая к укрупнению частиц. В идеале, для максимальной стабильности, осмотическое давление между частицей и средой должно быть нулевым. Теория и эксперимент [217] показали, что стабильные промышленные ЭНА имеют практически нулевое осмотическое давление между внутренней фазой и внешней средой, и это может служить критерием их стабильности. На практике это означает отсутствие контакта между частицами ЭНА и внешней контактной средой.

В патенте на изобретение [218] рассматривается способ повышения стабильности ЭНА за счет применения добавки полиакрилата калия (далее – ПАК), которая вводится в момент приготовления водносолевой фазы (поскольку является водорастворимой). Добавка ПАК стабилизирует ЭНА за счет образования пространственных структур на границе раздела фаз «Вода – Масло». Оболочка из ПАК, образующаяся вокруг частиц водносолевой фазы, снижает естественное выкристаллизовывание аммиачной селитры в процессе длительного хранения ЭНА. В зависимости от рецептура количество вводимой добавки ПАК сохраняется на уровне 0,1 – 0,5 %.

В другом патенте [219] рассматривается способ повышения стабильности ЭНА за счет использования комплексного эмульгатора типа МОС с гидрофобизированным диоксидом кремния. Добавление к МОС мелкодисперсного диоксида кремния (размером от 10 до 100 мкм), обработанного гидрофобизаторами, например, диметилдихлорсилана, полидиметилсилоксана, гексаметилдисилазаном, – способствует многократному увеличению стабильности ЭНА во времени, поскольку компенсируют избыточную гидрофильность молекулы МОС.

В серии патентов [220 – 223] изучен вопрос повышения стабильности ЭНА, где применяется одновременное сочетание добавок-стабилизаторов как в водносолевую, так и в ТФ. Со стороны водносолевой фазы вводится полиакриламид (далее – ПАА), который образует защитную оболочку вокруг дисперсно-распределенных частиц, тем самым снижая скорость кристаллизации. В ТФ вводится смесь эмульгаторов, сочетающая в себе вещества типа алканоламидов и стабилизирующих блок-сополимеров. Одновременное использование этих двух способов позволяет достичь увеличенную продолжительность нахождения ЭНА в стабильном состоянии (без признаков кристаллизации).

В отечественном патенте [224] предложен комплекс-полимерный эмульгатор, представляющий собой продукт конденсации 1 моль ПИБСА с моноэтаноламином и триэтаноламином (соотношение этаноламинов 20 на 80 соответственно) с церезином,

температура каплепадения которого более 60 °С. Применением восков и парафинов в качестве структурно-стабилизирующих добавки известный способ улучшения стабильности ЭНА, описанный в литературе. Их растворение в ТФ позволяет при естественном остывании ЭНА после изготовления дополнительно «запечатывает» водносолевую фазу в коллоидной структуре «Вода-в-Масле».

В патенте [225] предложен вариант готовой ТФ, состоящей из полимерного эмульгатора на основе ПИБСА и воско-парафиновых добавок, увеличивающих длительность хранения ЭНА.

В патенте [226] повышение физико-химической стабильности через рецептурные изменения рассматривается не только со стороны состава ТФ, но и со стороны состава водносолевой фазы, куда вводится десятые доли процента «Талофлок», который снижает температура кристаллизации водносолевой фазы. Общий синергетический эффект от этих добавок способен увеличить продолжительность нахождения ЭНА в стабильном состоянии (без признаков кристаллизации) без потери детонационной способности на более, чем десять месяцев.

В патентах [227 – 229] предложены варианты эмульгаторных композиций, которые по мнению авторов улучшают технологические параметры ЭНА и увеличивают сроки нахождения конечного ЭВВ в скважине без потери стабильности. Приведенные авторами комплексные композиции интересны с точки зрения использования растительного и полусинтетического сырья из компонентов, производящихся на территории Российской Федерации.

В патенте [230] описывается получение ЭВВ повышенной стабильности из ЭНА с помощью способа высокотемпературной быстрой газификации. Сроки хранения сенсibilизированной эмульсии всегда ниже сроков хранения ЭНА, поэтому можно сделать закономерный вывод, что на стабильность конечного продукта сенсibilизации влияет сам метод сенсibilизации. По заверениям авторов исследования, подобранные ими условия для сенсibilизации эмульсии удовлетворяют оптимальным и за счет этого достигаются увеличенные сроки хранения ЭВВ.

В патенте [231] изучен вопрос применения промотора стабильности для ЭНА. Модифицированный сверхразветвленный полиэфир и модифицированный крахмал смешиваются для формирования лучшей стабильности, модифицированный сверхразветвленный полиэфир может эффективно повышать прочность масляной пленки, модифицированный крахмал может дополнительно снижать поверхностное натяжение. Соответственно, эти добавки в смеси потенциально могут улучшить стабильность ЭВВ.

В патенте [232] выбрано направление по созданию специальной смазки для ЭВВ путем введения депрессорной добавки и нафтената для преодоления недостатков предшествующего уровня техники композиционных ТФ на основе парафина. Изобретение позволяет улучшить

стабильность и взрывчатые характеристики ЭВВ. Продолжительность нахождения в стабильном состоянии (без признаков кристаллизации) ЭВВ с применением этой смазки могут увеличиваться до 18 месяцев.

В патенте [233] утверждается, что применение тиксотропных добавок нанопорошков Zif и полимеризованного полисахарида позволяют ЭВВ в момент перекачивания (например, заряжания скважин) под действием вторичного сдвига снижать вязкость, тем самым приобретая более легкую прокачиваемость без потери стабильности и возможной пристеночной кристаллизации, а после этого возвращаться к исходной вязкости. Такие добавки могут быть полезны для применения в процессе заряжания рядовых скважин и шпуров, так и для заряжания восстающих вверх веерных скважин.

На основании краткого патентного обзора можно сделать вывод о том, что изначальное предположение о наибольшем влиянии рецептурного состава ЭНА и ЭВВ на физико-химическую стабильность имеет ключевую роль. Большинство авторов изобретений занимаются улучшением физико-химических и взрывчатых характеристик, а также повышением стабильности за счет рецептурных изменений. Особенно отмечается синергизм в результате изменения нескольких рецептурных составляющих.

Перспективными являются исследование в части применения восков и парафинов в составе ТФ, поскольку образующаяся структура «Вода-в-Воске» способна значительно повысить стабильность и технологичность ЭВВ без потери детонационных характеристик. Чего не скажешь про применение сшивающих (так называемых кросс-линк) добавок по типу ПАА и ПАК, исследования с которыми в настоящее время приостановлены из-за ухудшения детонационной способности конечного продукта.

Новые и актуальные подходы в применении депрессорных и тиксотропных добавок представляют большой исследовательский интерес, однако требуют большего количества статистических данных о стабильности и технико-экономического расчета для оценки возможности применения в технологии производства.

АС-ПВВ могут быть использованы как в оболочном (рукава, патроны) или в безоболочном виде (налив в скважину). Упаковка может существенно влиять на водоустойчивость, обеспечивая физический барьер, в то время как безоболочные АС-ПВВ оказываются в прямом контакте с водой.

Оболочные ЭВВ чаще всего представлены в виде патронированных изделий в мягкой или твердой оболочке из полимерных материалов. Оболочные ЭВВ обладают исключительной водоустойчивостью, поскольку наличие оболочки почти исключают контакт с ЭВВ. Опыт промышленного применения подтверждает, что оставленные на несколько дней и даже недель

заряды ЭВВ в обводненных шпурах имели надежное срабатывание без потери детонационных характеристик.

На современных взрывных работах в большом объеме применяются наливные эмульсии. При попадании в обводненную скважину наливная эмульсия будет вытеснять воду, поскольку ЭВВ обычно имеют плотность в диапазоне 1050 – 1200 кг/м³. Из-за большой разницы в плотности между ЭВВ и водой граница резкая: вода поднимается к устью скважины и далее растекается по грунту, а ЭВВ заполняет скважину. Таким образом, ЭВВ идеально подходят для заряжания обводненных и полностью затопленных скважин.

Эмпирические испытания подчеркивают превосходство эмульсий. В одном примере заряд ЭВВ замачивался в течение 72 часов (три дня) на глубине 46 м (высокое давление) и все еще стабильно детонировал при подводном взрыве. В другом случае ЭВВ, используемые при сносе плотины, находились под морской водой в течение 120 часов (пять дней) на глубине ~ 10 м и потеряли всего ~ 10,7 % своей энергии. Лабораторные измерения показали лишь незначительное снижение скорости детонации при увеличении давления воды и времени выдержки – для трех образцов увеличение давления и времени вызвало лишь незначительное снижение детонационных свойств [203].

Поэтому повышение водоустойчивости ЭВВ является не только технологически оправданным, но и экологически значимым направлением развития рецептур. Особенно это актуально при применении ЭВВ в подземных выработках и затопленных скважинах, где сложнее контролировать водоотведение и дренаж.

Полевые и лабораторные данные показывают, что рецептуры с повышенной стабильностью способны снижать концентрацию нитрат-иона в водных фильтратах по меньшей мере три – шесть раз по сравнению со стандартными ЭВВ. Это не только снижает нагрузку на очистные сооружения и водоотливные системы, но и существенно уменьшает загрязнение рудного материала.

1.7 Выводы к первой главе

Мировой рынок ПВВ постоянно растет, основной потребитель – горнодобывающая промышленность. Основные типы АСДТ (46 %) и ЭВВ (37 %), в Европе преобладают ЭВВ, а в России рост потребления вырос в три раза за 20 лет, преобладают ЭВВ (до 73 %).

На основе рассмотренных региональных примеров можно выделить несколько общих закономерностей:

– соединения азота (прежде всего нитрат- и аммоний-ион) фиксируются в горных водах во всех случаях применения АС-ПВВ. Их концентрации, как правило, превышают фоновые значения, характерные для незатронутых техногенезом подземных вод.

– степень загрязнения азотом обратно коррелирует с водообильностью и эффективностью водоотлива: в водонасыщенных разрезах с активным откачиванием (Кузбасс, КМА) концентрации ниже за счет разбавления, тогда как в условиях застойного дренажа (Тырныауз, замкнутые хвостохранилища других предприятий северных регионов) концентрации максимальны.

– форма азотного загрязнителя зависит от окислительной обстановки: в нейтральных и аэрированных водах доминирует нитрат-ион (Кузбасс, поверхностные воды КМА), в слабоокисленных – сочетание нитрат-иона с нитрит-ионом (Тырныауз), в кислых восстановительных – аммоний- и нитрит-ион (сульфидсодержащие рудники Урала и Забайкальского края).

– одновременно с азотными соединениями шахтные воды практически всегда обогащены и другими техногенными компонентами (сульфат-ион, железо, тяжелые металлы, органические соединения).

Историческая справка показывает, что ЭВВ появились как ответ на недостатки других АС-ПВВ и традиционных ПВВ.

Развитие технологии началось с 1950-х гг., первые патенты появились в 1960 – 1970-е гг. В 1970 – 1980-х гг. технологии активно развивались, началось промышленное внедрение (ICI, Nitro Nobel, СССР, Китай). В 1990-х гг. технология продолжала активно совершенствоваться и захватывать промышленность и уже в 2000 – 2010-х гг. происходит глобальное распространение технологии производства и применения ЭВВ, усиление безопасности и экологичности с акцентом на улучшение свойств и предотвращение аварий. На сегодня ЭВВ – один из основных типов ПВВ, применяемых в промышленности.

Вопрос загрязнения соединениями азота в основном рассматривался исследователями с точки зрения причин и последствий для здоровья и окружающей среды. Много исследований направлено на выбор наилучших методов очистки и ремедиации вод. Но в ходе подготовки этой главы и составлении литературного обзора было выяснено, что основным источником загрязнения в горнодобывающей промышленности является применение ПВВ, то парадоксально мало исследований выполнено в области исследования рецептуры ПВВ, и ее корреляцией с загрязнением окружающей среды, хотя эта взаимосвязь очевидна.

ЭВВ на основе ЭНА – высокоэнергетические системы с регулируемыми характеристиками, что по работоспособности приближает их к тротилсодержащим составам при сохранении технологичности и низкой токсичности продуктов взрыва. Их водоустойчивость обеспечивается структурой, изолирующей РО от растворения во внешней воде.

Теоретически, повышение водоустойчивости возможно через видоизменения и подбор рецептуры. Выбор эмульгатора с ГЛБ $\sim 3 - 6$ и содержания, дающего межфазное натяжение

$\sim 2 - 5$ мН/м, совместно с подбором неполярной и оптимальной по вязкости ТФ дают синергетический эффект. Подводя промежуточный итог, можно сказать, что управление рецептурным составом ЭВВ позволит управлять его водоустойчивостью.

ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ АММИАЧНО-СЕЛИТРЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

2.1 Общие аналитические методы определения концентрации нитрат-иона (ионного соединения азота) в водных растворах

2.1.1 Фотометрический (колориметрический) метод

В ГОСТ 23268.9-78 [234] приведены колориметрические методы определения нитрат-иона. Суть метода с дифениламином состоит в окислении последнего нитрат-ионом с образованием хиноидного производного дифенилбензидина синей окраски. В этом же стандарте описан вариант с фенолдисульфоновой кислотой при взаимодействии которой с нитрат-ионом образуется соединение, придающее раствору желтый цвет. Оба метода позволяют определять в пробе до 5 мг нитрат-иона. Истинную концентрацию устанавливают по сравнению интенсивности окраски анализируемого раствора с окраской эталонных растворов.

Массовую концентрацию нитрат-иона с применением колориметрического метода (X), мг/дм³, вычисляют по формуле (5):

$$X = \frac{C_{NO_3^-} \cdot V_2}{V_1} \quad (5)$$

где X — массовая концентрация нитрат-иона в растворе, мг/дм³;

$C_{NO_3^-}$ — массовая концентрация нитрат-иона, определенная по шкале эталонных растворов, мг/дм³;

V_2 — объем, до которого разбавлена проба, см³;

V_1 — объем анализируемой пробы воды, взятый для разведения, см³.

Определение концентрации нитрат-иона в водных растворах возможно с применением фотометрических методов, описанных в ГОСТ 33045-2014, ПНД Ф 14.1:2:4.4-95, РД 52.24.523-2009, РД 52.24.528-2012, РД 52.24.380-2017, Руководстве по анализу шахтных вод от ВНИИОСуголь и Методических рекомендациях по определению химического состава подземных и поверхностных вод при инженерно-геологических изысканиях от ФГУП НИИ «ВОДГЕО» [235 – 241]. Преимущественно во всех перечисленных методиках рассматриваются не прямые фотометрические методы определения содержания нитратов, среди которых самые популярные связаны с использованием фенолдисульфокислоты (метод Г) и с использованием салициловокислого натрия (метод Д) согласно ГОСТ 33045-2014 [235].

В методах Г и Д нитраты вступают в реакции с разными органическими реагентами. В методе Г они реагируют с фенолдисульфоновой кислотой; после перевода среды в щелочную образуются желтоокрашенные нитропроизводные фенола. В методе Д нитраты взаимодействуют с натриевой солью салициловой кислоты в присутствии серной кислоты, формируя желтую соль нитросалициловой кислоты. Далее выполняют фотометрические измерения и по ним вычисляют массовую концентрацию азота нитратов в анализируемом растворе.

Массовую концентрацию (X , мг/дм³) ионов по этим методам рассчитывают с применением следующих формул (6, 7, 8):

$$K = \frac{\sum_{i=1}^l C_i \cdot A_i}{\sum_{i=1}^l (A_i)^2} \quad (6)$$

$$X = \frac{K_{\text{п}} \cdot A \cdot V_K \cdot n_f}{V_a} \quad (7)$$

$$n_f = \frac{V_K}{V_{a_p}} \quad (8)$$

где X – массовая концентрация нитрат-иона в растворе, мг/дм³.

C_i – массовая концентрация ионов в i -м градуировочном растворе, мг/дм³;

A_i – среднеарифметическое значение оптической плотности i -го градуировочного раствора за вычетом среднеарифметического значения оптической плотности для холостой пробы, ед. опт. пл.;

i – число градуировочных растворов;

$K_{\text{п}}$ – коэффициент градуировочной характеристики, рассчитанный по формуле (6), мг/(дм³ · ед. опт. пл.);

A – измеренное значение оптической плотности пробы анализируемого раствора за вычетом измеренного значения оптической плотности холостой пробы, ед. опт. пл.;

V_K – вместимость мерной колбы, использованной при подготовке пробы анализируемого раствора для измерения, см³;

V_a – объем аликвоты пробы, взятой для анализа, см³;

n_f – коэффициент разбавления пробы анализируемого раствора, при этом если пробу не разбавляли, то принимают равным 1, если разбавляли, то рассчитывают по формуле (8);

V_{a_p} – объем аликвоты пробы анализируемого раствора, взятый для разбавления, см³.

Прямое спектрофотометрическое определение нитрат-иона возможно в УФ области без применения химических реактивов для создания окрашенных форм (рисунок 6) [242]. Концентрация нитратов определяется по степени поглощения света. Нитрат-ион в водном

растворе имеет полосы оптического поглощения в ультрафиолетовой области с максимумом 300 нм и толщиной поглощающего слоя до 10 мм.

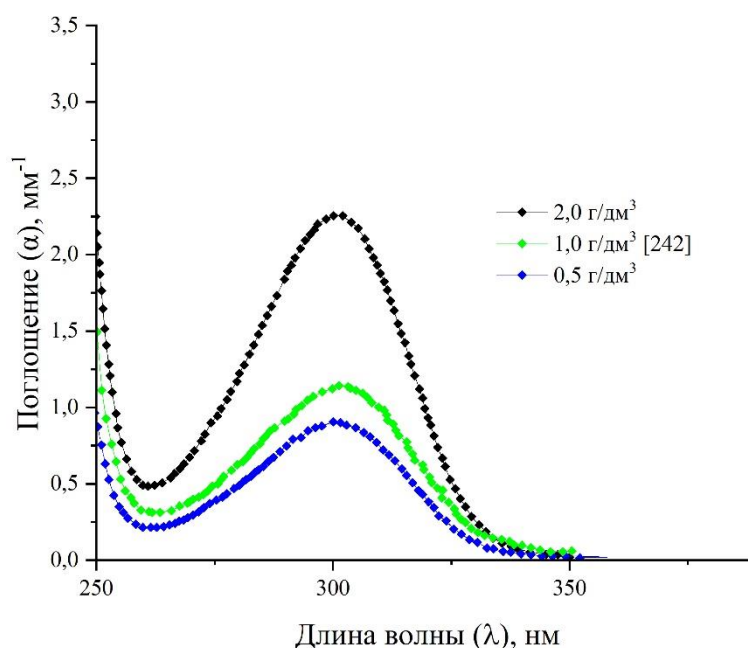


Рисунок 6 – Спектры оптического поглощения водных растворов, содержащих нитрат-ион

2.1.2 Электрохимические методы. Потенциометрический, кондуктометрический вольтамперометрический методы

Концентрацию нитрат-иона можно определять по электрохимическим характеристикам раствора. Применяют два прямых метода: потенциометрический и кондуктометрический. В первом источником аналитического сигнала является электродный потенциал, во втором – электропроводность. Оба метода пригодны для количественной оценки нитрат-иона, отличаясь быстротой, отсутствием работы с опасными реагентами и минимальной подготовкой проб.

При потенциометрии значения pH и концентраций ионов в водных средах регистрируют ионоселективными электродами в соответствии с ГОСТ 23268.9-78 и РД 52.24.367-2010 [234, 243]. Суть метода – измерение разности потенциалов между электродом сравнения и индикаторным; зависимость ЭДС от активности определяемого иона описывается уравнением Никольского (9).

$$E = const + S \cdot pX \quad (9)$$

$$pX = \lg \alpha \quad (10)$$

$$\alpha = f \cdot C_{NO_3^-} \quad (11)$$

где E – разность потенциалов между электродами, мВ;

$const$ – значение ЭДС электродной системы в начальной точке диапазона измерений, мВ;

- S – угловой коэффициент наклона электродной функции, величина которого зависит от температуры раствора;
- α – активность ионов в растворе, связанная с концентрацией формулой (11);
- $C_{NO_3^-}$ – молярная концентрация нитрат-иона, моль/дм³;
- f – коэффициент активности.

Потенциометрический анализатор калибруют построением зависимости ЭДС электродной системы от заданных концентраций ионов в стандартных растворах. Затем по измеренной в пробе ЭДС определяют искомую концентрацию. Калибровочная кривая формируется прибором из введенных данных (рисунок 7). Расчет выполняется автоматически: молярная концентрация – по формуле (12), моль/дм³; массовая – по формуле (13), г/дм³.

$$C_{NO_3^-} = 10^{pX} \quad (12)$$

$$C_{NO_3^-} = M_{NO_3^-} \cdot 10^{pX} \quad (13)$$

где $M_{NO_3^-}$ – молярная масса нитрат-иона, равная 62 г/моль.

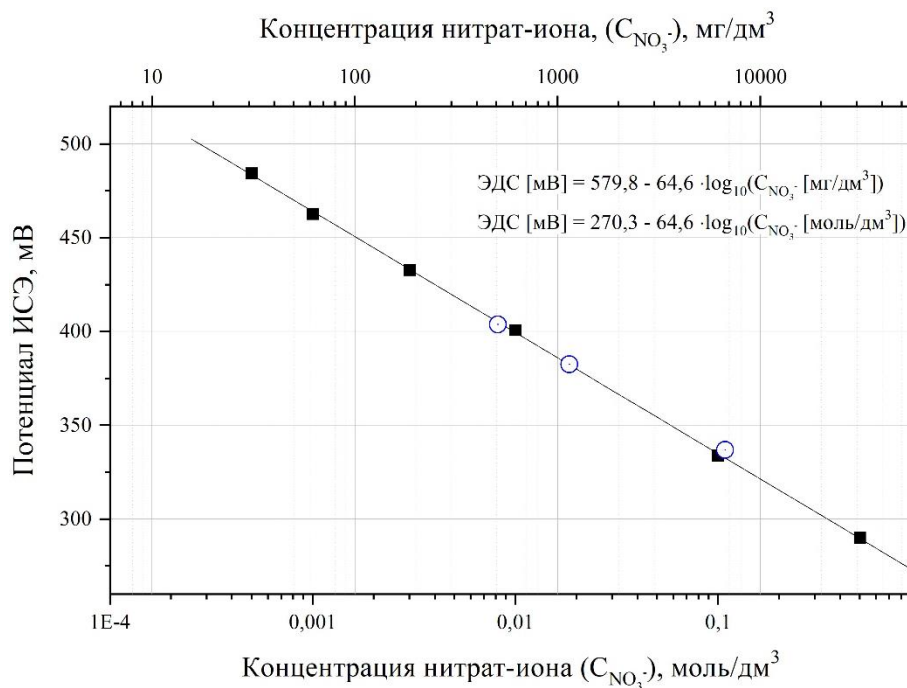


Рисунок 7 – Градуировочный график зависимости ЭДС потенциометра от концентрации нитрат-иона в пробе [244]

В кондуктометрии электропроводность, а значит и содержание ионов в водных растворах, определяют с помощью кондуктометра. Прибор, подобно потенциометрическому анализатору, работает на основе заранее построенной калибровочной кривой. Концентрацию находят, сопоставляя измеренный сигнал проводимости (мСм/см) с точками калибровки.

Для растворов нитрата аммония проводимость возрастает линейно с увеличением концентрации, что показано на рисунке 8. В области повышенных содержаний ($> 0,5 \text{ г/дм}^3$) наблюдается большой разброс значений электропроводности.

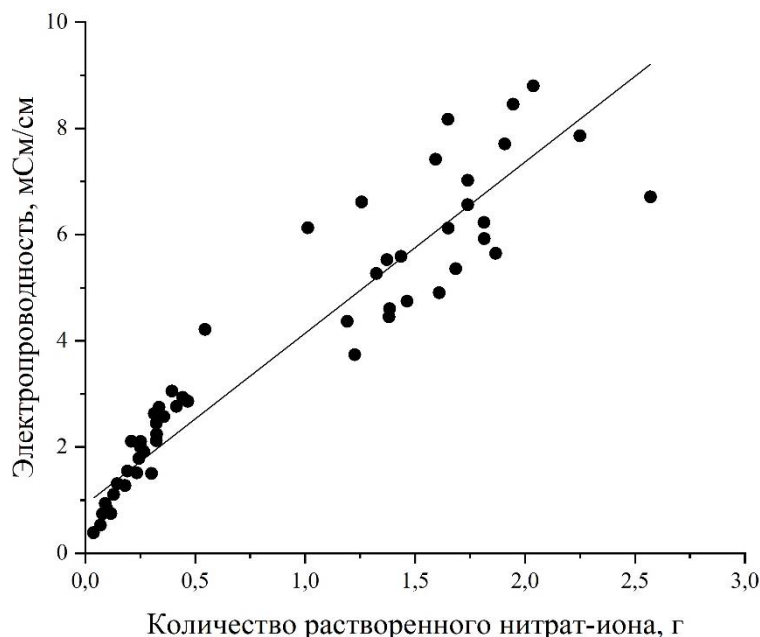


Рисунок 8 – Градуировочный график зависимости электропроводности кондуктометра от количества нитрат-иона в водной пробе (объем анализируемого раствора – 20 см^3) [245]

Согласно МУ 08-47/108 для количественного определения нитрат-иона используют также катодно-вольтамперометрический метод [246]. Его принцип основан на восстановлении нитрат-иона на поверхности медно-графитового электрода, формируемого непосредственно в растворе («in situ») путем введения ионов меди (II). Осаждение медной пленки проводят при фиксированном потенциале минус 1,0 В относительно хлорсеребряного электрода в течение 15 с. Аналитический сигнал регистрируют при линейном разворачивании потенциала от минус 0,3 до минус 0,9 В со скоростью 15 мВ/с в режиме первой производной. На фоне сульфата натрия максимум катодного пика нитрат-иона наблюдается при потенциале минус $(0,60 \pm 0,15) \text{ В}$.

2.1.3 Метод ионной высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методики количественного определения анионов методом ионной ВЭЖХ изложены в ГОСТ 31867-2012, РД 52.18.572-96, ПНД Ф 14.1:2:4.132-98, ПНД Ф 14.1.175-2000 и ПНД Ф 14.2:4.176-2000 [34 – 38]. Принципиальная схема прибора приведена на рисунке 9. Разделение ионов происходит на ионообменной колонке за счет обратимого взаимодействия анионов раствора с функциональными группами сорбента; далее они элюируются в кондуктометрическую ячейку со встроенными под напряжением электродами. Поскольку каждый тип ионов переносит заряд, при прохождении через ячейку чистой подвижной фазы сигнал соответствует ее собственной электропроводности. Попадание в ячейку разделенного

аниона вызывает изменение проводимости, которое детектор преобразует в аналоговый отклик – хроматографический пик (рисунок 10), – и передает на аналого-цифровой преобразователь компьютера.

На персональном компьютере должно находиться программное обеспечение, позволяющее принимать и обрабатывать сигналы с хроматографа, например «МультиХром». Все результаты измерений и их обработка выполнены с помощью этого программного обеспечения.

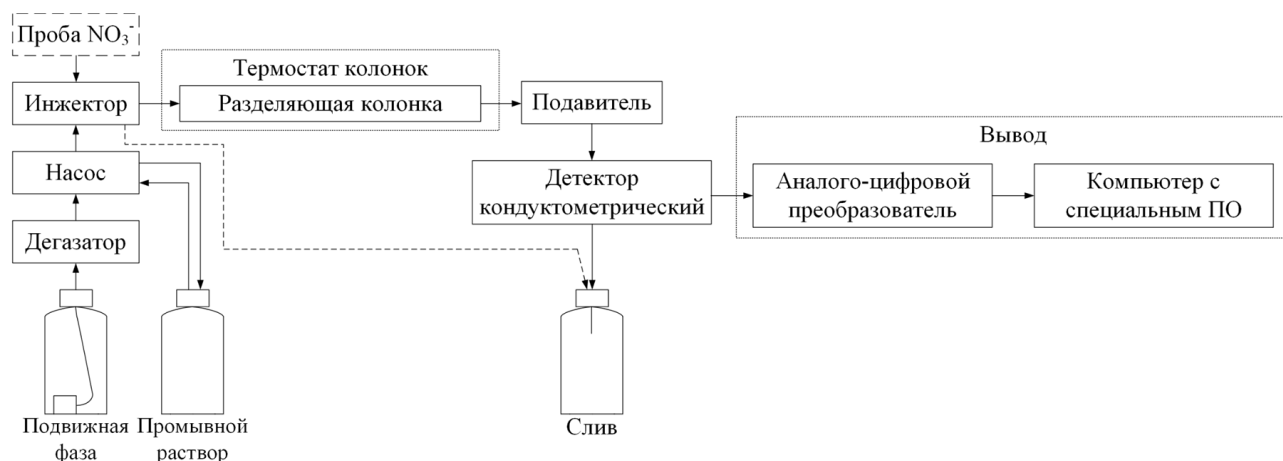


Рисунок 9 – Принципиальная схема работы ионного хроматографа «Стайер»

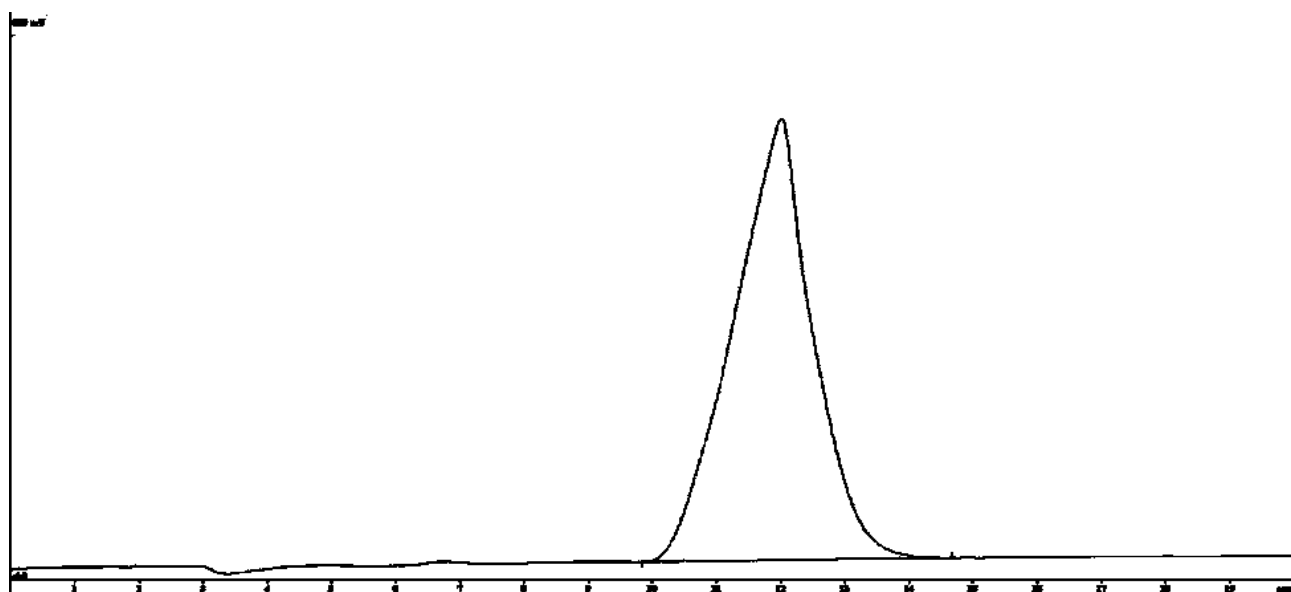


Рисунок 10 – Типичная хроматограмма водного раствора нитрат-иона

Хроматограф предварительно выводится на рабочий режим путем выставления на насосном блоке расхода элюента 0,8 дм³/мин и активации термоячейки на блоке кондуктометрии. После разогрева термоячейки (достигается поддержание постоянного фонового сигнала электропроводности). В качестве элюента используются растворы гидрокарбоната и карбоната натрия, взятые в соотношении 1,7 ммоль к 1,8 ммоль соответственно.

Ионный состав пробы устанавливают по совокупности пиков на хроматограмме, среди которых идентифицируют нитрат-ион. Его содержание прямо пропорционально площади

соответствующего пика. Коэффициент пересчета заранее получают по калибровочной зависимости, построенной с использованием стандартных водных растворов ГСО чистоты «чда» согласно «Методике выполнения измерений массовой концентрации катионов и анионов...» [247], входящей в комплект хроматографа. Далее встроенное программное обеспечение прибора автоматически вычисляет концентрацию.

Перед началом анализа инжектор хроматографа три раза промывается дистиллированной водой, после чего в него вносится водопроводная вода для получения контрольной хроматограммы. Промывка производится перед внесением каждой новой пробы.

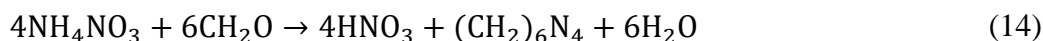
Разбавленный в необходимое количество раз раствор специальным шприцом вводится в инжектор трижды, чтобы перемыть линию целевым раствором и исключить мешающее влияние предыдущих анализов, после этого переводом инжектора запускается процесс записи хроматограммы.

По окончании программа «МультиХром» выводит хроматограмму с подписанными пиками и посчитанной в автоматическом режиме концентрацией (моль/дм³) анионов. Полученный результат пересчитывают с учетом разбавления для получения реального значения.

2.2 Аналитические методы в способах определения водоустойчивости аммиачно-селитренных промышленных взрывчатых веществ

2.2.1 Титриметрический метод. Способы определения водоустойчивости по ГОСТ 14839.13-2013 и ГОСТ 32411-2013

Титриметрический метод определения водоустойчивости является наиболее часто применяемым методом [191, 248 – 255] и относится к непрямому анализу и заключается в кислотно-основном алкалиметрическом титровании азотной кислоты, образующейся по реакции (14) при взаимодействии нитрата аммония с формальдегидом (15) [190, 248]:



Водоустойчивость (W , кг/м²) с применением титриметрического метода рассчитывается по формуле (16):

$$W = \frac{B \cdot V \cdot T \cdot K \cdot n \cdot 10}{S_{\text{пл.}}} \quad (16)$$

где B^* – коэффициент, учитывающий массу нитрата натрия (или кальция) в растворе после выдержки эмульсии под слоем воды: $B = 1,13$, если в составе эмульсии есть нитрат натрия (или кальция) и $B = 1$, если в составе только нитрат аммония;

- V – объем раствора гидроокиси натрия концентрации 0,2 моль/дм³ (0,2 Н), 0,5 моль/дм³ (0,5 Н) или 1,0 моль/дм³ (1,0 Н), израсходованный на титрование, см³;
- T – масса нитрата аммония, соответствующая 1 см³ раствора гидроксида натрия концентрации точно 0,2 моль/дм³ (0,2 Н), 0,5 моль/дм³ (0,5 Н) или 1,0 моль/дм³ (1,0 Н), равная 0,016011, 0,040027 или 0,080040 соответственно, г/см³;
- K – поправочный коэффициент к раствору гидроксида натрия;
- n – степень разбавления (отношение вместимости мерной колбы, в которой проводили разбавление раствора, к объему, отбираемому пипеткой)
- $n = \frac{250}{25} = 10$ или $n = \frac{500}{50} = 10$ – для раствора, образовавшегося при выдержке эмульсии под слоем воды в течение 24 ч
- $n = 1$ – для раствора, образовавшегося при выдержке эмульсии под слоем воды в течение 4 ч;
- $S_{\text{пл.}}$ – площадь поперечного сечения емкости (численно совпадающая с площадью зеркала состава, контактирующего с водой), см², вычисляется по формуле (17):

$$S_{\text{пл.}} = \frac{\pi d^2}{4} \quad (17)$$

d – внутренний диаметр емкости, см.

* в ГОСТ 14839.13-2013 и ГОСТ 32411-2013 [31, 32] коэффициент, учитывающий массу нитрата натрия (или кальция) в растворе после выдержки эмульсии под слоем воды обозначается «А», но для этой работы введено другое обозначение «В», чтобы избежать повторение с общепринятым обозначением оптической плотности, приведенный в тексте ранее.

Описанные в ГОСТ 14839.13-2013 и ГОСТ 32411-2013 [31, 32] титриметрические методы полностью идентичны и могут быть взаимозаменяемыми в случае определения водоустойчивости ЭНА. Вместе с этим оба метода подразумевают применение автоматического титратора, что повышает точность методики.

Подготовительные операции при титриметрическом анализе трудоемки, поэтому в производственных лабораториях к нему нередко относятся пренебрежительно. Дополнительная причина невысокой популярности – использование веществ, входящих в технический формалин, которые по ПДК_{р.з.} относятся к 2-му (формальдегид) и 3-му (метанол) классам опасности. Формальдегид обладает остронаправленным механизмом действия, выраженной аллергенностью и канцерогенностью. Метанол – опасный токсикант, который при попадании в организм вступает в «летальный синтез» с образованием формальдегида [256].

2.2.2 Гидродинамический метод. Способ определения водоустойчивости по ГОСТ 14839.13-2013

ГОСТ 14839.13-2013 [31] охватывает порошкообразные ПВВ (на основе водорастворимых компонентов) с описанием еще одного метода – гидродинамического. Этот метод основан на измерении гидростатического давления воды, необходимого для проникновения через слой ПВВ. водоустойчивость измеряется высотой столба воды в барометрической трубке (рисунки 11 и 12), соответствующей моменту появления влажного пятна на фильтровальной бумаге.

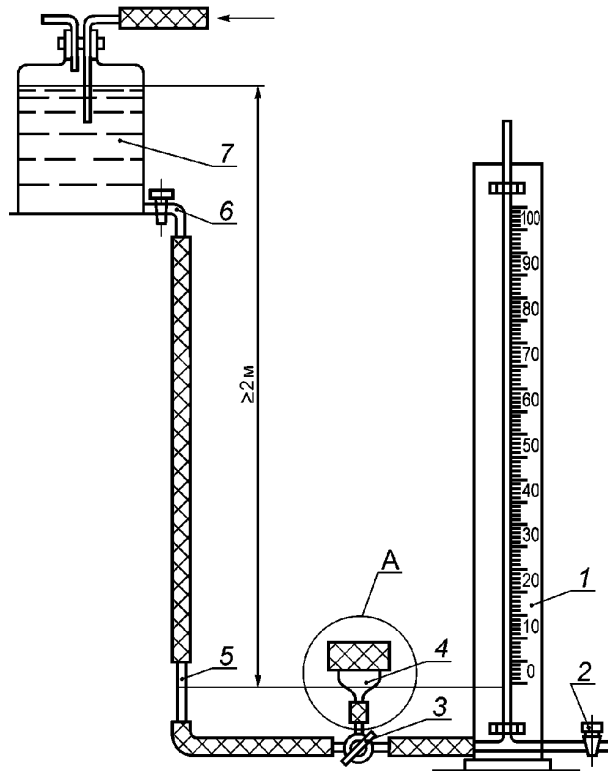


Рисунок 11 – Схема гидродинамического прибора

1 – барометрическая трубка; 2 – спусковой кран; 3 – трехходовый кран; 4 – сборка;
5 – капиллярная трубка; 6 – регулировочный кран; 7 – напорный сосуд

А

увеличено

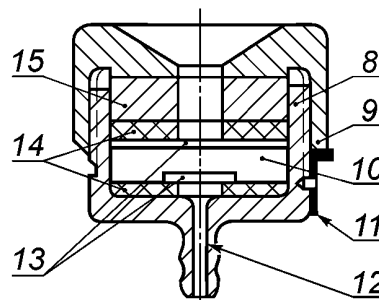


Рисунок 12 – Схема сборки

8 – корпус; 9 – крышка-гайки; 10 – взрывчатое вещество; 11 – ограничитель; 12 – патрубком;
13 – кружки фильтровальной бумаги; 14 – резиновые уплотняющие кольца;
15 – металлическое прижимное кольцо

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, округляемое до целого сантиметра водного столба.

2.3 Сравнительная оценка чувствительности и воспроизводимости различных методов определения концентрации нитрат-иона в водных растворах

Как видно из таблицы 7 сравнения методов фотометрического и колориметрического определения нитрат-иона показало, что наилучшими по чувствительности и точности являются методы, изложенные в ГОСТ 23268.9-78 [233] (особенно метод с дифениламином), а также РД 52.24.523-2009 и РД 52.24.528-2012 [237, 238]. Наиболее широкий диапазон измерений охватывает ГОСТ 33045-2014 [235] (метод Д), который признан арбитражным и обладает приемлемой точностью и устойчивостью к ряду мешающих факторов. В то же время ряд методов, таких как РД 52.24.380-2017 и РД 52.24.523-2009 [237, 238], обеспечивают высокую чувствительность, но неприменимы в условиях наличия органических веществ, особенно гумусового происхождения, что может быть критично при анализе реальных проб. Учитывая специфические характеристики шахтных (скважинных) вод – их возможную цветность, наличие железа и хлоридов – наилучшим вариантом является метод, изложенный в Руководстве по анализу шахтных вод (1980) [240]. Этот метод специально адаптирован для условий шахтных вод, использует фотоэлектроколориметр, обеспечивает достаточную чувствительность (от 0,1 мг/дм³) и хорошую точность (отклонение 6 – 10 %), а также содержит конкретные рекомендации по устранению мешающих влияний. Тем не менее, ни один из методов в полной мере не удовлетворяют инструментальному удобству применения.

Сравнительный анализ электрохимических и ион-хроматографических методов определения нитрат-иона таблицы 8 показывает, что методы ионной хроматографии обладают наибольшей универсальностью, точностью и устойчивостью к мешающим влияниям. Все ион-хроматографические методики охватывают широкий диапазон концентраций – от 0,1 до 500 – 1000 мг/дм³, а методика ПНД Ф 14.1.175-2000 [37] демонстрирует лучшие метрологические характеристики: погрешность от 8 до 17 % и повторяемость до 3 – 6 %, что делает ее наиболее предпочтительной для применения. Эти методы менее чувствительны к органическим веществам, цветности и мутности, благодаря пробоподготовке и разбавлению. Электрохимические методы, особенно РД 52.24.367-2010 [243], обеспечивают высокую чувствительность (до 0,02 мг/дм³) и хорошие показатели точности, но подвержены влиянию хлоридов, требуют тщательной калибровки и чувствительны к органике. Вольтамперометрический метод (МУ 08-47/178 [246]) охватывает большой диапазон, но характеризуется большей погрешностью при низких концентрациях. В целом, при наличии соответствующего оборудования ион-хроматографические методы являются более предпочтительными благодаря стабильности, точности и простоте автоматизации, в то время как электрохимические методы могут быть использованы как альтернатива при ограниченной приборной базе или необходимости определения малых количеств нитрат-иона.

Таблица 7 – Сравнение фотометрических способов определения концентрации нитрат-иона

Методика	Принцип метода	Диапазон измерений, мг/дм ³	Лимит обнаружения, мг/дм ³	Погрешность	Чувствительность к помехам	Требования к оборудованию
РД 52.24.380-2017 [239]	фотометрия, восстановление нитратов в кадмиевом редукторе с последующим определением нитритов (реактив Грисса, $\lambda = 520$ нм)	0,010 – 25,0	0,005	(0,010 – 0,080 мг/дм ³): точность 0,004 + 0,24X (0,080 – 0,300 мг/дм ³): 0,006 + 0,24X (0,300 – 1,25 мг/дм ³): 0,10X (1,25 – 25,0 мг/дм ³): 0,054X	гумусовые вещества (образуют комплексы с медью и кадмием, нарушая работу редуктора)	фотометр, спектрофотометр (КФК-3, ПЭ-5300, ПЭ-5400, Unicо 1201 и др.), кадмиевый редуктор
РД 52.24.528-2012 [238]	фотометрия, восстановление нитратов сульфатом гидразина с последующим определением нитритов (азокраситель, $\lambda = 543$ нм)	0,005 – 0,500	0,005	(0,005 – 0,025 мг/дм ³): точность 0,004 мг/дм ³ ; (0,025 – 0,500 мг/дм ³): точность 0,13X мг/дм ³	соли щелочно-земельных металлов, Fe (III), Mn (II), цветность > 50°	фотометр, спектрофотометр (КФК-2, КФК-3, КФК-3-01, СФ-46, СФ-56 и др.)

Продолжение таблицы 7 – Сравнение фотометрических способов определения концентрации нитрат-иона

Методика	Принцип метода	Диапазон измерений, мг/дм ³	Лимит обнаружения, мг/дм ³	Погрешность	Чувствительность к помехам	Требования к оборудованию
РД 52.24.523-2009 [237]	фотометрия, восстановление нитратов металлическим кадмием, последующее определение нитритов	0,005 – 0,800	0,005	(0,005 – 0,010 мг/дм ³): точность 0,003 мг/дм ³ ; (0,010 – 0,300 мг/дм ³): точность 0,004 + 0,077X мг/дм ³ ; (0,300 – 0,800 мг/дм ³): точность 0,004 + 0,077X мг/дм ³	гумусовые вещества (образуют комплексы с медью и кадмием, нарушая работу редуктора)	фотометр, спектрофотометр (КФК-2, КФК-3, СФ-46, СФ-56 и др.), кадмиевый редуктор
ПНД Ф 14.1:2:4.4-95 [236]	фотометрия, реакция с салициловой кислотой (желтое окрашивание)	0,1 – 100	0,1	(0,1 – 3 мг/дм ³): 18 % (U), 14% (повторяемость), 20 % (воспроизводимость); (3 – 100 мг/дм ³): 12 % (U), 8 % (повторяемость), 14 % (воспроизводимость)	органика, цветность, хлориды > 200 мг/дм ³ , нитриты > 2 мг/дм ³ , железо > 5 мг/дм ³	фотоэлектроколориметр или спектрофотометр ($\lambda = 410$ нм)
ГОСТ 23268.9-78 [234] (метод 1 – дифениламин)	колориметрия, реакция с дифениламином (синее окрашивание)	0,001 – 0,005	0,001	высокая точность	чувствителен к хлоридам > 300 мг/дм ³	колориметр
ГОСТ 23268.9-78 [234] (метод 2 – фенолдисульфоновая кислота)	колориметрия, реакция с фенолдисульфоновой кислотой (желтое окрашивание)	0,005 – 5,0	0,005	разница между параллельными измерениями $\leq 0,5$ мг/дм ³	хлориды мешают определению	

Окончание таблицы 7 – Сравнение фотометрических способов определения концентрации нитрат-иона

Методика	Принцип метода	Диапазон измерений, мг/дм ³	Лимит обнаружения, мг/дм ³	Погрешность	Чувствительность к помехам	Требования к оборудованию
ГОСТ 33045-2014 [235] (метод Г)	фотометрия с фенолдисульфоновой кислотой (нитропроизводные фенола)	0,1 – 6,0	0,1	предел повторяемости 40 %, воспроизводимости 56 %, точность 40 %	хлориды > 10 мг/дм ³ , нитриты > 0,7 мг/дм ³ , мутность/цветность > 20°	фотометр, спектрофотометр,
ГОСТ 33045-2014 [235] (метод Д) – арбитражный	фотометрия, реакция с салициловокислым натрием в H ₂ SO ₄ (нитросалициловая кислота)	0,1 – 200	0,1	(0,1 – 2,0 мг/дм ³): повторяемость 20 %, воспроизводимость 28 %, точность 20 %; (2,0 – 200 мг/дм ³): 15 %, 21 %, 15 %	цветность, хлориды > 200 мг/дм ³ , железо > 0,5 мг/дм ³	фотоэлектроколориметр, фотометрический анализатор (400 – 600 нм)
Руководство по анализу шахтных вод (1980) [240]	фотометрия, реакция с салициловой кислотой (нитропроизводные фенола)	0,1 – несколько мг/дм ³	0,1	±10 % (0,1 – 0,5 мг/дм ³), ±6 % (> 1 мг/дм ³)	хлориды > 50 мг, сульфаты > 25 мг, железо > 0,1 мг	фотоэлектроколориметр
Методические рекомендации (2003) [241]	фотометрия, реакция с салициловокислым натрием в H ₂ SO ₄ (нитросалициловая кислота)	≥ 0,01 мг/дм ³ (верхняя граница не указана)	0,1	±25 % (0,01 – 0,1 мг/дм ³), ±20 % (0,1 – 3,0 мг/дм ³), ±15 % (> 3,0 мг/дм ³)	цветность воды, хлориды > 200 мг/дм ³ , нитриты 1 – 2 мг/дм ³ , железо > 0,5 мг/дм ³	фотоэлектроколориметр (λ = 520 нм)

Таблица 8 – Сравнение электрохимических способов определения концентрации нитрат-иона

Методика	Принцип метода	Диапазон измерений, мг/дм ³	Лимит обнаружения, мг/дм ³	Погрешность	Чувствительность к помехам	Требования к оборудованию
РД 52.24.367-2010 [243]	потенциометрический с ионселективным электродом	0,03 – 70,0	0,02	<p>без хлоридов: (0,03 – 1,40 мг/дм³): повторяемость 0,001 + 0,0063X, воспроизводимость 0,001 + 0,052X, точность 0,004 + 0,14X, правильность 0,002 + 0,061X</p> <p>(1,40 – 70,0 мг/дм³): повторяемость 0,0083X, воспроизводимость 0,060X, точность 0,12X, правильность 0,027X</p> <p>с учетом хлоридов: (0,03 – 0,60 мг/дм³): повторяемость 0,003 + 0,012X, воспроизводимость 0,006 + 0,11X, точность 0,018 + 0,21X,</p>	хлориды > 100 мг/дм ³ (вводятся поправки)	иономер, ионселективный электрод ЭЛИС-121 NO ₃ ⁻

Продолжение таблицы 8 – Сравнение электрохимических способов определения концентрации нитрат-иона

Методика	Принцип метода	Диапазон измерений, мг/дм ³	Лимит обнаружения, мг/дм ³	Погрешность	Чувствительность к помехам	Требования к оборудованию
РД 52.24.367-2010 [243]	потенциометрический с ионселективным электродом	0,03 – 70,0	0,02	правильность $0,004 + 0,036X$ (0,60 – 70,0 мг/дм ³): повторяемость $0,01 + 0,012X$, воспроизводимость $0,03 + 0,074X$, точность $0,06 + 0,15X$, правильность $0,01 + 0,036X$	хлориды > 100 мг/дм ³ (вводятся поправки)	иономер, ионселективный электрод ЭЛИС-121 NO_3^-
ГОСТ 23268.9-78 [234] (метод 3)	потенциометрический	0 – 70,0	10	$\pm 10 \%$	хлориды > 500 мг/дм ³	рН-метр/иономер, нитратселективный электрод «Квант»
МУ 08-47/178 [246]	вольтамперометрический (катодный ВА)	0,2 – 500	0,2	природная вода: (0,3 – 1,0 мг/дм ³): повторяемость 12 %, воспроизводимость 17 %, точность 35 % (1,0 – 10,0 мг/дм ³): повторяемость 9 %, воспроизводимость 15 %, точность 30 % (10,0 – 500 мг/дм ³): повторяемость 8 %, воспроизводимость 15 %, точность 30 %	солевой состав, органика (устраняются разбавлением)	серийный полярограф (РА-2, ПУ-1 и др.) с самописцем и вольтметром Ф-203, или комплекс СТА с ПК; электрохимическая ячейка с тремя электродами; редуктор с манометром, муфельная печь

Продолжение таблицы 8 – Сравнение электрохимических способов определения концентрации нитрат-иона

Методика	Принцип метода	Диапазон измерений, мг/дм ³	Лимит обнаружения, мг/дм ³	Погрешность	Чувствительность к помехам	Требования к оборудованию
МУ 08-47/178 [246]	вольтамперометрический (катодный ВА)	0,2 – 500	0,2	воспроизводимость 12 %, точность 25 % питьевая вода: (0,2 – 2,0 мг/дм ³): повторяемость 12 %, воспроизводимость 15 %, точность 30 % (2,0 – 5,0 мг/дм ³): повторяемость 8 %, воспроизводимость 10 %, точность 20 %	солевой состав, органика (устраняются разбавлением)	серийный полярограф (РА-2, ПУ-1 и др.) с самописцем и вольтметром Ф-203, или комплекс СТА с ПК; электрохимическая ячейка с тремя электродами; редуктор с манометром, муфельная печь
ГОСТ 31867-2012 [34]	ионная хроматография	0,5 – 50	0,5	питьевая вода: (0,5 – 3,0 мг/дм ³): повторяемость 20 %, воспроизводимость 28 %, точность 20 % (3,0 – 50,0 мг/дм ³): повторяемость 15 %, воспроизводимость 21 %, точность 15 %	в явном виде не указано	Ионный хроматограф с подавителем, кондуктометрическим детектором
РД 52.18.572-96 [35]	ионная хроматография	0,5 – 1000	0,5	повторяемость 4 %, воспроизводимость 6 %, точность 15 %	взвешенные вещества, мутность, цветность > 20° (устраняется)	ионный хроматограф с кондуктометрическим

Продолжение таблицы 8 – Сравнение электрохимических способов определения концентрации нитрат-иона

Методика	Принцип метода	Диапазон измерений, мг/дм ³	Лимит обнаружения, мг/дм ³	Погрешность	Чувствительность к помехам	Требования к оборудованию
РД 52.18.572-96 [35]	ионная хроматография	0,5 – 1000	0,5	точность 13 % (систематическая 7 %)	взвешенные вещества, мутность, цветность > 20° (устраняется)	детектором (Waters ILS-1, Maxima-820)
ПНД Ф 14.1:2:4.132-98 [36]	ионная хроматография	0,1 – 1000	0,1	±13 %	нефтепродукты (устраняются)	хроматографы Цвет-Яуза, Цвет-3006, Стайер, ПК, кондуктометр
ПНД Ф 14.2:4.176-2000 [38]	ионная хроматография	0,1 – 100	0,1	(0,1 – 2,0 мг/дм ³): повторяемость 9 %, воспроизводимость 13 %, точность 27 % (2,0 – 100 мг/дм ³): повторяемость 5 %, воспроизводимость 7 %, точность 15 %	не указано	ионный хроматограф с кондуктометрическим детектором
ПНД Ф 14.1.175-2000 [37]	ионная хроматография	0,1 – 500	0,1	(0,1 – 3,0 мг/дм ³): повторяемость 6 %, воспроизводимость 7 %, точность 17 % (3,0 – 10,0 мг/дм ³): повторяемость 3 %, воспроизводимость 4 %, точность 10 % (10,0 – 500 мг/дм ³):	хлориды > 200 мг/дм ³ , сульфаты > 300 мг/дм ³ (устраняются разбавлением), органические вещества и микроорганизмы	ионный хроматограф с подавителем и кондуктометрическим детектором

Окончание таблицы 8 – Сравнение электрохимических способов определения концентрации нитрат-иона

Методика	Принцип метода	Диапазон измерений, мг/дм ³	Лимит обнаружения, мг/дм ³	Погрешность	Чувствительность к помехам	Требования к оборудованию
ПНД Ф 14.1.175-2000 [37]	ионная хроматография	0,1 – 500	0,1	повторяемость 3 %, воспроизводимость 3 %, точность 8 %	хлориды > 200 мг/дм ³ , сульфаты > 300 мг/дм ³ (устраняются разбавлением), органические вещества и микроорганизмы	ионный хроматограф с подавителем и кондуктометрическим детектором

2.4 Разработка нового методического алгоритма с использованием ионной высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения концентрации нитрата в контактирующих с эмульсией водных пробах

2.4.1 Приготовление и контроль исходных показателей образцов эмульсии для тестирования на водоустойчивость

В таблице 9 представлены компоненты для приготовления ЭНА.

Таблица 9 – Компоненты для приготовления ЭНА

Название	Требования
аммиачная селитра или ее смеси с натриевой селитрой	ГОСТ 2-2013, ГОСТ 828-77 [257, 258]
ИМ/ДТ или их смеси	ГОСТ 20799-2022, ГОСТ 305-2013 [259, 260]
комплексный эмульгатор различных марок	ТУ производителя
вода техническая (водопроводная)	особых требований не предъявляется

Стандартный комплект оборудования и принадлежностей для приготовления ЭНА, полностью воспроизводящих режим заводского изготовления, приведен в Приложении 1.

Основным оборудованием для контроля качества ЭНА является:

- измеритель иммитанса с датчиком по электропроводности;
- ротационный вискозиметр с набором шпинделей для определения динамической вязкости вязкотекучих сред;
- оптический микроскоп с интегрированной цифровой камерой и возможностью увеличения объекта в 400 – 600 раз, 10- или 15-кратный монокуляр, набор 4-, 10-, 40-, 100-кратных объективов ахроматического типа с апертурой 0,9. Технические характеристики цифровой камеры микроскопа: разрешение камеры: 800 x 600 пкс, размер матрицы 1 – 5 Мпкс;
- испытательная камера тепла-холода с рабочим режимом температур от -20 до +40 °С.

Полный перечень приведен в Приложении 2.

2.4.1.1 Способ приготовления эмульсионного образца для тестирования на водоустойчивость

Получение образцов ЭНА для последующих экспериментов можно поделить на три этапа:

- подготовка ТФ;
- подготовка РО;
- изготовление ЭНА.

Производят навеску в полипропиленовом стакане на лабораторных весах эмульгатора и стабилизатора, содержание которых в системе может варьироваться. Затем добавляют

нефтепродукт. Полученную смесь нагревают на водяной бане до температуры, не превышающей 90 °С.

Для изготовления РО, исходя из практических знаний, принято брать селитру и воду в таком соотношении, которое обеспечивает низкую чувствительность конечного состава к внешнему воздействию, но в то же время сохраняет необходимые взрывчатые свойства.

Селитра предварительно проходит процесс сушки в сушильном шкафу принудительной конвекции. Температура внутри шкафа составляет 70 °С. Производят нагрев смеси на электрической плитке до температуры 90 – 95 °С. С увеличением температуры растет скорость растворения селитры. Полное растворение происходит при температуре приблизительно 85 °С. Раствор нельзя нагревать выше 120 °С, так как начинается разложение селитры. Контроль за температурой осуществляется при помощи термопары.

Процесс эмульгирования заключается в смешении РО и ТФ при помощи ручного миксера с лопастными мешалками за определенное время и при заданных оборотах.

Для оценки качества изготовленных образцов ЭНА проводят измерение плотности и электроемкости эмульсии (ГОСТ 32411-2013 [32]), динамической вязкости эмульсии, и размера частиц дисперсной фазы с помощью оптической микрофотографии.

2.4.1.2 Измерение плотности и электроемкости эмульсии по ГОСТ 32411-2013

Определение плотности эмульсии при температуре 80 °С (погрешность определения ± 5 кг/м³).

Для проведения измерения берут предварительно взвешенный (с точностью до 0,001 кг) цилиндрический стакан из нержавеющей стали с известным диаметром и высотой, определенным с точностью до 0,001 м.

Объем стакана ($V_{ст.}$), м³, вычисляют по формуле (18):

$$V_{ст.} = 0,785 \cdot h_{ст.} \cdot d_{ст.}^2 \quad (18)$$

где 0,785 – константа, $\frac{\pi}{4}$

$h_{ст.}$ – внутренняя высота цилиндрического стакана, м;

$d_{ст.}$ – внутренний диаметр цилиндрического стакана, м.

Альтернативно точный объем стакана ($V_{ст.}$) можно определить гравиметрически, измеряя вместимость стакана заполнением дистиллированной водой при температуре 20 °С (плотность воды $\rho_{дист. H_2O_{20\text{ °С}}} = 998,23$ кг/м³). Взвешивание проводят с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$ кг. Результат вычисления вместимости стакана рассчитывают до второго знака после запятой по формуле (19).

$$V_{ст.} = (m_2 - m_1) \cdot \rho_{дист. H_2O_{20\text{ °С}}} \quad (19)$$

где m_2 – масса стакана с дистиллированной водой, кг;

m_1 – масса пустого стакана, кг.

Проба эмульсии отбирается небольшими порциями с периодическим постукиванием дном стакана о твердую поверхность так, чтобы ЭНА равномерно заняла весь объем стакана. Излишки снимают шпателем. Массу ЭНА в стакане определяют по разнице весов заполненного (m_3) и пустого (m_1) стакана, определенной с точностью до 0,001 кг. Плотность ЭНА (ρ) определяется по формуле (20) в кг/м³.

$$\rho = \frac{m_3 - m_1}{V_{\text{ст.}}} \quad (20)$$

где m_3 – масса стакана с эмульсией, кг;

Измерение электроемкости ЭНА производят через 10 – 15 минут после ее получения при температуре образца 60 – 70 °С. Измерение производится с помощью измерителя иммитанса, снабженного датчиком с двумя электродами стандартной конструкции (Приложение А ГОСТ 32411-2013 [32]). Для определения значений электроемкости (C , пФ) прибор переводится в диапазон измерений 10^{-11} – 10^{-9} Ф. Датчик вводится в образец так, чтобы электроды полностью погрузились в ЭНА до основания датчика, но при этом не касались дна и стенок стакана. Так же при погружении необходимо исключить захват и попадание воздушных пузырьков между электродами, для этого датчик последовательно вводится и частично извлекается несколько раз из эмульсионной массы. Измерение проводят в двух – трех положениях датчика, удаляя остатки ЭНА после каждого измерения.

За результат принимают среднее арифметическое значение всех измерений, относящихся к одной температуре, округляя показания прибора до целого числа.

По электроемкости горячей ЭНА сразу после ее получения судят о качестве процесса эмульгирования.

Результаты записывают (21):

$$C = \frac{C_{1-\text{е изм.}} + C_{2-\text{е изм.}} + C_{3-\text{е изм.}}}{3}, \text{ пФ} \quad (21)$$

2.4.1.3 Измерение динамической вязкости эмульсии

Для измерения динамической вязкости эмульсии применяют ротационный вискозиметр с установленным шпинделем № 7 из набора RV-шпинделей для вязкотекучих веществ. Скорость вращения шпинделя устанавливается 20 об/мин.

Измерение динамической вязкости проводят не позднее 10 – 15 минут после получения ЭНА, при этом ее температура должна составлять 70 °С. Для измерения шпиндель вискозиметра вертикально погружают, дважды опуская его в ЭНА, для исключения образования воздушной прослойки между поверхностью шпинделя и ЭНА. Глубина погружения устанавливается по отметке на шпинделе.

Во время измерения записывают показания вискозиметра дважды: первый раз – сразу после запуска вращения шпинделя (на второй или третий оборот шпинделя), второй раз – через три минуты после начала вращения.

Результаты записывают в виде (22, 23):

$$\nu = (\nu_{1-\text{е изм.}} \rightarrow \nu_{2-\text{е изм.}}), \text{мПа} \cdot \text{с} \quad (22)$$

$$\Delta\nu = \nu_{1-\text{е изм.}} - \nu_{2-\text{е изм.}}, \text{мПа} \cdot \text{с} \quad (23)$$

Значительная разница показаний динамической вязкости между замерами ($\Delta\nu$) свидетельствует о низкой стабильности ЭНА. В этом случае ни одно из измерений не отражает истинного значения динамической вязкости, а носит лишь справочный характер.

2.4.1.4 Измерение дисперсности эмульсионного образца в тонком слое методом микрофотографии

Наблюдение за структурой ЭНА осуществляется на цифровом микроскопе со светодиодной подсветкой и координационно-перемещающийся столиком для микропрепарата.

Для подготовки микропрепарата делают «канавку» на поверхности ЭНА, откуда затем зачерпывают небольшую массу и наносят на предметное стекло. Первое предметное стекло, на которое нанесена ЭНА, прижимают вторым, и легким аккуратным нажатием со сдвигом вниз создают тонкий слой. Готовый микропрепарат устанавливается на предметный столик с держателя микроскопа. Для высокой точности измерений используют 40-кратный объектив. В программном пакете, поставляемом в месте с микроскопом, проводят захват четко видной и различимой области без явных дефектов стекла и (или) аномально крупных частиц и кристаллов. Настройку изображения проводят с помощью ручек фокусировки.

Определение размера эмульсионных частиц осуществляют измерением диаметра наиболее крупных частиц, видимых на увеличенном изображении тонкого слоя ЭНА (эмульсионного пятна). При измерении размера частиц следует выбирать фрагменты изображения из центральной части пятна, избегая периферийных зон. Результатом считать средний размер крупных частиц, измеряемый по трем фрагментам, содержащим не менее трех частиц в каждом (не менее девяти частиц суммарно по всем фрагментам), при этом аномально большого размера единичные частицы (более 50 мкм) не учитываются.

Дополнительно при определении размера эмульсионных части, как косвенный признак нестабильности ЭНА, отмечают быструю кристаллизацию тонкого эмульсионного слоя (высыхание эмульсионного пятна) на предметном стекле в течение пяти минут. Для исключения высыхания ЭНА под действием внешнего влияния среды работу с микроскопом выполняют при показателях микроклимата рабочей зоны: температуре 20 – 25 °С, относительной влажности 30 – 70 %, скорости движения воздуха в помещении не более 0,1 м/с по [28].

2.4.1.5 Контрольное испытание на физико-химическую стабильность исходной эмульсии при термоциклическом воздействии на образец. Фиксация появления кристаллообразования из-за деструктивных изменений в эмульсии

Для оценки стабильности ЭНА применяют термоциклирование. Заранее остывшую до комнатной температуры ЭНА перемещают в полипропиленовые контейнеры и герметично закрывают крышкой, затем их помещают в испытательную камеру тепла-холода с заранее выставленными уставками циклов «холод – тепло». Один цикл камеры составляет 24 часа, где один термоцикл составляет 12 часов. Алгоритм работы камеры представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Алгоритм работы испытательной камеры «тепла – холода»

Хронологическое время	Цикл	Шаг	Уставка времени шага, ч	Фактическое время шага, ч	Уставка температуры, °С
12:00	001	01	0	0,3	-20
12:20		02	5	5	-20
17:20		03	0	0,3	+40
17:40		04	3	3	+40
20:40		05	3,3	3,3	+34
24:00		06	0	0,3	-20
00:20		07	5	5	-20
04:20		08	0	0,3	+40
04:40		09	3	3	+40
08:40		10	3,3	3,3	+34
12:00	Следующий цикл...				

Изменение температуры в рабочей камере достигается с помощью нагревателя и холодильной установки. Чувствительным элементом системы регулирования является терморезистор. Поддержание температуры в камере и ее контроль осуществляется встроенным регулятором температуры.

Уставка времени шага в 0 часов воспринимается контроллером, как режим наиболее быстрого нагрева/охлаждения. Расхождение между уставкой и фактическим временем шага связано с длительностью постепенного охлаждения/нагрева. У камеры тепла-холода стоит защита на преждевременное включение компрессора для охлаждения рабочей камеры. Компрессор включается только при достижении +34 °С.

Такой комплекс действий (термоцикл) позволяет имитировать в зависимости от примененного эмульгатора и его содержания в ТФ примерно от трех до семи дней хранения

образца в естественных условиях. Количество циклов подбирается индивидуально и зависит от скорости разрушения ЭНА.

Для фиксации кристаллообразования ЭНА проводится подготовка тонкого слоя эмульсионного образца по 2.4.1.4 со следующими изменениями:

Для обзора ЭНА на наличие дефектов процесса лабораторного получения использовали технику приготовления эмульсионного микропрепарата с оптической ячейкой, которая представляет собой предметное стекло с приклеенными по бокам покровными стеклами (рисунок 13). В ячейке тонкий эмульсионный слой закрывается покровным стеклом, препятствующим его высыханию. Наблюдения ведут при минимальном 4-х кратном увеличении. В случае наличия в ЭНА кристаллов, изображения, полученные по методу светлого поля, содержат темные частицы или агломераты частиц с четко различимыми границами.

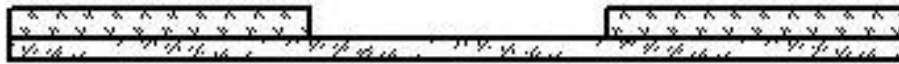


Рисунок 13 – Оптическая ячейка

Микропрепарат устанавливают на предметный столик держателя микроскопа и выполняют захват изображения.

Возможно определение площади вещества, подвергшейся кристаллизации. Для этого проводят автоматический анализ изображения с предварительной подготовкой ручным способом изображений по [261, 262].

С помощью программы Motic Images Advanced 3.2 захваченное изображение переводится в серый цвет при помощи фильтра «Grayscale», а затем увеличивается четкость изображения при помощи фильтра «Sharp», чтобы упростить его распознавание и исключить возможность погрешности при автоматическом расчете.

Далее производят автоматическую сегментацию изображения. В случае правильной подготовки изображения, программа верно определяет сегменты из-за высоких различий контрастности между кристаллами (черный, не пропускают свет) и ЭНА (белый и оттенки серого, пропускает свет). В итоге получается картинка «черные частицы на сером (почти белом) фоне». После выбора оператора сегментирования, кристаллы подсвечиваются ярким зеленым цветом (рисунок 14).

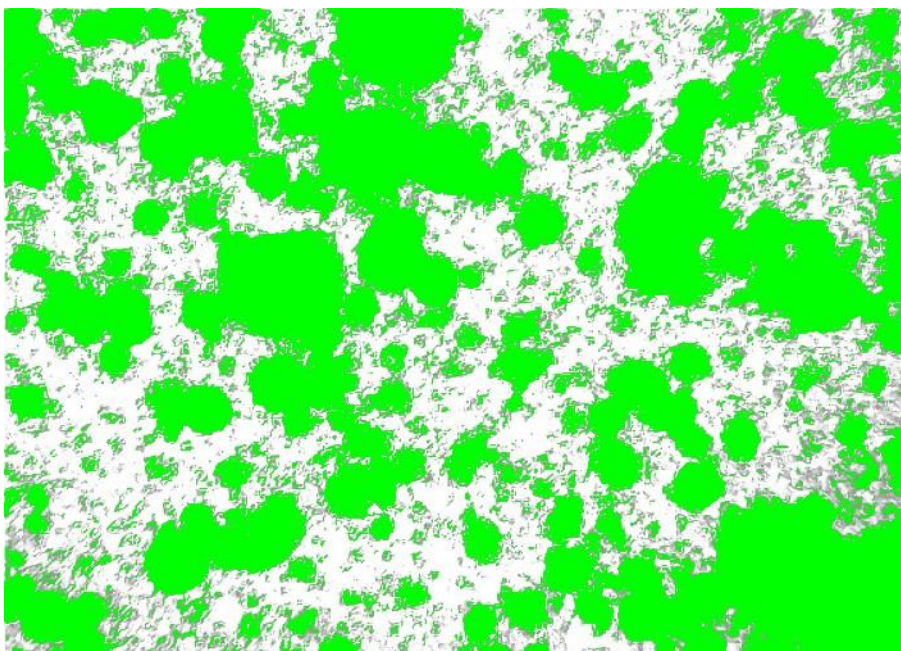


Рисунок 14 – Пример сегментации изображения для определения площади закристаллизованной поверхности

Подсчет площади закристаллизованной поверхности ЭНА выполняется с помощью оператора «Auto-calculation», который определяет процентное содержание поверхности, подверженной кристаллизации. Из программы можно получить файл-отчет в формате таблицы Excel.

2.4.2 Условия испытания на водоустойчивость образцов высокоэнергетической эмульсии «Вода-в-Масле»

Для моделирования контакта ЭНА с водой готовят образцы в цилиндрических (имитация формы скважины) емкостях известного диаметра с крышками, фиксируя при этом величину поверхности контакта, время контакта и температурные условия (20 °С). Навеску вещества помещают так, чтобы заполнить все сечение емкости, выравнивают поверхность, при необходимости очищают стенки. Далее на поверхность вещества аккуратно приливается дистиллированная вода, для удобства фиксации результата соблюдается массовое соотношение «ЭНА + вода» – 1 ÷ 1, которое контролируется взвешиванием в процессе приготовления. Перед измерением такой образец выдерживается в лабораторных условиях определенное время, после чего контейнер вскрывается для дальнейшей пробоподготовки.

2.4.3 Пробоподготовка для хроматографического определения ионного состава контактирующей с эмульсией водной пробы

Перед измерением производят пробоподготовку для чего осуществляют декантацию контактирующей воды с поверхности вещества, что возможно из-за большой разницы в плотности и вязкости двух жидкостей, после чего при необходимости отобранный раствор фильтруют от механических примесей. Так как в хроматографическом методе приборный

диапазон измеряемых концентраций нитрат-иона составляет 0,001 – 1,0 г/дм³, после декантации с поверхности ЭНА от исходной пробы раствора отбирается 1 см³ для разбавления.

2.4.4 Ионный высокоэффективный жидкостной хроматографический количественный анализ нитрат-иона и обработка результатов для определения водоустойчивости тестируемой эмульсии

С развитием технологии производств и уровнем оснащения промышленных лабораторий точными аналитическим приборами химического анализа воды получили применение более совершенные и безопасные методы определения концентрации нитрат-иона. Современные способы имеют повышенную чувствительность, селективность и воспроизводимость. Принципиально для определения водоустойчивости ПВВ необходимо узнать количество вещества, которое перешло в дистиллированную воду за определенное время контакта. При всех известных параметрах, которые контролируется в процессе проведения анализа, остается определить содержание (массу или концентрацию) нитрат-иона в контактной воде.

В качестве альтернативы стандартному методу, в РХТУ им. Д. И. Менделеева был разработан метод определения водоустойчивости ЭНА с применением ионной ВЭЖХ, сопряженной с возможностями кондуктометрического определения [244, 263 – 265].

Расчет водоустойчивости (W , кг/м²) можно выполнить с применением формулы (24), которая учитывает разбавление исходной пробы.

$$W = \frac{C_{NO_3^-} \cdot V \cdot M_{NO_3^-} \cdot n \cdot 10}{S_{пл.}} \quad (24)$$

где $C_{NO_3^-}$ – молярная концентрация нитрат-иона, моль/дм³;

$M_{NO_3^-}$ – молярная масса нитрат-иона, равная 62 г/моль;

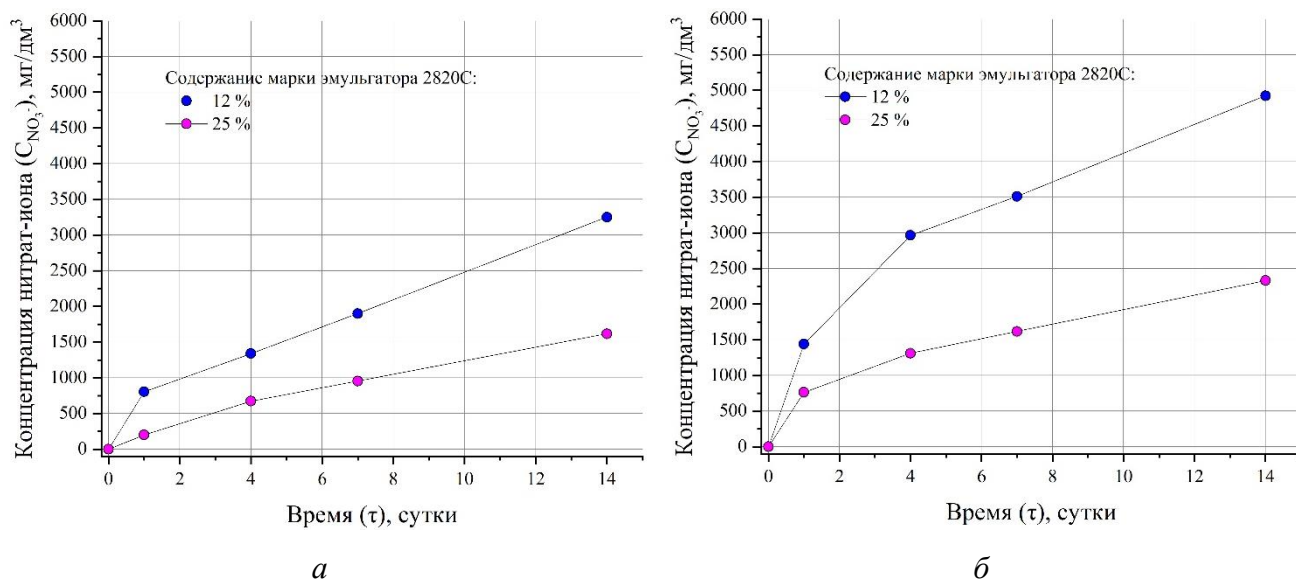
V – объем воды, контактирующий с поверхностью состава, дм³;

n – степень разбавления – $n = 1$, если пробу не разбавляли.

2.4.5 Апробация разработанного методического алгоритма

Водоустойчивость ЭНА по мере увеличения времени нахождения заряда в обводненных условиях ухудшается, что доказывается апробацией модельными испытаниями с продолжительной выдержкой. В ходе апробации установлено, что с увеличением продолжительности контакта ЭНА с водой происходит рост концентрации нитрат-иона в растворенной пробе. На рисунке 15(а) приведена зависимость $C_{NO_3^-} - f(\tau)$ в случае площади контакта равной 50 см². Зависимость носит насыщающийся характер, с явным изломом и наличием двух линейных участков. Первый участок до первых суток по всей видимости характеризуется качеством эмульгирования: в механизме насыщения преобладает растворение кристаллов аммиачной селитры, не вовлеченных в ЭНА. Второй участок 1 – 14 сутки связан с процессом насыщения нитрат-ионом из деградирующего контактного слоя. Наибольший рост

концентрации нитрат-иона происходит в течение первых суток – через 24 часа от начала опыта содержание нитратов в пробе составляет 800 мг/дм^3 . За последующие 13 суток нитратный фон в пробе по отношению к первым суткам увеличивается в 4 раза и составляет 3250 мг/дм^3 . На этом этапе контакта ЭНА с водой суточный прирост нитрат-иона в пробе составляет 190 мг/дм^3 . Во всех опытах установлено, что увеличение продолжительности контакта ЭНА с водой приводит к увеличению концентрации нитрат-иона в растворе. Из зависимостей $C_{\text{NO}_3^-} - f(\tau)$ рисунка 15 следует, что интенсивность миграции нитрат-иона зависит от величины поверхности контакта и стабильности ЭНА, определяемой содержанием эмульгатора.



Площадь контакта с водой эмульсионной поверхностью ($S_{\text{пл.}}$): а – 0,005, б – 0,03 м²

Рисунок 15 – Зависимости «Концентрация – Время» для процесса перехода нитрат-иона из образца ЭНА в контактную воду

Для матрицы с «рабочим» (12 %) и повышенным (25 %) содержанием эмульгатора в образцах «ЭНА + вода» (рисунок 16) найдены зависимости концентрации нитрат-иона от площади контакта. В обоих случаях рост концентрации пропорционален увеличению поверхности контакта и описывается линейными зависимостями с разным углом наклона.

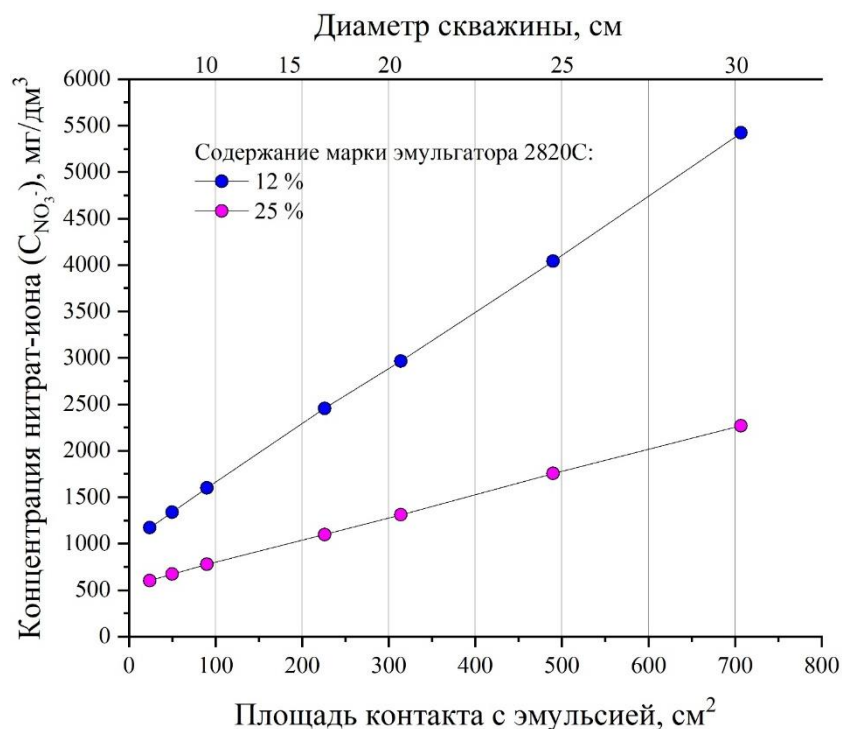


Рисунок 16 – Зависимость «Концентрация – Площадь» для процесса перехода нитрат-иона из образца ЭНА в контактную воду

Найденные зависимости позволяют отнести результаты модельного эксперимента к контакту заряда ЭНА с водой в конкретном диаметре скважины в реальных условиях. По грубым оценкам увеличение содержания эмульгатора от «рабочего» до повышенного способствует существенному снижению (в 2 ÷ 3 раза) концентрации нитрата в водных пробах, декантированных с поверхности эмульсии (рисунок 16).

Для оценки правильности полученных хроматографических результатов водоустойчивость ЭНА была параллельно определена по ГОСТ 32411-2013. Представленные в таблице 11 данные свидетельствуют об идентичности показателей водоустойчивости (W_1 и W_2), полученных хроматографическим и стандартным титриметрическим методами [266].

Таблица 11 – Зависимость водоустойчивости ЭНА от времени контакта тестируемой пробы с эмульсией

Продолжительность выдержки пробы, сутки	ВЭЖХ		Титриметрический анализ	
	Концентрация нитрат-иона в пробе, мг/дм ³	Водоустойчивость (W_1), кг/м ²	Водоустойчивость (W_2), кг/м ²	
			три параллельных измерения	среднее значение
1	2000	0,046	0,0422 0,0494 0,0446	0,046

Окончание таблицы 11 – Зависимость водоустойчивости ЭНА от времени контакта тестируемой пробы с эмульсией

Продолжительность выдержки пробы, сутки	ВЭЖХ		Титриметрический анализ	
	Концентрация нитрат-иона в пробе, мг/дм ³	Водоустойчивос ть (W_1), кг/м ²	Водоустойчивость (W_2), кг/м ²	
			три параллельных измерения	среднее значение
4	3150	0,065	—	—
14	5000	0,099	—	—

По результатам апробации для рецептуры пробоподготовки оптимальным временем контакта (выдержки) нормировано 24 часа.

Ранее разработанный в АО «ГосНИИ «Кристалл» метод оценки водоустойчивости ЭВВ по количеству водорастворимых компонентов, перешедших в воду с единицы поверхности заряда показывают, что эта величина может соответствовать процентам в диаметре применяемых скважин 250 – 300 мм в условиях полного контакта поверхности. Предельно допустимой величиной при применении ЭВВ авторами принято 5 % (или 2 кг/м²) за определенное время нахождения заряда в воде, при котором глубина проникновения воды в вещество соответствует 5 мм [33]. При этом максимальный срок контакта – 30 суток, а наиболее распространенное время от момента образования контакта (заряжения) редко превышает семь суток.

2.5 Выводы ко второй главе

Во второй главе проведен полный анализ методик количественного определения нитрат-иона в воде из действующих нормативов, которые могут быть применены для анализа водных проб, контактирующих с АС-ПВВ. Установлено, что наибольшей чувствительностью и низкой границей определения обладают фотометрические методы, особенно те, в которых используют кадмиевый редутор или реактив Грисса. Однако они чувствительны к мешающим воздействиям и требуют строгого соблюдения условий проведения анализа.

Электрохимические методы (например, вольтамперометрия и прямое потенциометрическое определение с ионоселективным электродом) обеспечивают хорошую чувствительность и воспроизводимость, но чувствительны к присутствию хлоридов и органических веществ. Ион-хроматографические методы с подавлением фоновой проводимости оказались наиболее универсальными – они охватывают широкий диапазон концентраций,

обеспечивают высокую точность (погрешность от 8 до 17 %) и стабильную воспроизводимость (повторяемость 3 – 6 %). Они устойчивы к мешающим воздействиям за счет пробоподготовки и автоматизации анализа.

С точки зрения аналитической надежности и универсальности, предпочтение следует отдать ионному ВЭЖХ методу. Однако при ограниченной приборной базе или необходимости экспресс-анализа в полевых условиях, адекватной альтернативой являются электрохимические методы.

Проведена апробация разработанного хроматографического метода определения водоустойчивости, описана пробоподготовка и оптимальные условия проведения исследования.

ГЛАВА 3 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. НАЗНАЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

3.1 Принцип сочетания компонентов при построении рецептуры высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ

В основе разработки рецептуры ЭВВ лежит баланс между физико-химическими характеристиками, определяющими достаточную стабильность дисперсионной системы, и ее взрывчатыми характеристиками. Поскольку основной эксплуатационной функцией ЭВВ является реализация потенциальной энергии взрыва, то в своей основе рецептура ЭВВ и его эмульсионной основы (ЭНА) отталкивается от взрывчатых характеристик, в первую очередь, от КБ взрывчатого состава (соотношение окислителя к горючему). При нулевом КБ во взрывчатом превращении горючее должно полностью окислиться до высших степеней окисления, высвобождая максимальную энергию. Для этого в составе ЭНА, состоящей из окислительной фазы (раствора селитры) и топливной фазы (нефтепродукта), содержание ТФ, как правило, составляет 6 – 10 %, что соответствует условиям полной конверсии горючего при детонации [267]. Отклонения в ту или иную сторону от нулевого КБ снижает полноту окислительно-восстановительных реакций и энергию взрыва, увеличивает образование токсичных продуктов взрыва (CO , NO_x).

При нулевом или слабо-отрицательном КБ взрывчатых эмульсий принцип сочетания компонентов предусматривает обеспечение развитой дисперсной структуры эмульсионных составов, которое достигается рецептурным путем за счет регулирования составов ТФ и РО, а также за счет интенсивного перемешивания-диспергирования компонентов в процессе изготовления ЭНА. При правильной рецептурной компоновке ЭНА имеет микронный размер частиц с развитой поверхностью контакта «окислитель – горючее» значительно большей, чем в простейших АС-ПВВ, что и обеспечивает высокую энергию взрыва ЭВВ. Одновременно, высокая дисперсность эмульсий обеспечивает достаточную стабильность ЭНА. Следует отметить, что в разработках рецептуры ЭНА часто рассматривают взаимосвязь между содержанием воды в эмульсионном составе (обычно находится в диапазоне 10 – 20 %) и количеством используемых для его стабилизации ПАВ (эмульгаторов). Наличие в составе воды снижает чувствительность ЭНА и обеспечивает важное преимущество водонаполненных ВВ – их высокую безопасность. С другой стороны, вода сильно влияет на энергетику, снижая теплоту взрыва и работоспособность ЭВВ, а также влияет на физико-химическую стабильность ЭНА – маловодные составы разрушаются (кристаллизуются) быстрее и требуют применения большего

количества эмульгаторов. В наиболее распространенном стандартном варианте содержание воды составляет 16 %. На основании приведенной выше информации в таблице 12 представлен типовой состав исследованных в работе образцов ЭНА, для которых определялась их водоустойчивость.

Таблица 12 – Типовой состав образцов ЭНА

	Содержание, % масс.
ТФ:	
ПАВ – эмульгатор	0,7 – 2,0
– ИМ/ДТ или их смеси	5,0 – 6,3
РО:	
– аммиачная селитра или ее смеси с натриевой селитрой	77,0
– вода	16,0

3.2 Состав окислительной (дисперсной) фазы эмульсии «Вода-в-Масле»

Основу ЭНА составляет высококонцентрированный водный раствор неорганических солей-окислителей (нитратов). Наиболее часто применяемый нитрат аммония (аммиачная селитра) используется благодаря доступности и невысокой стоимости. Для улучшения свойств также добавляются другие нитраты, например, нитрат натрия или кальция, которые снижают температуру кристаллизации раствора окислителей и позволяют применять ЭНА при пониженных температурах [268]. Концентрация солей в РО, как правило, составляет 80 – 90 %, при этом температура кристаллизации РО находится в диапазоне 60 – 80 °С.

3.3 Состав топливной фазы эмульсии «Вода-в-Масле»

Топливная фаза эмульсии представляет собой смесь нефтепродуктов с ПАВ-эмульгатором. В ЭНА применяются: ДТ, ИМ марок И-5А, И-12А, И-20А и И-40А. Выбор конкретного нефтепродукта определяется его доступностью, стоимостью и физико-химическими свойствами. Нефтепродукт должен обеспечивать вязкость эмульсии и ее подвижность (перекачиваемость) во всем температурном диапазоне применения, иметь высокую энергоемкость и химическую инертность по отношению к РО.

Для диспергирования пересыщенного раствора окислителей (нитратов) в нефтепродукте необходимы ПАВ – эмульгаторы. Эмульгатор в ЭНА снижает межфазное поверхностное натяжение, облегчает образование эмульсионной дисперсии «Вода-в-Масле». Кроме того, молекулы ПАВ-эмульгатора адсорбируются на поверхности частиц, образуя защитный межфазный слой, препятствующий коалесценции (слиянию) частиц между собой.

В зависимости от своей природы ПАВ-эмульгаторы обладают различной эффективностью. В работе для изготовления образцов ЭНА применяли эмульгаторы

полимерного типа на основе ПИБСА нескольких марок. В качестве образца сравнения для образования эмульсий использовали эмульгатор LZ2820 (производства компании Lubrizol).

В работе для исследования водоустойчивости образцов ЭНА содержание эмульгатора варьировали от 0,7 до 2,0 % (10 – 30 % в пересчете на состав ТФ, остальное – нефтепродукты).

3.4 Закономерности рецептурной компоновки исследуемых составов, потенциально водоустойчивых энергоемких эмульсий

В силу теоретических предпосылок повышения водоустойчивости высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ, рассмотренных в 1.6, и приведенных выше правилах рецептурной компоновки энергоемких эмульсий, в работе проведено исследование водоустойчивости в зависимости от:

- типа горючего компонента (нефтепродукта) и содержания ТФ в эмульсии для образцов, содержащих в составе ТФ (12 % эмульгатора и 88 % нефтепродукта) и в составе РО (17 % воды и 83 % аммиачной селитры);
- природы и содержания ПАВ-эмульгатора в эмульсии для образцов, содержащих в ТФ (5 – 85 % эмульгатора и 15 – 95 % ИМ И-40А);
- состава раствора окислителей, содержащего 83 % аммиачной селитры, или 66 % аммиачной селитры и 17 % нитрата натрия при использовании би-компонентного раствора.

3.5 Выводы к третьей главе

В третьей главе представлены объекты исследования и определены принципы сочетания компонентов и их роль при построении рецептуры высокоэнергетических эмульсий. Сформулированы основы построения рецептуры эмульсионной основы ЭВВ. Определены требования к свойствам компонентов и их функциональность в составе энергоемкой эмульсии. Представлены рецептуры образцов ЭНА, для исследования, направленного на повышение их водоустойчивости.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ СВОЙСТВ, ОТВЕЧАЮЩИХ ЗА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Ниже представлены результаты экспериментального исследования водоустойчивости образцов ЭНА, полученных с использованием различных по вязкости нефтепродуктов в составе ТФ, в том числе для поиска возможной взаимосвязи между водоустойчивостью ЭВВ и вязкостью его эмульсионной основы.

4.1 Исследование влияния вязкости нефтепродукта и содержания топливной фазы в эмульсионном составе

Экспериментально установлена прямая зависимость вязкости ЭНА от вязкости нефтепродукта, используемого в составе ТФ. В ряду от низковязкого ДТ к ИМ с низкой, средней и высокой вязкостью марок И-12А, И-20А, И-40А, соответственно, вязкость ЭНА увеличивается. Особенно сильно зависимость проявляется для ЭНА на основе ИМ с переходом их температуры в зону ниже 20 °С (рисунок 17).

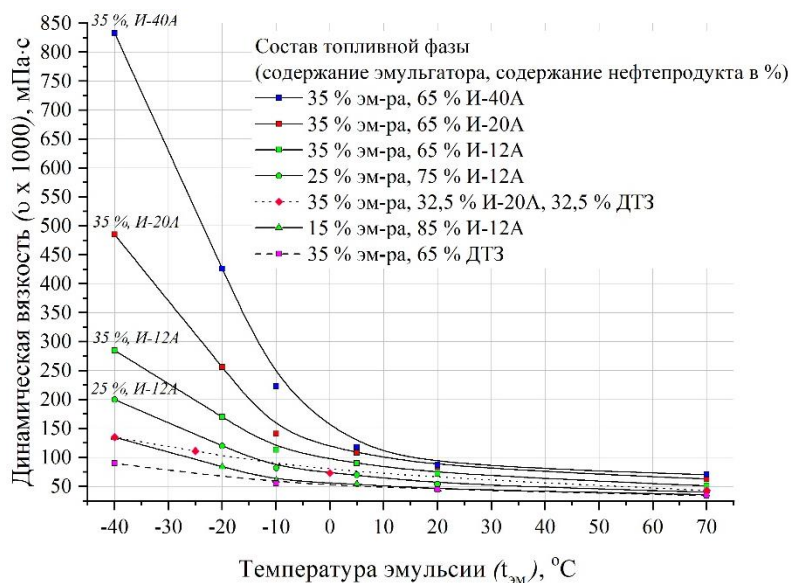


Рисунок 17 – Динамическая вязкость ЭНА на основе нефтепродуктов с различной вязкостью

На границе зоны (при температуре 20 °С) наблюдается почти линейная корреляция между вязкостью ЭНА и вязкостью нефтепродукта ТФ (рисунок 18).

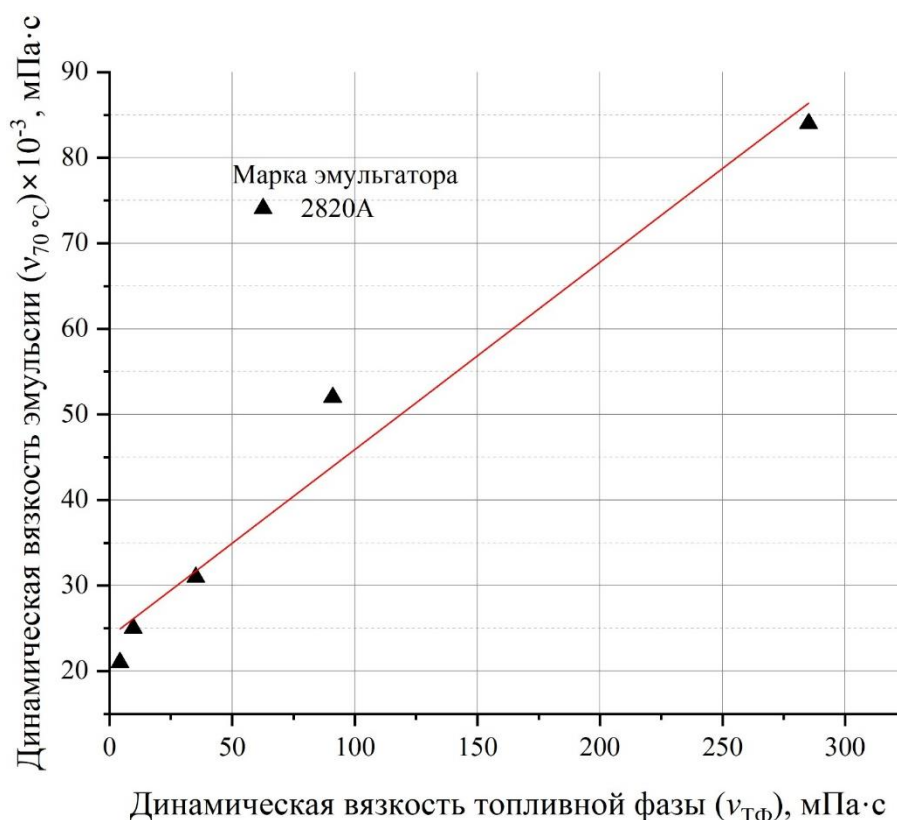


Рисунок 18 – Зависимость динамической вязкости ЭНА от динамической вязкости ТФ при 20 °С

Экспериментально установлено, что вязкость ТФ определяет продолжительность нахождения ЭНА в стабильном состоянии без признаков кристаллизации. При увеличении вязкости непрерывной среды растет сопротивление системы процессу коалесценции эмульсионных частиц подтверждает выводы исследования [216] о создании энергетических барьеров, препятствующих сближению частиц и разрыву непрерывной фазы (таблица 13).

4.2 Зависимость водоустойчивости эмульсии нитрата аммония от вязкости нефтепродукта и содержания топливной фазы в эмульсионном составе

Экспериментально установлено, что за 24 часа испытания с увеличением вязкости нефтепродукта в ТФ для ЭНА численные значения показателя «Водоустойчивость, кг/м²» снижаются, то есть стремятся к своему минимальному «наилучшему» значению. По всей видимости, обнаружение тенденции к изменению у показателя «Водоустойчивость» возможно именно при такой продолжительности контакта ЭНА с водой. С увеличением времени экспозиции различие пропадает (таблица 13).

Таблица 13 – Водоустойчивость и стабильность ЭНА в зависимости от нефтепродукта в составе ТФ и времени контакта

Нефтепродукт ТФ	Кинематическая вязкость (40 °C), мм ² /с	Водоустойчивость (<i>W</i>), кг/м ²			Стабильность, сутки
		24 часа	168 часов	336 часов	
ДТ	1,0 – 3,5	0,016	0,027	0,040	30
И-5А	6,0 – 8,0	0,027	0,037	0,048	21
И-12А	13,0 – 17,0	0,001	0,017	0,036	65
И-20А	29,0 – 35,0	0,011	0,025	0,042	155
И-40А	61,0 – 75,0	0,012	0,240	0,488	135

Установленные зависимости водоустойчивости (*W*) от содержания топливной фазы в ЭНА приведены на рисунках 19, 20. Все кривые независимо от вида нефтепродукта имеют минимум при содержании топливной фазы – 7,0 масс. %. По-видимому, это содержание ТФ является оптимальным содержанием непрерывной фазы в ЭНА и соответствует условиям достижения критической концентрации мицеллообразования (далее – ККМ) для используемого эмульгатора (данные получены при использовании в экспериментах эмульгатора марки 2820А). Абсолютные значения водоустойчивости на кривых в точке минимума составляют 0,01 – 0,02 кг/м².

Отмечается, что в области содержания ТФ менее 7 масс. % для вязкого масла И-40А и, наоборот, низковязкого ДТ наблюдается скачкообразное ухудшение водоустойчивости (рисунок 19). Для всех остальных исследуемых нефтепродуктов, значение вязкости которых находится между И-40А и ДТ, разница между значением водоустойчивости в области пониженного содержания ТФ по сравнению с содержанием равным 7 % масс. отличается не более, чем в два раза (рисунок 20).

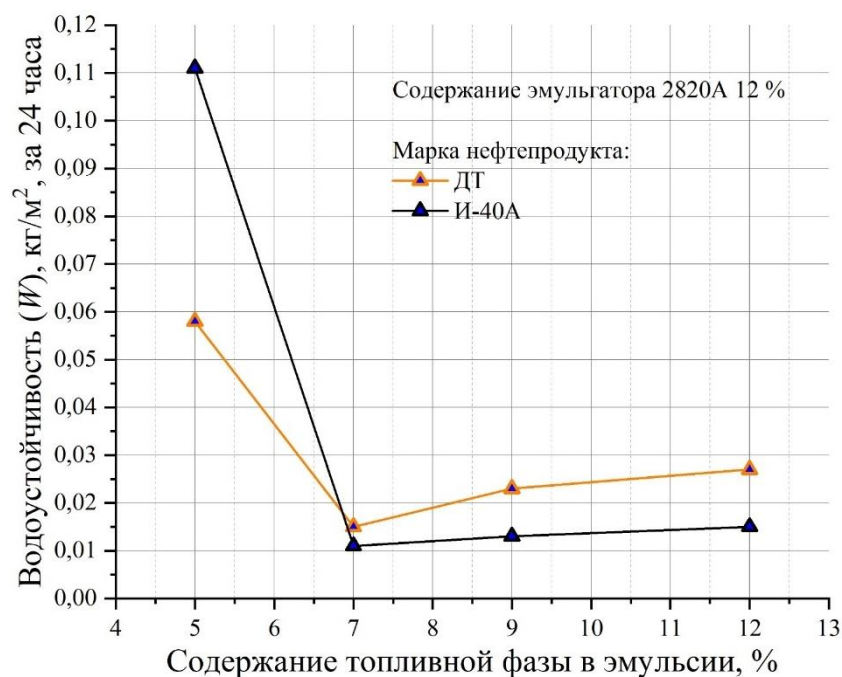


Рисунок 19 – Зависимость водоустойчивости ЭНА от содержания ТФ

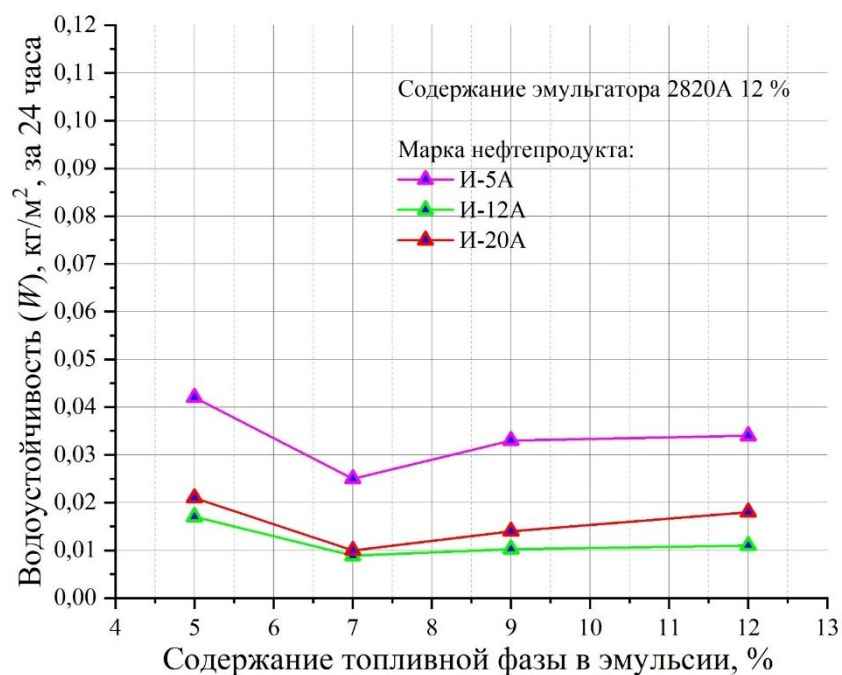


Рисунок 20 – Зависимость водоустойчивости ЭНА от содержания ТФ

4.3 Влияние содержания эмульгатора на водоустойчивость и некоторые физико-химические свойства высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ

Установлено, что в значительной степени водоустойчивостью ЭНА можно управлять за счет количества и типа, входящего в ее состав эмульгатор.

В технологии производства ЭНА нашли применение эмульгаторы, представляющие ПАВ-эмульгаторы различных химических групп:

- анионные – распространены в виде солей жирных кислот (алкильные карбоксилаты, сульфонаты, сульфаты и другие);
- катионные – различные амидные и аммониевые соли, этоксилированные жирные амины;
- амфотерные – ПАВ, содержащие одновременно анионные и катионные группы, и ведущий принцип поведения которых зависит от кислотности среды (аминокислоты, имидазолины, бетаины);
- неионогенные низкомолекулярные – эфиры многоатомных спиртов (например, МОС)
- неионогенные высокомолекулярные – полимерные ПАВ в виде производных ПИБСА.

Из всех групп наиболее выгодными в целях обеспечения водоустойчивости оказались неионогенные полимерные ПАВ на основе ПИБСА благодаря доказанной эффективности такого рода эмульгаторов в технологии изготовления взрывчатых эмульсий. Решаемая в работе задача в поиске рецептур ЭНА с повышенной водоустойчивостью, уровень которой определен как $0,01 \text{ кг/м}^2$ и ниже, показала, что это возможно при содержании эмульгатора в ТФ типа ПИБСА 18 % и выше (таблица 14).

Таблица 14 – Водоустойчивость ЭНА в зависимости от содержания эмульгатора в составе ТФ с маслом И-40А и времени контакта

Образцы ЭНА (с маслом И-40А)	Содержание эмульгатора (типа ПИБСА) в ТФ, %	Водоустойчивость (W), кг/м^2		
		1 сутки	4 сутки	14 сутки
состав-1	12,5	0,017	0,126	0,488
состав-2	15	0,013	0,087	0,331
состав-3	17,5	0,011	0,050	0,181
состав-4	20	0,009	0,034	0,119
состав-5	25	0,008	0,017	0,048

Высокий качественный уровень современных ПАВ на основе ПИБСА позволяет получать физико-химически стабильные ЭНА даже в случае, если в ТФ таких эмульсий входят низковязкие нефтепродукты: масла марок И-12А, И-5А или ДТ. В работе было установлено, что в случае использования низковязкого масла И-12А при достаточном содержании эмульгатора (30 %), можно получить водоустойчивые ЭНА со значением показателя на уровне $0,01 \text{ кг/м}^2$, как в случае использовании вязкой марки масла И-40А (таблица 15).

Таблица 15 – Водоустойчивость ЭНА в зависимости от содержания эмульгатора в составе ТФ с маслом И-12А и времени контакта

Образцы ЭНА (с маслом И-12А)	Содержание эмульгатора (типа ПИБСА) в ТФ, %	Водоустойчивость (W), кг/м ²		
		1 сутки	4 сутки	14 сутки
состав-6	15	0,072	0,107	0,411
состав-7	25	0,035	0,057	0,085
состав-8	35	0,003	0,007	0,011

4.4 Определение водоустойчивости модельных смесей эмульсии нитрата аммония с гранулированной аммиачной селитрой

С целью расширения взглядов на понятие «Водоустойчивость» была проведена оценка этого показателя для смесевых ЭВВ, как подвида ЭВВ, в которые для удешевления вводят АСДТ. Тестирование смесей проводили на модельных смесях ЭНА с гранулированным компонентом при содержании АСДТ 25 и 50 %. Содержание эмульгатора в ТФ ЭНА при этом составляло 12,5 %. Замеры концентрации нитрат-иона в контактирующей воде проводили хроматографически аналогично тестам с ЭНА. Оценка водоустойчивости смесей «смесевое ЭВВ + вода» была сделана на первые и четвертые сутки.

Приведенные на диаграмме (рисунок 21) результаты обнаруживают, что присутствие АСДТ в смеси с эмульсией значительно усиливает выделение нитрат-иона в водную пробу. Значения водоустойчивости составляют: в первые сутки выдержки – 0,28 и 0,38 кг/м², четвертые сутки – 0,35 и 0,49 кг/м² (соответственно для составов 75/25 и 50/50). Сравнение этих данных с водоустойчивостью ЭНА (~ 0,024 кг/м²) показывает, что количественные потери аммиачной селитры у смесей с гранулированной селитрой в 12 ÷ 14 раз выше, чем у чистой эмульсии, и усиливаются с увеличением доли АСДТ. Из чего можно заключить, что АСДТ в условиях обводненных скважин представляет собой активный источник нитрат-иона.

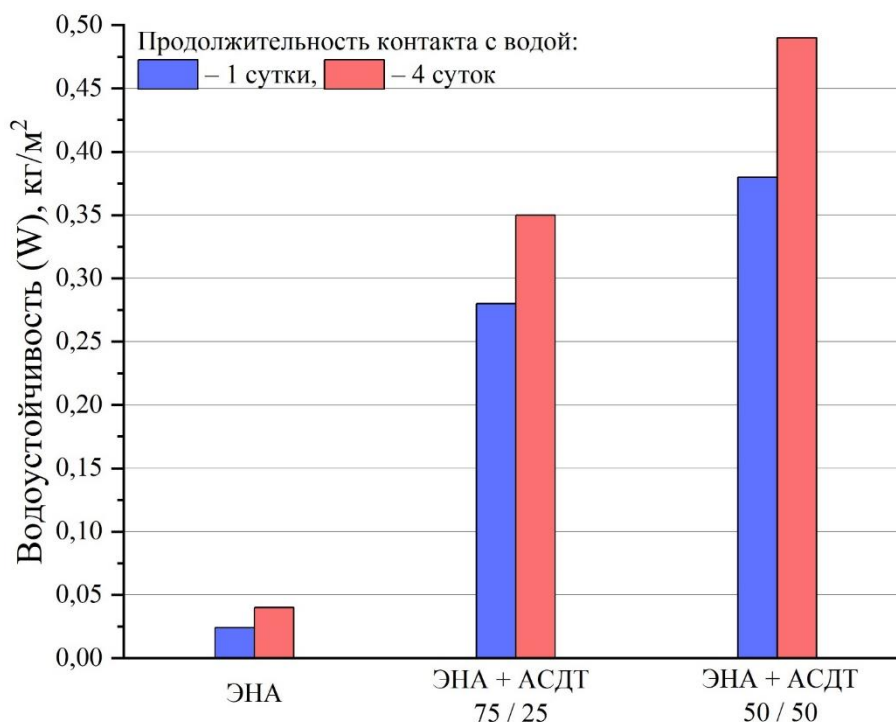


Рисунок 21 – Сравнение водоустойчивости эмульсии и смесового состава, содержащего 25 и 50 % АСДТ

4.5 Влияние состава окислительной фазы на процесс образования и стабильность высокоэнергетических эмульсий нитрата аммония

Влияние состава РО на водоустойчивость носит слабый характер и проявляется в основном через связь рецептурной компоновки окислителя с общей физико-химической стабильностью ЭНА.

Продолжительность нахождения ЭНА в стабильном состоянии (без признаков кристаллизации), приготовленной на основе бикомпонентного раствора окислителя (с заменой части нитрата аммония на нитрат натрия), увеличивается в 1,2 раза.

4.6 Выводы к четвертой главе

Рассмотрев эту главу, можно прийти к выводам:

- водоустойчивость в сочетании с другими факторами может являться критерием оценки физико-химической стабильности ЭНА.
- повышение водоустойчивости эмульсионных составов достигается за счет применения эмульгаторов, обеспечивающих физико-химическую стабилизацию дисперсных систем типа «Вода-в-Масле». Эффективность стабилизации зависит от природы используемых ПАВ.
- комбинирование высоко- и низкомолекулярных ПАВ позволяет добиться синергетического эффекта, значительно повышая стабильность ЭНА.
- высокомолекулярные ПАВ обеспечивают лучшую стабильность и продолжительность нахождения в стабильном состоянии (без признаков кристаллизации) ЭНА.

– влияние содержания эмульгатора выражается в виде оптимального диапазона (обычно 25 – 35 %), при котором достигаются максимальные значения водоустойчивости и стабильности. За рамками этого диапазона наблюдается ухудшение характеристик за счет превышения ККМ.

– свойства дисперсионной среды (нефтепродукта) существенно влияют на характеристики ЭНА, их подбор является эмпирической задачей.

– природа дисперсной фазы (окислителя) несущественно влияет на продолжительность нахождения ЭНА в стабильном состоянии (без признаков кристаллизации).

Тем самым подбор оптимального рецептурного состава является основным способом достижения наилучших физико-химических характеристик эмульсионных промышленных взрывчатых веществ.

ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

5.1 О применимости данных по измерению водоустойчивости для поиска оптимального рецептурного состава топливной фазы высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ

Водоустойчивость высокоэнергетических эмульсий является одним из обязательных показателей, отражающих способность состава сохранять работоспособность при контакте с водой и минимизировать вымывание водорастворимых компонентов во внешнюю среду. Высокая водоустойчивость обеспечивается правильным подбором рецептуры, в первую очередь состава ТФ, от которых зависит стабильность ЭНА. Экспериментальные данные, полученные в данной работе, позволяют сформулировать рекомендации для оптимизации рецептурного состава ТФ для обеспечения водоустойчивости ЭНА.

Представленная во второй главе разработка нового алгоритма определения водоустойчивости ЭНА с использованием ионной ВЭЖХ позволяет точно измерять концентрацию нитрат-иона, переходящего из ЭНА в контактную воду. Преимущество выбранного хроматографического детектирования нитрат-иона подтверждено экспериментально: чувствительность и воспроизводимость которого выше, чем у стандартных титриметрических методов, при одновременно большей безопасности для работы персонала лаборатории без использования вредных реактивов. Применение высокочувствительной ионной ВЭЖХ позволило детально отследить динамику вымывания нитрат-иона даже при варьировании состава, содержания ТФ и эмульгатора, и может быть эффективно использовано для определения водоустойчивости и подбора оптимальной рецептуры ЭНА.

5.2 Критерии повышенной водоустойчивости высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ

Ввиду отсутствия в принятых методиках количественных критериев для оценки водоустойчивости ЭВВ и на основании анализа результатов совокупности численных значений водоустойчивости, полученных в рамках этого исследования, обнаружено, что в случае «чистых» эмульсий большинство из значений показателя располагаются ниже $0,1 \text{ кг/м}^2$. Таким образом, можно предположить, что это значение интервал может являться границей, характеризующей ЭНА как водоустойчивые. Тогда, расположенные выше $0,1 \text{ кг/м}^2$ значения показателя следует относить к эмульсионным составам с низкой водоустойчивостью, примером таких в этой работе являются модельные смеси ЭНА с гранулированной селитрой (смесевые ЭВВ, содержащие

АСДТ-компонент). Таким образом, значение показателя равное $0,1 \text{ кг/м}^2$ действительно можно установить, как граничное для разделения ЭНА (ЭВВ) на водоустойчивые и водонеустойчивые при условии продолжительности испытания равной 24 часам.

Приняв такой взгляд на шкалу водоустойчивости, предлагается случаи водоустойчивости, численные значения которой находятся ниже $0,05 \text{ кг/м}^2$ относить к ЭНА (ЭВВ) с повышенной водоустойчивостью (рисунок 22).

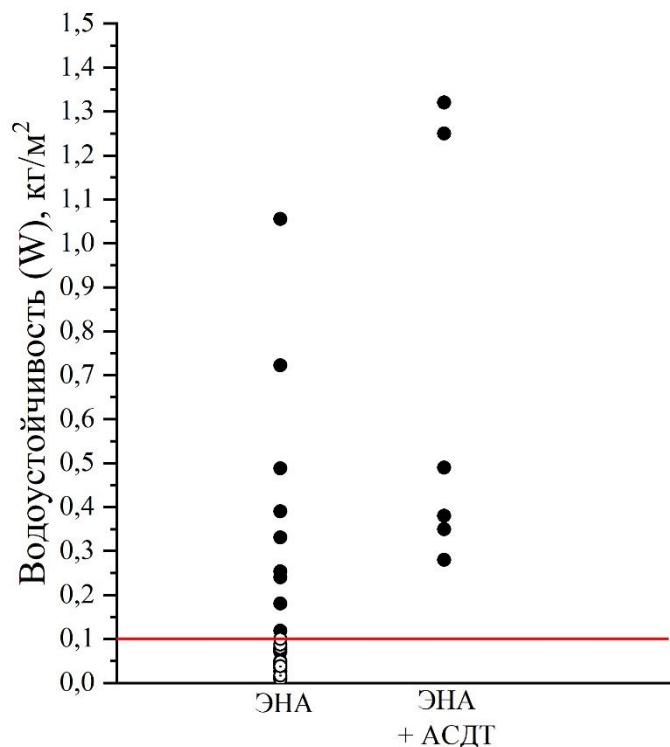


Рисунок 22 – Современное представление о граничном значении показателя «водоустойчивость», определяющего водоустойчивое / водонеустойчивое ЭНА (ЭВВ)

На рисунке 23 дано суммарное представление о влиянии содержания эмульгатора в ТФ на водоустойчивость ЭНА. Представленные на графике зависимости водоустойчивости от содержания эмульгатора в ТФ имеют характерный вид экстремальной кривой с минимумом. Видно, что существует нижняя граница эффективности стабилизирующего действия эмульгатора которой отвечают 5 – 8 % его содержания в ТФ; сверху зона эффективности эмульгатора заканчивается при 20 – 30 % (иногда при 50 % для некоторых ПАВ). В данном случае применения эмульгатора марки LZ2820 показано, что ЭНА становится водоустойчивой при введении в эмульсионный состав 18 % этого полимерного эмульгатора, а в зоне наилучшей водоустойчивости содержание эмульгатора составляет 25 – 35 %. По-видимому, положение минимума по оси абсцисс на приведенном графике может соответствовать условиям достижения ККМ для примененной этой марки эмульгатора (LZ2820).

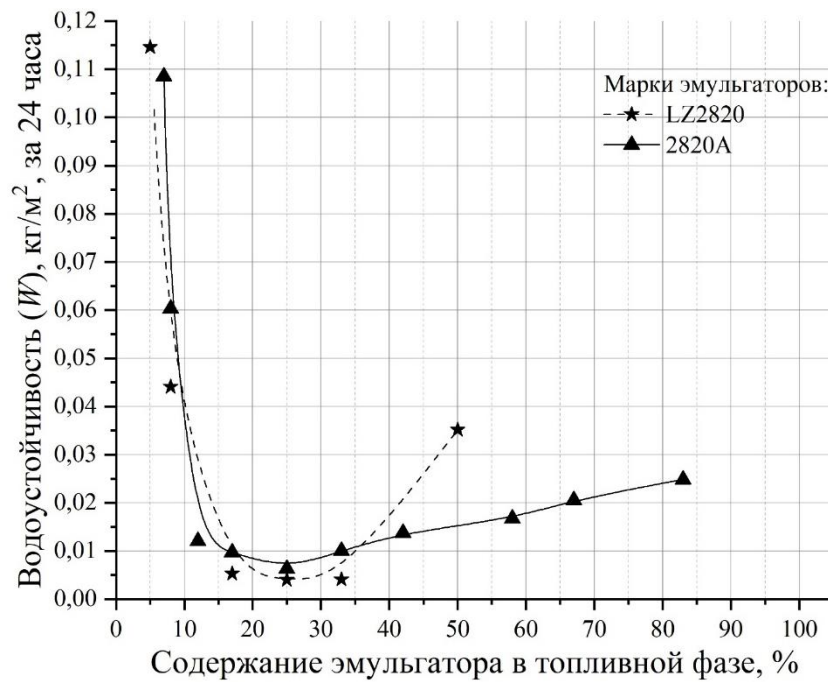


Рисунок 23 – Зависимость водоустойчивости ЭНА от содержания эмульгатора в ТФ

Следует обратить внимание на то, что в рассматриваемом примере содержание эмульгатора (25 – 35 %), обеспечивающего наилучшую водоустойчивость ЭНА, совпадает с содержанием, обеспечивающим вязкость ЭНА равной (80 – 100) 000 мПа·с, что показано на следующем рисунке 24. С практической точки зрения важно, такая вязкость характеризует ЭНА как достаточно текучие, подвижные, способные перекачиванию без потери стабильности. Хорошо известно, что при неограниченном повышении динамической вязкости ЭНА из-за потери текучести разрушаются при перекачивании.

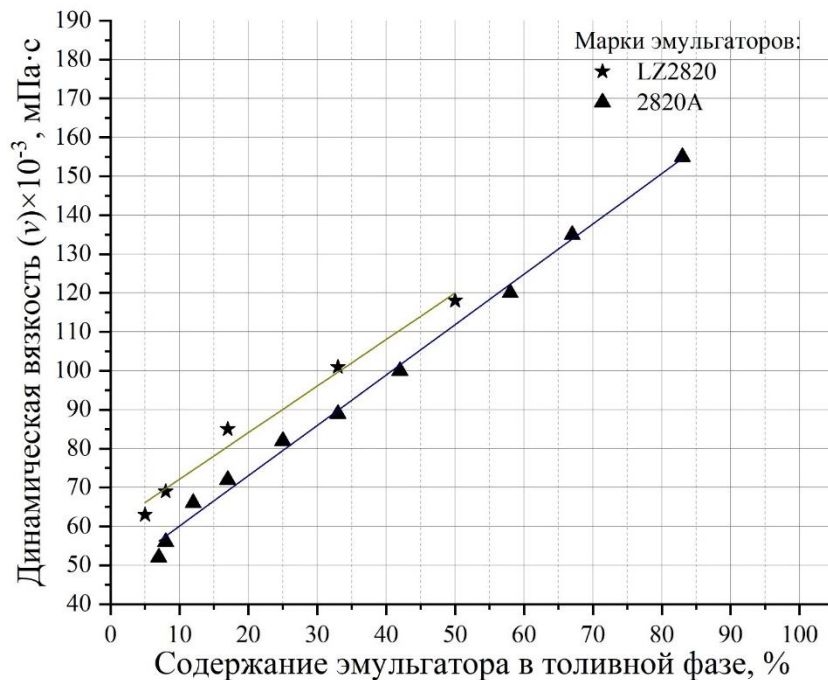


Рисунок 24 – Зависимость динамической вязкости ЭНА от содержания эмульгатора в ТФ

Определение продолжительности стабильного состояния ЭНА без признаков кристаллизации, зависящее от содержания эмульгатора, для марок LZ2820, 2820A, 2820B и 2820C представлено в таблице 16 и обнаруживает совпадение наилучшей стабильности ЭНА с наилучшей водоустойчивостью при одном и том же содержании эмульгатора в ТФ (25 – 35 %).

Таблица 16 – Зависимость продолжительности стабильного состояния ЭНА без признаков кристаллизации от содержания эмульгатора в составе ТФ

Марка эмульгатора	Время хранения для содержания эмульгатора в топливной фазе, сутки				
	7 %	12 %	30 %	45 %	65 %
2820A	45	135	250	180	145
2820C	65	200	340	300	270
2820B	110	360	720	550	415
LZ2820	85	280	600	540	405

5.3 Технологические приемы производства высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ

Результаты исследований демонстрируют, что рецептурные инструменты именно через состав ТФ регулируют водоустойчивость ЭНА. К важнейшим настройкам водоустойчивости относятся свойства и тип нефтепродукта, его вязкость, содержание и природа эмульгатора, а также содержание ТФ в составе ЭНА.

Эмульгатор – критически важный компонент рецептуры, от которого зависит размер частиц и стабильность образующейся эмульсии. Концентрация эмульгатора должна быть достаточной для стабилизации всей поверхности частиц дисперсной фазы. Оптимальным подходом является комбинация эмульгаторов разной природы: малые по размеру молекулы обеспечивают создание первоначальной мелкодисперсной структуры, а полимерные компоненты удерживают эту структуру во времени, предотвращая коалесценцию и кристаллизацию. Именно такой комплексный подход реализован в эмульгаторах серии 2820 на основе ПИБСА-полимеров, использованных в проведенных исследованиях.

В технологических целях определение показателя водоустойчивости можно рекомендовать для обоснования параметров и режимов производства эмульсионной основы ЭВВ.

Согласно экспериментальным данным (рисунок 25), продолжительность и интенсивность диспергирования компонентов существенно влияют на качество получаемой эмульсии. Например, установлено, что водоустойчивость синхронно с дисперсностью эмульсии стремится к своему наилучшему (минимальному) значению. Таким образом, измеряя водоустойчивость,

возможно подобрать настройки технологического оборудования (например, миксера-диспергатора), в частности подобрать время диспергирования для получения эмульсионной основы ЭВВ с заданной дисперсностью. Образование ЭНА имеет свой оптимальный технологический режим работы диспергирующего устройства.

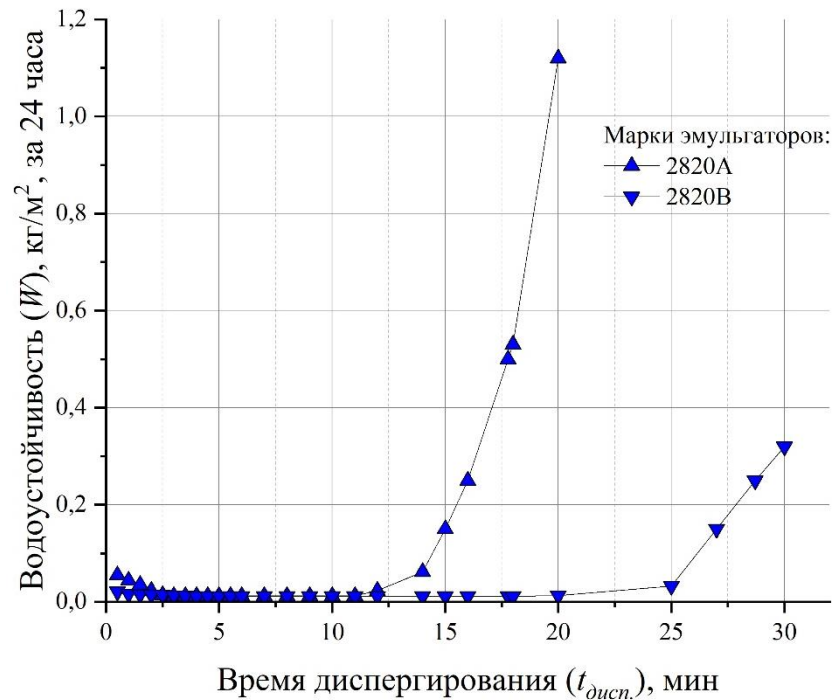


Рисунок 25 – Зависимость водоустойчивости эмульсии от времени диспергирования

При образовании ЭНА происходят два противоположных процесса – диспергирование и коалесценция. В начале преобладает процесс диспергирования. С увеличением количества отдельных частиц увеличивается частота соударений между ними и скорость коалесценции растет. По истечении некоторого времени диспергирования наступает равновесие. После чего, в случае очень продолжительного измельчения внутренней фазы, дисперсность эмульсии нарушается. Водоустойчивость также является функцией размера частиц дисперсной фазы.

На рисунке 26 приведена зависимость величины (\bar{V}/\bar{S}) , пропорциональной среднему размеру частиц, от времени диспергирования системы, приготовленной на основе эмульгатора 2820А. По форме эта кривая подобна зависимости $(W(t_{\text{дисп.}}))$ на рисунке 25. Отсюда можно сделать вывод, что дисперсность ЭНА определяет водоустойчивость ЭВВ.

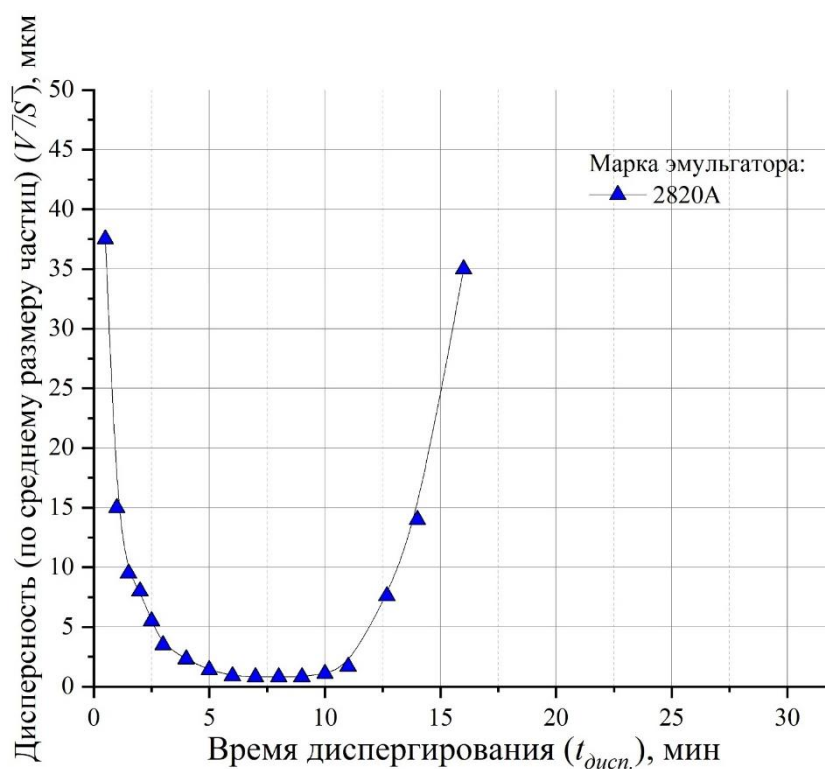


Рисунок 26 – Зависимость дисперсности эмульсии от времени диспергирования

Дополнительной иллюстрацией процессов, связанных с водоустойчивостью ЭНА, является микрофотоанализ эмульсионного слоя вещества до и после контакта с водой (рисунок 27, 28). Переход солей-окислителей в воду осуществляется за счет диффузии и осмотического давления, в процессе которого отмечается постепенное увеличение объема эмульсии (встречающийся в литературе термин «набухание» [33, 248]) и образование зон с низкой концентрацией частиц.

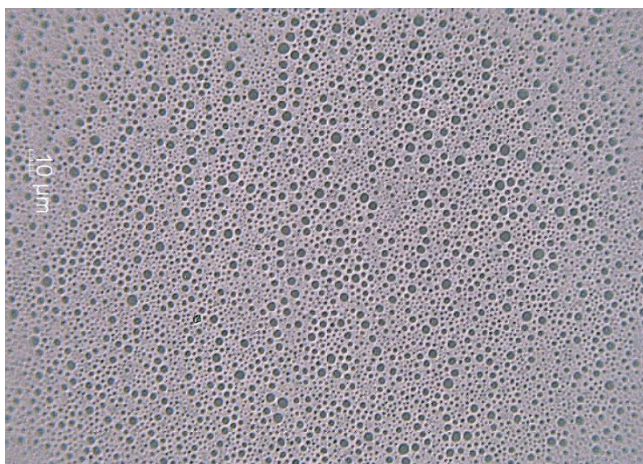


Рисунок 27 – Микропрепарат эмульсии до контакта с водой (увеличение $\times 400$)

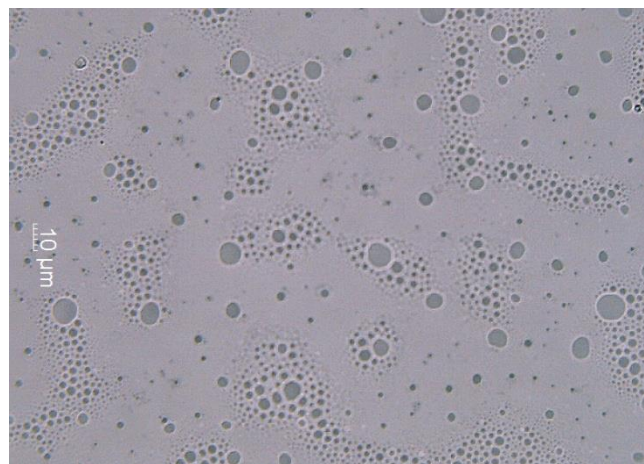


Рисунок 28 – Микропрепарат эмульсии после контакта с водой (увеличение $\times 400$)

Так же, при длительном хранении ЭНА происходят структурные изменения, вызывающие рост кристаллов аммиачной селитры (рисунок 29).

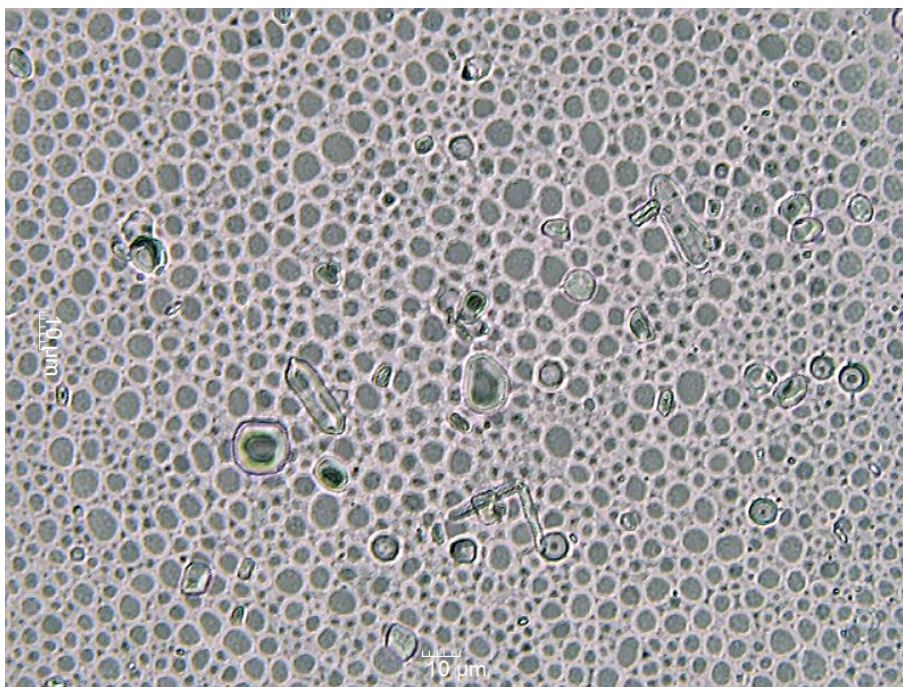


Рисунок 29 – Эмульсионный слой, подверженный кристаллизации (увеличение x400)

Поскольку промышленные миксеры-диспергаторы чаще всего представляют собой устройства с камерой малого объема, то на интенсивность обработки будут влиять факторы: производительность, скорость вращения диспергирующего устройства, противодействие. Подбор эффективного режима диспергирования, например, по косвенному показателю дисперсности – динамической вязкости совместно с анализом на водостойчивость позволит оптимизировать процесс получения ЭНА – основы высокоэнергетических ЭВВ с улучшенными характеристиками. Описанные технологические приемы обеспечивают необходимую однородность и стабильность ЭНА при одновременном сохранении ее высоких энергетических характеристик.

5.4 Инженерно-организационные мероприятия, связанные с обеспечением контроля загрязненности от применения высокоэнергетических эмульсионных промышленных взрывчатых веществ

С позиции водостойчивости применение «чистых» ЭВВ обеспечивает минимальную потерю массы заряда в сравнении со смесевыми ЭВВ и тем более с простейшими АС-ПВВ (рисунок 30).

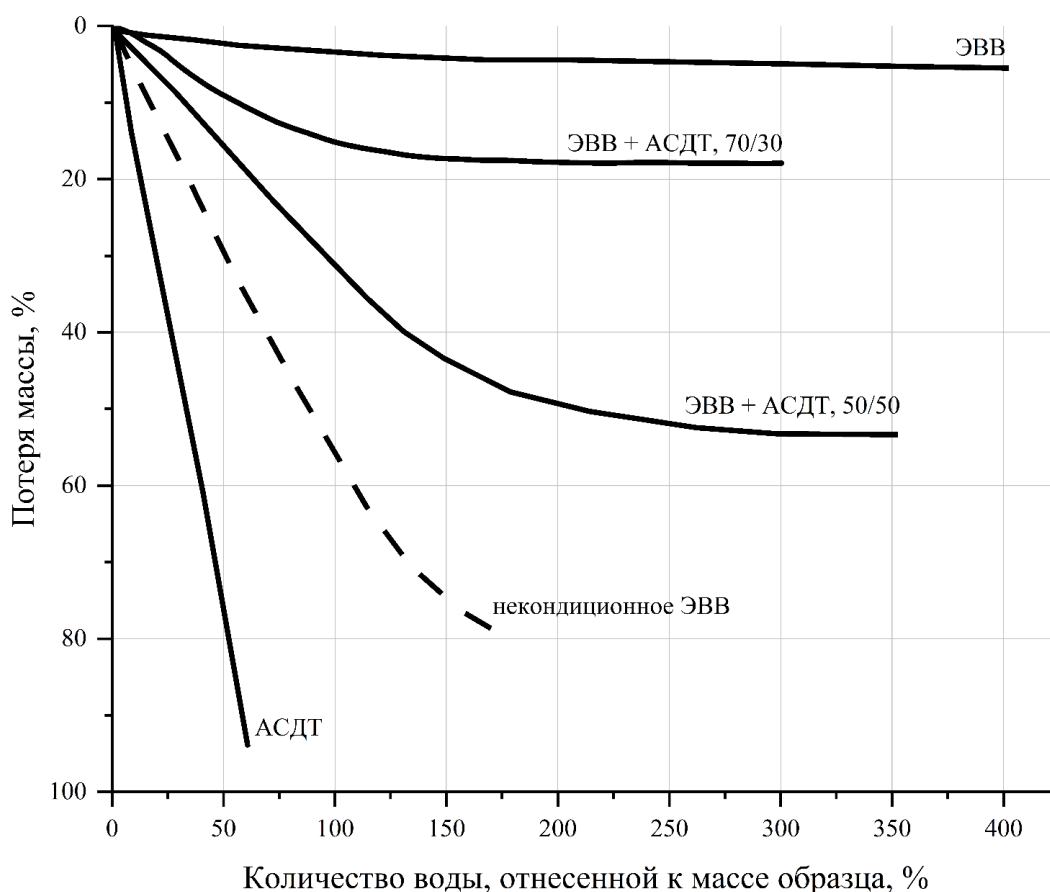


Рисунок 30 – Устойчивость к воде (по потере массы) различных АС-ПВВ [171, 14]

Именно поэтому одним из практических решений можно назвать применение ЭВВ или смесевых АС-ПВВ с содержанием эмульсионного компонента не менее 70 % в обводненных условиях.

Полученные в работе данные и выявленные закономерности можно использовать при разработке новых стандартов и технических условий на ЭВВ с повышенной водоустойчивостью. В частности, найденные оптимумы по составу топлива и эмульгатора могут быть основой предлагаемых рецептур, а описанный аналитический подход с использованием ВЭЖХ-метода для определения нитратов целесообразно внедрить в практику лабораторных испытаний и экологического мониторинга при промышленном производстве и применении ЭВВ. Таким образом, измеренные количественные показатели водоустойчивости напрямую трансформируются в практические рекомендации по составу ТФ, позволяющие создавать высокоэнергетические ЭВВ, одновременно обладающие длительной стабильностью в обводненных условиях и отвечающие технологическим требованиям.

5.5 Выводы к пятой главе

Проведенные в пятой главе прикладные исследования подтвердили, что водоустойчивость ЭВВ может быть существенно повышена за счет оптимизации рецептурного состава, в частности – выбора компонентов ТФ и применения современных технологических

приемов получения ЭНА. Ключевую роль в этом процессе играют эмульгаторы, от типа и содержания которых напрямую зависит стабильность ЭНА в отношении вымывания нитратов. Подбор эффективных комбинаций ПАВ-эмульгаторов позволил достичь значительного снижения концентрации нитрат-иона в водных пробах, контактировавших с образцами ЭНА.

Особое внимание было уделено разработке рецептуры ЭНА (ЭВВ) с повышенной водоустойчивостью. Такая рецептура продемонстрировала высокую стабильность заряда при контакте с водой, что важно для ведения БВР в условиях обводненных массивов. Кроме того, были уточнены и экспериментально обоснованы технологические параметры, оказывающие влияние на эффективность процесса диспергирования при получении ЭНА.

Обсуждаются инженерно-организационные мероприятия, направленные на снижение загрязнения окружающей среды в местах применения ЭВВ, включая внедрение постоянного мониторинга соединений азота и корректировку рецептур в зависимости от конкретных гидрогеологических условий. В совокупности предложенные решения позволяют минимизировать потери заряда, повысить экологическую безопасность ЭНА (ЭВВ), что подчеркивает их высокую практическую значимость.

Таким образом, можно добиться водоустойчивости безоболочных ЭВВ, при которой продолжительный контакт с водой будет обнаруживать низкое содержание нитрат-иона, сравнимое с фоновым в природных водоемах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование является завершенным в определении факторов, влияющих на обеспечение экологической и промышленной безопасности при ведении БВР в условиях обводненного заряжания. Работа направлена на повышение водоустойчивости высокоэнергетических ЭВВ и минимизации вымывания из них водорастворимых компонентов, главным образом нитрат-ионов, способных загрязнять подземные и поверхностные воды в зоне функционирования горнодобывающих предприятий. В рамках исследования впервые выполнен анализ влияния рецептурных факторов (тип и содержание эмульгатора, свойств дисперсионной и дисперсной среды) на устойчивость ЭВВ к воздействию воды. Показано, что стандартный критерий водоустойчивости (четырёхчасовой контакт ЭНА с водой) не отражает действительной картины, поскольку за первые часы в воду переходят преимущественно кристаллы аммиачной селитры с поверхности заряда, которые не были вовлечены в процесс эмульгирования. Поэтому для адекватной оценки водоустойчивости необходимо учитывать поведение эмульсии при более длительном контакте с водой (в течение 24-часового испытания), а также следить за качеством эмульгирования.

Изучены зависимости водоустойчивости ЭНА от: времени и площади контакта с водой, вида горючего компонента ТФ и ее содержания в составе эмульсии, содержания эмульгатора в ТФ, времени диспергирования в процессе получения высокоэнергетической эмульсии, – на основании чего сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что возможно управление водоустойчивостью посредством рецептуры и количества ТФ, входящей в состав эмульсии. Установлено, что показатель водоустойчивости ЭНА стремится к минимальному (наилучшему) значению при содержании ТФ 7,0 % масс. и содержании эмульгатора в ТФ 25 %. Контроль показателя водоустойчивости ЭНА, как основы ЭВВ, может быть инструментом для оптимизации его рецептуры.

В ходе работы обоснованы пути повышения стабильности и водоустойчивости ЭВВ за счет оптимизации состава. Экспериментально подтверждено, что подбор рецептуры способен существенно (на порядки) снизить уровень вымывания растворимых веществ. Например, увеличение доли эмульгатора до оптимального заметно уменьшает миграцию нитрат-иона в воду благодаря формированию более стойкой эмульсионной структуры. Примененные ПАВ разной природы дали синергетический эффект, так ЭНА сохраняют однородность и длительную стабильность даже при очень длительном хранении и контакте с водой. В результате показано, что возможна разработка составов ЭВВ, способных сохранять работоспособность в обводненных скважинах более продолжительное время без потери взрывчатых свойств и с минимальным

вымыванием нитрат-иона. Это является существенным шагом в повышении экологической безопасности горнодобывающих предприятий с сложными гидрогеологическими условиями, где уже применяются или только собираются начать применять ЭВВ.

2. Показано, что существует зависимость между временем диспергирования в процессе образовании эмульсии и ее водоустойчивостью. Одновременно, установлена взаимосвязь между водоустойчивостью и дисперсностью эмульсии, что можно использовать в целях оптимизации технологических режимов производства ЭНА.

3. Дано современное представление о шкале водоустойчивости, в рамках которого граничное значение показателя водоустойчивость, полученное в результате 24-часового испытания, не должно превышать $0,1 \text{ кг/м}^2$ для водоустойчивых ЭНА. Зона значений показателя $0,01 - 0,02 \text{ кг/м}^2$ характеризует ЭНА и ЭВВ, как вещество с повышенной водоустойчивостью.

Кроме совершенствования составов предложен новый подход к оценке водоустойчивости. В работе предложен современный метод анализа – ионная ВЭЖХ, – которая позволяет точно измерять концентрацию нитрат-иона. Использование этого метода в лабораторных условиях показало его превосходство перед стандартным по чувствительности, безопасности и трудоемкости. Полученные данные могут служить основой для разработки новых стандартов оценки водоустойчивости и нормативов по допустимому уровню вымывания компонентов в воду.

На основе результатов исследования сформулированы основные технические и организационные мероприятия для организаций, занимающихся производством ПВВ. Важно строго соблюдать технологию зарядания: исключать проливы и уходы эмульсии, по возможности обеспечивать диаметры заряда заведомо (в два – три раза) больше критических. Следует минимизировать интервал времени между заряданием и взрывом, особенно в присутствии значительного водопритока. Применение ЭВВ без добавления АСДТ, которые резко теряют эффективность в воде, позволяет поддерживать высокую энергоотдачу и одновременно уменьшить риск загрязнения: «чистые» эмульсионные составы с выдержанной рецептурой в малой степени подвержены разрушению водой. Также рекомендуется внедрить предложенные методы аналитического контроля (например, периодический анализ воды из скважин на содержание нитрат-иона с помощью ионной ВЭЖХ) в практику экологического мониторинга на разрезах и шахтах. Это позволит своевременно обнаруживать и предотвращать нежелательное загрязнение водоемов.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с углублением исследований и внедрением полученных результатов в регионах со сложными климатическими и гидрогеологическими условиями. Дальнейшее совершенствование рецептур может быть направлено на поиск новых сочетаний ПАВ и комбинирование ПАВ разной природы,

обеспечивающих еще более высокую стабильность эмульсии без ущерба для ее энергетических свойств. Кроме того, продолжение исследования динамики вымывания водорастворимых компонентов ЭВВ позволит создать научно обоснованные нормативы водоустойчивости, в том числе, максимально допустимого времени нахождения заряда в скважине до взрыва для различных условий водопритока. В перспективе, это может привести к созданию новых стандартов и технологий экологически безопасного применения ЭВВ, что станет значимым вкладом в обеспечение техносферной безопасности и охрану окружающей среды при ведении БВР в перспективе применения ЭВВ.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПВВ – промышленные взрывчатые вещества;
БВР – буровзрывные работы;
АС-ПВВ – аммиачно-селитренные промышленные взрывчатые вещества;
ЭВВ – эмульсионные взрывчатые вещества;
ПАВ – поверхностно-активные вещества;
ПДК – предельно-допустимая концентрация;
РО – раствор окислителя;
ЭНА – эмульсия нитрата аммония;
ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс;
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;
АСДТ – аммиачная селитра / дизельное топливо;
ДТ – дизельное топливо;
ИМ – индустриальное масло
ГОК – горно-обогатительный комбинат;
КМА – Курская магнитная аномалия;
СЗМ – смесительно-зарядная машина;
ТФ – топливная фаза;
КБ – кислородный баланс;
ККМ – критическая концентрация мицеллообразования;
ПИБСА – полиизобутилен алкенилянтарный ангидрид;
МОС – моноолеата сорбитан;
ПАК – полиакрилат калия;
ПАА – полиакриламид.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Флотационная пульпа – суспензия, содержащая измельченную руду или другие твердые частицы, взвешенные в воде, которая используется в процессе флотационного разделения (обогащения) руды [269].

Горная выработка – искусственное сооружение в недрах Земли или на ее поверхности, созданное в результате ведения горных работ с целью выполнения ее функционального назначения и сохранения в течение определенного срока времени [270].

Вскрышные работы – открытые горные работы по выемке и удалению пустых (вмещающих и покрывающих) пород с целью добычи полезного ископаемого [271].

Биоплато – инженерное (природоподобное) сооружение для биологической очистки: искусственно созданная мелководная водно-болотная система (канал/бассейн, засаженный высшей водной растительностью, иногда с фильтрующей загрузкой), предназначенная для очистки и доочистки сточных и поверхностных вод за счет осаждения, фильтрации и биотрансформации загрязнений микроорганизмами и растениями [272].

Фитоценоз – растительное сообщество, представленное совокупностью видов растений, совместно произрастающих на однородном участке, с определенным видовым составом, пространственной структурой и системой взаимосвязей между собой и с условиями среды [273].

Эвтрофикация – обогащение водного объекта биогенными элементами, прежде всего соединениями азота и фосфора, приводящее к ускоренному росту фитопланктона и водной растительности и, как следствие, к нежелательным нарушениям структуры сообществ и ухудшению качества воды [274].

Поллютант (загрязнитель) – любой природный или антропогенный агент, попадающий в окружающую среду или возникающий в ней в количествах, выходящих за рамки естественного фона. Загрязнителем называют также объект, служащий источником загрязнения среды [275].

Зумпф – часть шахтного ствола, расположенная ниже почвы выработок, ниже околоствольного двора и используемая для размещения подъемного сосуда (скипа или многоэтажной крепи) в момент загрузки и разгрузки, а также для собирания стекающей по стволу воды [276].

Хвостохранилище – комплекс сооружений, предназначенный для складирования (хранения) отходов обогатительных фабрик (хвостов). Включает ложе-основание, дамбы первичного и вторичного обвалования, гидроотвал, дренажные и водосбросные сооружения и другие [277].

Мицелла (в растворах ПАВ) – надмолекулярный агрегат молекул ПАВ, который самопроизвольно образуется при концентрации выше ККМ [278, 279].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2024 году. – Москва : ЗАО НТЦ ПБ, 2025. – 402 с. : табл., ил. – Текст : непосредственный;
2. Власова, А. А. Особенности загрязнения подземных вод соединениями группы азота на месторождениях нерудного сырья / А. А. Власова, О. М. Гуман, А. В. Захаров. – Текст : непосредственный // Известия Уральского государственного горного университета. – 2004. – № 19. – с. 171 – 175.;
3. Morin, K. A. Leaching of nitrogen species during underground mining = Выщелачивание соединений азота при подземной разработке месторождений / К. А. Morin, N. M. Hutt. – Текст : электронный // MDAG.com Internet Case Study. – 2008. – № 29. – URL: https://www.mdag.com/case_studies/cs29.html (дата обращения: 14.05.2025). – Загл. с экрана. – Яз. англ.;
4. Катанов, И. Б. Оценка влияния взрывных работ в условиях разрезов Кузбасса на качество карьерных вод / И. Б. Катанов. – Текст : непосредственный // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2004. – № 15. – с. 15 – 17;
5. Российская Федерация. Законы. Конституция Российской Федерации : [принята всенародным голосованием 12 декабря 1993 года : с изменениями, одобренными в ходе общероссийского голосования 1 июля 2020 года]. – Москва : КонсультантПлюс, 2025. – 54 с. ; 21 см. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.consultant.ru> (дата обращения: 14.05.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный;
6. Российская Федерация. Законы. Об охране окружающей среды : Федеральный закон № 7-ФЗ : текст с изменениями и дополнениями по состоянию на 1 марта 2025 года : редакция от 8 августа 2024 года : [принят Государственной Думой 20 декабря 2001 года : одобрен Советом Федерации 26 декабря 2001 года]. – Москва : КонсультантПлюс, 2025. – 145 с. ; 21 см. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.consultant.ru> (дата обращения: 14.05.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный;
7. Российская Федерация. Указы Президента Российской Федерации. О стратегии национальной безопасности Российской Федерации : Указ Президента Российской Федерации от 2 июля 2021 года № 400. – Москва : КонсультантПлюс, 2025. – 31 с. ; 21 см. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.consultant.ru> (дата обращения: 14.05.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный;

8. Российская Федерация. Законы. Водный кодекс Российской Федерации : Федеральный закон № 74-ФЗ : текст с изменениями и дополнениями по состоянию на 1 марта 2025 года : редакция от 8 августа 2024 года : [принят Государственной Думой 12 апреля 2006 года : одобрен Советом Федерации 26 мая 2006 года]. – Москва : КонсультантПлюс, 2025. – 59 с. ; 21 см. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.consultant.ru> (дата обращения: 14.05.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный;

9. Российская Федерация. Законы. Об охране атмосферного воздуха : Федеральный закон № 96-ФЗ : редакция от 8 августа 2024 года : [принят Государственной Думой 2 апреля 1999 года : одобрен Советом Федерации 22 апреля 1999 года]. – Москва : КонсультантПлюс, 2025. – 27 с. ; 21 см. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.consultant.ru> (дата обращения: 14.05.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный;

10. Российская Федерация. Законы. Земельный кодекс Российской Федерации : Федеральный закон № 136-ФЗ : редакция от 20 марта 2025 года : [принят Государственной Думой 28 сентября 2001 года : одобрен Советом Федерации 10 октября 2001 года]. – Москва : КонсультантПлюс, 2025. – 270 с. ; 21 см. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.consultant.ru> (дата обращения: 14.05.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный;

11. Российская Федерация. Постановления Правительства Российской Федерации. Об утверждении Правил охраны поверхностных водных объектов : Постановление Правительства РФ от 10 сентября 2020 года № 1391 : редакция от 14 мая 2025 года. – Москва : КонсультантПлюс, 2025. – 3 с. ; 21 см. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.consultant.ru> (дата обращения: 14.05.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный;

12. Российская Федерация. Постановления Правительства Российской Федерации. Об утверждении Правил охраны подземных водных объектов : Постановление Правительства РФ от 11 февраля 2016 года № 94 : редакция от 25 декабря 2019 года. – Москва : КонсультантПлюс, 2025. – 5 с. ; 21 см. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.consultant.ru> (дата обращения: 14.05.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный;

13. ГОСТ 17.1.3.06-82 (СТ СЭВ 3079-81). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод = Nature protection. Hydrosphere. General requirements for protection of underground waters : государственный стандарт Союза ССР : издание официальное : введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25 марта 1982 г. № 1244 : дата введения 1983-01-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1982. – 8 с. ; 29 см. – Текст : непосредственный;

14. ГОСТ 17.1.3.13-86 (СТ СЭВ 4468-84). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения = Nature protection. Hydrosphere. General requirements for surface water protection against pollution : государственный стандарт Союза ССР : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25 июня 1986 г. № 1790 : дата введения 1986-07-01 / внесен Министерством мелиорации и водного хозяйства СССР. – Москва : Издательство стандартов, 1986. – 11 с. ; 29 см. – Текст : непосредственный;

15. О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2008 году : государственный доклад / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации ; подгот. НИА-Природа. – Москва : НИА-Природа, 2009. – 457 с. – ISBN 5-7844-0135-01. – Текст : непосредственный;

16. О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2009 году : государственный доклад / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации ; подгот. НИА-Природа. – Москва : НИА-Природа, 2010. – 288 с. – ISBN 978-5-9562-0076-6. – Текст : непосредственный;

17. О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2010 году : государственный доклад / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации ; подготовлен НИА-Природа. – Москва : НИА-Природа, 2011. – 274 с. – ISBN 978-5-9562-0076-6. – Текст : непосредственный;

18. О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации за 9 месяцев 2011 года и прогноз до конца года : аналитический доклад / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации ; подгот. НИА-Природа. – Москва : НИА-Природа, 2011. – с. 1169 – 1496. – Текст : непосредственный;

19. О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2012 году : государственный доклад / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации ; подготовлен НИА-Природа. – Москва : НИА-Природа, 2013. – 370 с. – ISBN 978-5-9562-00971. – Текст : непосредственный;

20. О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2013 году : государственный доклад / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации ; подготовлен НИА-Природа. – Москва : НИА-Природа, 2014. – 270 с. – ISBN 978-5-9562-0090-2. – Текст : непосредственный;

21. О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2014 году : государственный доклад / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации ; подготовлен НИА-Природа. – Москва : НИА-Природа, 2015. – 270 с. – ISBN 978-5-9562-0090-2. – Текст : непосредственный;

22. О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2015 году : государственный доклад / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации ; подготовлен НИА-Природа. – Москва : НИА-Природа, 2016. – 270 с. – ISBN 978-5-9562-0090-2. – Текст : непосредственный;

23. О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2016 году : государственный доклад / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации ; подготовлен НИА-Природа. – Москва : НИА-Природа, 2017. – 300 с. – ISBN 978-5-9562-0098-8. – Текст : непосредственный;

24. О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2017 году : государственный доклад / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации ; подготовлен НИА-Природа. – Москва : НИА-Природа, 2018. – 298 с. – ISBN 978-5-9562-0098-8. – Текст : непосредственный;

25. О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2018 году : государственный доклад / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации ; подготовлен НИА-Природа. – Москва : НИА-Природа, 2019. – 290 с. – ISBN 978-5-9562-0098-6. – Текст : непосредственный;

26. О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2020 году : государственный доклад / Федеральное агентство водных ресурсов ; подгот. НИА-Природа, ООО «ВЕД», Аграрный центр МГУ. – Москва : Росводресурсы, НИА-Природа, 2022. – 510 с. – ISBN 978-5-9562-0101-5. – Текст : непосредственный;

27. Российская Федерация. Постановления Главного государственного санитарного врача. Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» : Постановление Главного государственного санитарного врача от 28 января 2021 г. № 2 вместе с СанПиН 1.2.3685-21 : редакция от 30 декабря 2022 г. – Москва : КонсультантПлюс, 2025. – 1164 с. ; 29 см. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.consultant.ru> (дата обращения: 15.05.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный;

28. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны = Occupational safety standards system. General sanitary requirements for working zone air : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта СССР от 29 сентября 1988 г. № 3388 : дата введения 1989-01-01 : с изм. 1 и поправкой : дата введения последнего изменения 2004-04-01 / разработан Министерством здравоохранения СССР, ВЦСПС. – Москва : Издательство стандартов, 1988. – 72 с. – Текст : непосредственный;

29. ГОСТ Р 58556-2019. Оценка качества воды водных объектов с экологических позиций = Assessment of water quality of water bodies from ecological view points : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Росстандарта от 27 сентября 2019 г. № 787-ст : введен впервые : дата введения 2020-05-01 / разработан ФГБУ «РосНИИВХ», РАВВ. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 24 с. ; 29 см. – Текст : непосредственный;

30. Совет Евразийской экономической комиссии. Решения. О принятии технического регламента Таможенного союза «О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе» (вместе с «ТР ТС 028/2012. Технический регламент Таможенного Союза. О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе») : Решение Совета ЕАЭС от 20 июля 2012 г. № 57 вместе с ТР ТС 028/2012 : редакция от 23 декабря 2020 г. – Москва : КонсультантПлюс, 2025. – 21 с. ; 29 см. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://www.consultant.ru> (дата обращения: 15.05.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей. – Текст : электронный;

31. ГОСТ 14839.13-2013. Вещества взрывчатые промышленные. Методы определения водоустойчивости = Commercial explosives. Methods of waterproofness determination : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Росстандарта от 18 февраля 2014 г. № 27-ст : введен взамен ГОСТ 14839.13-69 : дата введения 2014-09-01 / разработан ОАО «ГосНИИ «Кристалл»». – Москва : Стандартинформ, 2014. – 15 с. ; 29 см. – Текст : непосредственный;

32. ГОСТ 32411-2013. Вещества взрывчатые промышленные. Методы определения электрической емкости, плотности и водоустойчивости эмульсий = Commercial explosives. Methods of determination of electric capacitance, density and resistance to water for emulsions : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Росстандарта от 18 февраля 2014 г. № 25-ст : введен впервые : дата введения 2014-09-01 / разработан ОАО «ГосНИИ „Кристалл“». – Москва : Стандартинформ, 2019. – 16 с. ; 29 см. – Текст : непосредственный;

33. Колганов, Е. В. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества. Кн. 1, Составы и свойства / Е. В. Колганов, В. А. Соснин. – Дзержинск (Нижегородская обл.) : ГосНИИ «Кристалл», 2009. – 592 с. : ил., табл. – Текст : непосредственный;

34. ГОСТ 31867-2012. Вода питьевая. Определение содержания анионов методом хроматографии и капиллярного электрофореза = Drinking water. Determination of anions content by chromatography and capillary electrophoresis method : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Росстандарта от 29 ноября 2012 г. № 1616-ст : в ред. Изм. № 1, утвержденного Приказом Росстандарта от 13 октября 2021 г. № 1138-ст : введен впервые : дата введения 2022-01-01 / разработан ООО «Протектор»,

ЗАО «Центр исследования и контроля воды», ГК «Люмэкс». – Москва : Стандартинформ, 2019. – 8 с. ; 29 см. – Текст : непосредственный;

35. РД 52.18.572-96. Методические указания. Определение массовой концентрации хлорид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-ионов в пробах питьевой воды и пробах почв (водных вытяжек) методом ионной хроматографии. Методика выполнения измерений : руководящий документ : издание официальное : утвержден и введен в действие Росгидрометом 11 января 1996 г. – М. : [б. и.], 1996. – 23 с. ; 29 см. – Текст : непосредственный;

36. ПНД Ф 14.1:2:4.132-98. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации анионов: нитрита, нитрата, хлорида, фторида, сульфата и фосфата в пробах природной, питьевой и сточной воды методом ионной хроматографии : издание официальное : утверждена Госкомэкологией России 02 апреля 1998 г. – Москва, 2008. – 22 с. ; 29 см. – Текст : непосредственный;

37. ПНД Ф 14.1:2:4.175-2000. Количественный химический анализ вод. Методика определения содержания анионов (хлорид-, сульфат-, нитрат-, бромид- и йодид-ионов) в сточных водах методом ионной хроматографии : издание официальное : утверждена Федеральной службой по надзору в сфере природопользования 25 ноября 2014 г. : регистрационный № ФР.1.31.2015.19280 / разработана ЗАО «РОСА». – Москва : [б. и.], 2014. – 15 с. ; 29 см. – Текст : непосредственный;

38. ПНД Ф 14.2:4.176-2000. Количественный химический анализ вод. Методика определения содержания анионов (хлорид-, сульфат-, нитрат-, бромид- и йодид-ионов) в природных и питьевых водах методом ионной хроматографии : издание официальное : утверждена ФБУ «ФЦАО» 25 ноября 2014 г. : регистрационный номер МВИ ФР.1.31.2015.19281 / разработана ЗАО «РОСА». – Москва, 2014. – 19 с. ; 29 см. – Текст : непосредственный;

39. Евдокимов, Е. И. Становление и развитие производства промышленных ВВ в России / Е. И. Евдокимов, Е. В. Колганов // Горный журнал. – 2006. – № 5. – с. 9 – 12;

40. Колганов, Е. В. Состояние и перспективы развития промышленных ВВ / Е. В. Колганов, В. А. Соснин // Горный журнал. – 2006. – № 5. – с. 12 – 16;

41. Державец, А. С. Прогноз производства и потребления промышленных ВВ в России / А. С. Державец, В. Л. Дружинин, Е. В. Колганов, Н. Г. Кутьин, М. И. Феодоритов // Горный журнал. – 2006. – № 5. – с. 16 – 19;

42. Державец, А. С. Состояние, проблемы и тенденции производства и применения взрывчатых материалов в России / А. С. Державец, Н. Г. Кутьин, Ю. М. Михайлов // Записки Горного института. – 2007. – Т. 171. – с. 23 – 31;

43. Колганов, Е. В. Состояние и перспективы развития ПВВ в России и за рубежом / Е. В. Колганов, В. А. Соснин // Взрывное дело. – 2008. – Т. 100-57. – с. 20 – 32;

44. Соснин, В. А. Состояние и перспективы развития ПВВ заводского изготовления в России / В. А. Соснин, Л. И. Курицын, В. Н. Корунов, А. Г. Страхов // Взрывное дело. – 2008. – Т. 100-57. – с. 143 – 152;
45. Колганов, Е. В. Состояние и перспективы развития ПВВ в России и за рубежом / Е. В. Колганов, В. А. Соснин. – Текст : непосредственный // Горная промышленность. – 2008. – № 2. – с. 24 – 29;
46. Соснин, В. А. Состояние и перспективы развития ПВВ заводского изготовления в России / В. А. Соснин, Л. И. Курицын, В. Н. Корунов, А. Г. Страхов. – Текст : непосредственный // Горная промышленность. – 2009. – № 3. – с. 31 – 35;
47. Соснин, В. А. Мировые тенденции развития промышленных взрывчатых веществ / В. А. Соснин // Взрывное дело. – 2012. – № 107-64. – с. 107 – 121;
48. Ильин, В. П. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества в России / В. П. Ильин, С. И. Валешный, В. А. Соснин // Взрывное дело. – 2012. – № 108-65. – с. 174 – 190;
49. Соснин, В. А. Состояние и перспективы развития промышленных взрывчатых веществ в России и за рубежом / В. А. Соснин, С. Э. Межеричский. – Текст : непосредственный // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 19. – с. 84 – 86;
50. Соснин, В. А. Состояние и перспективы развития промышленных взрывчатых веществ в России и за рубежом / В. А. Соснин, С. Э. Межеричский, Ю. Г. Печенев. – Текст : непосредственный // Горная промышленность. – 2017. – № 5 (135). – с. 60 – 63;
51. Соснин, В. А. Состояние и перспективы разработки промышленных взрывчатых веществ / В. А. Соснин. – Текст : непосредственный // Горная промышленность. – 2018. – № 6. – с. 44 – 50;
52. Соснин, В. А. Состояние и перспективы разработки промышленных взрывчатых веществ / В. А. Соснин // Взрывное дело. – 2019. – № 123-80. – с. 9 – 31;
53. Соснин, В. А. Современные направления производства эмульсионных взрывчатых веществ / В. А. Соснин, А. А. Меркин // Взрывное дело. – 2021. – № 131-88. – с. 92 – 114;
54. Соснин, В. А. Современные направления производства эмульсионных взрывчатых веществ / В. А. Соснин, А. А. Меркин. – Текст : непосредственный // Горная промышленность. – 2021. – № 4. – с. 48 – 54;
55. Соснин, В. А. Прогноз развития промышленных взрывчатых веществ / В. А. Соснин. – Текст : непосредственный // VIII Международная научно-техническая конференция «Промышленные взрывчатые вещества: состояние, перспективы разработки и применения», 16 – 19 мая 2023 г., Нижний Новгород : материалы конференции. – Дзержинск : ГосНИИ «Кристалл», 2023. – 26 с. : ил.;

56. Соснин, В. А. Состояние и перспективы развития промышленных ВВ / В. А. Соснин // Физика взрыва: теория, эксперимент, приложения : Тезисы докладов, 18 – 21 сентября 2023 г., Новосибирск / Федеральное государственное бюджетное учреждение «Сибирское отделение Российской академии наук»; Сибирское отделение РАН институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева. – Новосибирск: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Сибирское отделение Российской академии наук», 2023. – с. 81. – DOI 10.53954/9785604990025_81;

57. Соснин, В. А. Современные направления производства эмульсионных взрывчатых веществ / В. А. Соснин. – Текст : непосредственный // Взрывное дело. – 2025. – № 146/103. – с. 5 – 37;

58. Kramarczyk, B. Emulsion explosives: a tutorial review and highlight of recent progress / B. Kramarczyk, K. Suda, P. Kowalik, K. Swiatek, K. Jaszcz, T. Jarosz. – Текст : электронный // Materials. – 2022. – Vol. 15, № 14. – Art. 4952. – DOI: 10.3390/ma15144952. – URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/14/4952> (дата обращения: 15.05.2025). – Режим доступа: свободный. – Яз. англ.;

59. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2004 году. – Москва : ФГУП «НТЦ «Промышленная безопасность», 2005. – 343 с. – Текст : непосредственный;

60. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2005 году. – Москва : ОАО «НТЦ «Промышленная безопасность», 2006. – 509 с. – Текст : непосредственный;

61. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2006 году / под общ. ред. К. Б. Пуликовского. – Москва : ОАО «НТЦ «Промышленная безопасность», 2007. – 504 с. – Текст : непосредственный;

62. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2007 году / под общ. ред. К. Б. Пуликовского. – Москва : ОАО «НТЦ «Промышленная безопасность», 2008. – 544 с. – Текст : непосредственный;

63. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2008 году. – Москва : ОАО «НТЦ «Промышленная безопасность», 2009. – 447 с. – Текст : непосредственный;

атомному надзору в 2017 году. – Москва : ЗАО «НТЦ Промышленная безопасность», 2018. – 419 с. – Текст : непосредственный;

73. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2018 году. – Москва : ЗАО «НТЦ Промышленная безопасность», 2019. – 408 с. – Текст : непосредственный;

74. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2019 году. – Москва : ЗАО «НТЦ Промышленная безопасность», 2020. – 389 с. – Текст : непосредственный;

75. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2020 году. – Москва : ЗАО «НТЦ Промышленная безопасность», 2021. – 369 с. – Текст : непосредственный;

76. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2021 году. – Москва : ЗАО «НТЦ Промышленная безопасность», 2022. – 407 с. – Текст : непосредственный;

77. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2022 году. – Москва : ЗАО «НТЦ Промышленная безопасность», 2023. – 379 с. – Текст : непосредственный;

78. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2023 году. – Москва : ЗАО НТЦ ПБ, 2024. – 401 с. : табл., ил. ; 30 см. – Текст : непосредственный;

79. Корнилов, А. Г. Азотное загрязнение прудов и водохранилищ Белгородской области в зимний период / А. Г. Корнилов, С. Н. Колмыков, С. Н. Сыромятникова. – Текст : непосредственный // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2014. – № 10(181). – с. 150 – 157;

80. Солнышкова, М. А. Исследование эффективности биологической очистки воды от нитратов с помощью биоплато / М. А. Солнышкова, М. А. Пашкевич. – Текст : непосредственный // Естественные и технические науки. – 2018. – № 5(119). – с. 169 – 173;

81. Слуковский, З. И. Озёра города Мурманска: гидрологические, гидрохимические и гидробиологические особенности / З. И. Слуковский, Д. Б. Денисов, В. А. Даувальтер [и др.]. –

Апатиты : Кольский науч. центр РАН, 2023. – 174 с. – ISBN 978-5-91137-471-6. – DOI 10.37614/978.5.91137.471.6;

82. Даувальтер, В. А. Экологическое состояние озера Имандра : в 2 т. Т. 1 / В. А. Даувальтер, С. С. Сандимиров, Д. Б. Денисов [и др.] ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Кольский науч. центр РАН, Ин-т пробл. пром. экологии Севера. – Апатиты : Кольский науч. центр РАН, 2023. – 221 с. – ISBN 978-5-91137-484-6. – DOI 10.37614/978.5.91137.484.6;

83. Цыганков, Д. А. Охрана окружающей среды при разработке рудных месторождений / Д. А. Цыганков. – Текст : непосредственный // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2002. – № 7. – с. 60 – 63;

84. Лозовик, П. А. Соединения азота в поверхностных и подземных водах Карелии / П. А. Лозовик, Г. С. Бородулина. – Текст : непосредственный // Водные ресурсы. – 2009. – Т. 36, № 6. – с. 694 – 704;

85. Галахина, Н. Е. Техногенное влияние Костомукшского горно-обогатительного комбината на окружающую среду / Н. Е. Галахина, П. А. Лозовик. – Текст : непосредственный // V Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы биологической и химической экологии», 21 – 23 ноября 2016 г., Москва : сборник материалов. – Москва : Московский государственный областной университет, 2016. – с. 246 – 252;

86. Лозовик, П. А. Современное состояние водных объектов Карелии в результате воздействия природных, климатических и антропогенных факторов / П. А. Лозовик, Н. Е. Галахина, И. Ю. Кравченко. – Текст : непосредственный // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2017. – № 3. – с. 24 – 39;

87. Галахина, Н. Е. Изменение химического состава поверхностных вод в районе Корпангского месторождения железных руд / Н. Е. Галахина, П. А. Лозовик. – Текст : непосредственный // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2018. – № 9. – с. 15 – 30. – DOI 10.17076/lim733;

88. Пашкевич, М. А. Анализ биологических методов для очистки карьерных сточных вод от азотных соединений / М. А. Пашкевич, А. Э. Коротаева. – Текст : непосредственный // Геология и геофизика Юга России. – 2021. – Т. 11, № 4. – с. 170 – 182. – DOI 10.46698/VNC.2021.87.18.014;

89. Matveeva, V. A. Prospects of nitrogen removal from mine drainage by micro-algae in northern environments / V. A. Matveeva, Ja. Bech, A. S. Danilov. – Текст : непосредственный // Sustainable Development of Mountain Territories. – 2023. – Vol. 15, No. 1(55). – с. 134 – 142. – DOI 10.21177/1998-4502-2023-15-1-134-142;

90. Korotaeva, A. Wastewater treatment of mining enterprises from nitrogen compounds in the Arctic / A. Korotaeva. – Текст : непосредственный // SHS Web of Conferences. – 2020. – Vol. 84. – с. 04001. – DOI 10.1051/shsconf/20208404001;

91. Минкина, И. И. Разработка обратной цепи поставок по утилизации потерь-отходов материальных ресурсов на предприятии ОАО «Апатит» / И. И. Минкина, В. Е. Елизарьев, А. Ю. Белозерский. – Текст : непосредственный // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28, № 8(157). – с. 133 – 136;

92. Солнышкова, М. А. Мониторинг и снижение негативного воздействия взрывных работ на поверхностные воды / М. А. Солнышкова, М. А. Пашкевич. – Текст : непосредственный // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2019. – № S6. – с. 352 – 359. – DOI 10.25018/0236-1493-2019-4-6-352-359;

93. Даувальтер, В. А. Гидрохимия озер в зоне влияния стоков производства железорудного сырья / В. А. Даувальтер. – Текст : непосредственный // Вестник МГТУ. Труды Мурманского государственного технического университета. – 2019. – Т. 22, № 1. – с. 167 – 176. – DOI 10.21443/1560-9278-2019-22-1-167-176;

94. Солнышкова, М. А. Снижение загрязнения поверхностных вод неорганическими соединениями азота в зоне воздействия горнодобывающих предприятий Мурманской области : дис. ... канд. техн. наук : 25.00.36 / М. А. Солнышкова. – Санкт-Петербург, 2020. – 133 с. – Науч. рук. М. А. Пашкевич;

95. Козырев, С. А. Исследование химической совместимости эмульсионных взрывчатых веществ с породами Хибинского массива и оценка ее последствий / С. А. Козырев, Е. А. Власова. – Текст : непосредственный // Взрывное дело. – 2020. – № 128/85. – с. 77 – 90;

96. Даувальтер, В. А. Геохимия озер в зоне влияния Арктического железорудного предприятия / В. А. Даувальтер. – Текст : непосредственный // Геохимия. – 2020. – Т. 65, № 8. – с. 797 – 810. – DOI 10.31857/S001675252008004X;

97. Даувальтер, М. В. Гидрохимический мониторинг поверхностных вод в зоне влияния деятельности ГОК «Олений Ручей» / М. В. Даувальтер, В. А. Даувальтер, С. С. Сандимиров [и др.]. – Текст : непосредственный // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2022. – № 19. – с. 80 – 85. – DOI 10.31241/FNS.2022.19.015;

98. Даувальтер, В. А. Вертикальное распределение гидрохимических показателей озера Большой Вудъявр, Хибинский щелочной массив / В. А. Даувальтер, Д. Б. Денисов, З. И. Слуковский. – Текст : непосредственный // Наука и образование – 2020 : материалы Всерос. науч.-практ. конф., Мурманск, 1 декабря 2020 г. – Мурманск : Мурманский гос. техн. ун-т, 2021. – с. 364 – 370;

99. Даувальтер, В. А. Гидрохимические и экологические особенности Хибинских озер / В. А. Даувальтер, Д. Б. Денисов, З. И. Слуковский. – Текст : непосредственный // Наука и образование – 2020 : материалы Всерос. науч.-практ. конф., Мурманск, 1 декабря 2020 г. – Мурманск : Мурманский гос. техн. ун-т, 2021. – с. 371 – 377;

100. Даувальтер, В. А. Геохимия арктического горного озера в условиях загрязнения стоками апатит-нефелинового производства / В. А. Даувальтер, З. И. Слуковский, Д. Б. Денисов, А. В. Гузева. – Текст : непосредственный // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2021. – № 18. – с. 140 – 144. – DOI 10.31241/FNS.2021.18.025;

101. Даувальтер, М. В. Загрязнение горного озера стоками апатит-нефелинового производства / М. В. Даувальтер, В. А. Даувальтер, Д. Б. Денисов, З. И. Слуковский. – Текст : непосредственный // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2021. – № 18. – с. 150 – 154. – DOI 10.31241/FNS.2021.18.027;

102. Даувальтер, М. В. Гидрохимический режим озера Комариное, Хибинский щелочной массив, Мурманская область / М. В. Даувальтер, В. А. Даувальтер. – Текст : непосредственный // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2020. – № 17. – с. 158 – 162. – DOI 10.31241/FNS.2020.17.029;

103. Даувальтер, М. В. Влияние деятельности АО «Апатит» на химический состав подземных вод / М. В. Даувальтер, В. А. Даувальтер. – Текст : непосредственный // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения : тезисы докл. VII Всерос. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 30-летию Ин-та пробл. пром. экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН и 75-летию со дня рождения д-ра биол. наук, проф. В. В. Никонова, Апатиты, 16 – 22 июня 2019 г. / под ред. Е. А. Боровичёва, О. И. Вандыш. – Апатиты : Кольский науч. центр РАН, 2019. – с. 116 – 117;

104. Даувальтер, В. А. Загрязнение арктических озер стоками железорудного предприятия / В. А. Даувальтер. – Текст : непосредственный // Сергеевские чтения : материалы годичной сессии Науч. совета РАН по пробл. геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии, Пермь, 2 – 4 апреля 2019 г. / под ред. В. И. Осипова [и др.]. – Т. 21. – Пермь : Перм. гос. нац. исслед. ун-т, 2019. – с. 290 – 296;

105. Даувальтер, В. А. Экологическое состояние подземных вод Восточного рудника АО «Апатит» / В. А. Даувальтер, М. В. Даувальтер. – Текст : непосредственный // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2019. – № 16. – с. 131 – 135. – DOI 10.31241/FNS.2019.16.027;

106. Даувальтер, В. А. Влияние деятельности нового апатит-нефелинового предприятия на химический состав поверхностных вод / В. А. Даувальтер, Д. Б. Денисов, М. В. Даувальтер, С. С. Сандимиров, З. И. Слуковский. – Текст : непосредственный // Экологические проблемы

северных регионов и пути их решения : материалы VIII Всерос. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 300-летию РАН и 35-летию ИППЭС КНЦ РАН, Апатиты, 24 – 29 июня 2024 г. / отв. ред. Д. В. Макаров. – Апатиты : Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2024. – с. 125. – ISBN 978-5-91137-515-7. – DOI 10.37614/978-5-91137-515-7;

107. Даувальтер, В. А. Геохимическая модификация поверхностных вод Хибинского горного массива с начала деятельности нового горнодобывающего предприятия / В. А. Даувальтер, С. С. Сандимиров, Д. Б. Денисов [и др.]. – Текст : непосредственный // Геохимия. – 2024. – Т. 69, № 5. – с. 477 – 494. – DOI 10.31857/S0016752524050057;

108. Даувальтер, В. А. Динамика химического состава поверхностных вод в зоне влияния АО «Северо-Западная фосфорная компания» / В. А. Даувальтер. – Текст : непосредственный // Север и Арктика в новой парадигме мирового развития. Лузинские чтения – 2020 : материалы X междунар. науч.-практ. конф., Апатиты, 9 – 11 апреля 2020 г. – Апатиты : Кольский науч. центр РАН, 2020. – с. 31 – 32;

109. Даувальтер, В. А. Влияние деятельности АО «Северо-Западная фосфорная компания» на гидрохимический режим поверхностных вод / В. А. Даувальтер, М. В. Даувальтер, З. И. Слуковский. – Текст : непосредственный // Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр : материалы конф., Москва, 16 – 20 ноября 2020 г. – Москва : ИПКОН РАН, 2020. – с. 449 – 452;

110. Даувальтер, В. А. Гидрохимический мониторинг арктического городского озера Большой Вудъявр, Мурманская область / В. А. Даувальтер, З. И. Слуковский, Д. Б. Денисов, Н. А. Кашулин. – Текст : непосредственный // Мониторинг состояния и загрязнения окружающей среды. Экосистемы и климат Арктической зоны : расшир. тез. докл., Москва, 25 – 27 ноября 2020 г. / Ин-т глоб. климата и экологии им. акад. Ю. А. Израэля, Ин-т географии РАН. – Москва : Ин-т глоб. климата и экологии им. акад. Ю. А. Израэля, 2020. – с. 268 – 271;

111. Даувальтер, В. А. Особенности химического состава воды городских озер Мурманска / В. А. Даувальтер, З. И. Слуковский, Д. Б. Денисов, А. А. Черепанов. – Текст : непосредственный // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. – 2021. – Т. 66, № 2. – с. 252 – 266. – DOI 10.21638/spbu07.2021.204;

112. Holopainen, I. J. Effects of mining industry waste waters on a shallow lake ecosystem in Karelia, north-west Russia / I. J. Holopainen, A.-L. Holopainen, H. Hämäläinen, M. Rahkola-Sorsa, V. Tkatcheva, M. Viljanen. – Текст : непосредственный // Hydrobiologia. – 2003. – Vol. 506. – с. 111 – 119. – DOI 10.1023/B:HYDR.0000008554.28228.14;

113. Щеглов, Г. А. Возможность использования *Chlorella* для снижения антропогенной нагрузки горного производства на озерно-речную систему Карелии / Г. А. Щеглов. – Текст :

непосредственный // Труды Карельского научного центра РАН. – 2023. – № 6. – с. 107 – 116. – DOI 10.17076/lim1789;

114. Щеглов, Г. А. Изменение концентраций неорганических соединений азота в сточных водах горнодобывающего предприятия микроводорослью *Chlorella vulgaris* / Г. А. Щеглов. – Текст : непосредственный // Вестник МГТУ. – 2023. – Т. 26, № 2. – с. 191 – 199. – DOI 10.21443/1560-9278-2023-26-2-191-199;

115. Калабин, Г. В. Исследование техногенного воздействия железорудных карьеров Европейской части России на окружающую среду / Г. В. Калабин, А. Е. Воробьев, А. В. Джаниянц, М. Г. Салазкин. – Текст : непосредственный // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2002. – № 12. – с. 8 – 13;

116. Ушаков, А. С. Выявление фактора влияния отходов горно-обогатительных комбинатов на состояние окружающей среды и здоровье человека с учетом их химического состава / А. С. Ушаков, С. В. Чмыхалова. – Текст : непосредственный // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2011. – № 8. – с. 237 – 242;

117. Марыныч, С. Н. Азотное загрязнение водных объектов Белгородского района Белгородской области в весенний период 2016 года / С. Н. Марыныч, А. Г. Корнилов, С. Н. Колмыков. – Текст : непосредственный // Современные тенденции развития науки и технологий. – 2016. – № 7-1. – с. 65 – 67;

118. Марыныч, С. Н. Азотное загрязнение водных объектов юго-западных районов Белгородской области на пике раннего половодья в 2016 году / С. Н. Марыныч, В. А. Курепина, А. Г. Корнилов, С. Н. Колмыков. – Текст : непосредственный // Современные тенденции развития аграрного комплекса : материалы междунар. науч.-практ. конф., с. Соленое Займище, 11 – 13 мая 2016 г. / ФГБНУ «Прикаспийский науч.-исслед. ин-т аридного земледелия», Регион. фонд «Аграрный университетский комплекс». – с. Соленое Займище : Прикаспийский НИИ аридного земледелия, 2016. – с. 55 – 57;

119. Марыныч, С. Н. Азотное загрязнение водных объектов Белгородского района Белгородской области в летний период 2016 года / С. Н. Марыныч, А. Г. Корнилов, С. Н. Колмыков. – Текст : непосредственный // Региональные географические и экологические исследования: актуальные проблемы : сб. матер. Всерос. молодеж. школы-конф., посвящ. 15-летию каф. природопользования и геоэкологии и 10-летию возрод. деят. Чуваш. респ. отд-ния ВОО «Русское географическое общество», Чебоксары, 8 – 13 ноября 2016 г. / Чуваш. гос. ун-т им. И. Н. Ульянова. – Чебоксары : Центр науч. сотрудничества «Интерактив плюс», 2016. – с. 164 – 168;

120. Марыныч, С. Н. Азотное загрязнение водных объектов Белгородского района Белгородской области в летний период 2016 года / С. Н. Марыныч, А. Г. Корнилов,

С. Н. Колмыков. – Текст : непосредственный // Развитие современной науки: теоретические и прикладные аспекты : сб. статей студентов, магистрантов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей, Пермь, 5 октября 2016 г. / под общ. ред. Т. М. Сигитова. – Т. 8. – Пермь : ИП Сигитов Т. М., 2016. – с. 10 – 12;

121. Хаустов, В. В. Формирование дренажного стока месторождения Тырныауз / В. В. Хаустов. – Текст : непосредственный // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2012. – № 3-1(42). – с. 140 – 146;

122. Khaustov, V. V. Formation of drainage waters of Tyrnauz deposit in ecological aspect / V. V. Khaustov, D. L. Ustiugov. – Текст : непосредственный // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science : proc. of the conf., Saint Petersburg, 23 – 24 марта 2017 г. – Vol. 87. – Saint Petersburg : Institute of Physics Publishing, 2017. – с. 042006. – DOI 10.1088/1755-1315/87/4/042006;

123. Елохина, С. Н. Изменение химического состава дренажных вод при отработке Сафьяновского медноколчеданного месторождения / С. Н. Елохина, В. А. Арзамасцев, А. А. Арзамасцев. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2016. – № 2. – с. 85 – 92;

124. Хохряков, А. В. Изучение факторов формирования химического состава дренажных вод по соединениям азота при ведении взрывных работ на карьерах / А. В. Хохряков, Г. А. Студенок, А. Г. Студенок. – Текст : непосредственный // Экономические, экологические и социальные проблемы горной промышленности Урала : сб. науч. ст. / под общ. ред. Н. В. Гревцева, И. А. Коха. – Екатеринбург : Урал. гос. горн. ун-т, 2017. – с. 103 – 112;

125. Tyuleneva, T. A. Improvement methods of mining enterprises wastewater purification from nitrogen compounds / T. A. Tyuleneva, G. A. Studenok. – Текст : непосредственный // E3S Web of Conferences : proc. of the 10th Anniversary Russian-Chinese Symposium “Clean Coal Technologies: Mining, Processing, Safety, and Ecology”, Kemerovo, 19 – 21 октября 2021 г. – Vol. 303. – Kemerovo : EDP Sciences, 2021. – с. 01016;

126. Khokhryakov, A. Influence of climatic and hydrodynamic factors on the quarry water purification process from nitrogen compounds / A. Khokhryakov, G. Studenok, A. Studenok [et al.]. – Текст : непосредственный // E3S Web of Conferences : proc. of the 18th Int. Conf., Ekaterinburg, 2 – 11 апреля 2020 г. – Ekaterinburg, 2020. – с. 04008. – DOI 10.1051/e3sconf/202017704008;

127. Хохряков, А. В. Количественная оценка вклада взрывных работ в загрязнение дренажных вод карьеров соединениями азота / А. В. Хохряков, А. Г. Студенок, А. М. Ольховский, Г. А. Студенок. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2005. – № 6. – с. 29 – 31;

128. Bobrova, Z. M. Impact of enterprises of Ural mineral resource complex on water resources / Z. M. Bobrova, O. Yu. Il'ina, G. A. Studenok, E. M. Tseytlin. – Текст : непосредственный // Izvestiya Ural'skogo gosudarstvennogo gornogo universiteta. – 2016. – No. 1(41). – с. 67 – 71;

129. Студенок, А. Г. Загрязнение дренажных вод горнорудных предприятий соединениями азота: перспективы снижения и минимизации на примере ОАО «Ураласбест» / А. Г. Студенок, А. М. Ольховский, Г. А. Студенок, А. В. Пшеницына. – Текст : непосредственный // Уральская горная школа – регионам : сб. докл. междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 11 – 12 апреля 2016 г. – Екатеринбург : Урал. гос. горн. ун-т, 2016. – с. 578 – 579;

130. Chochrjakow, A. W. Die Erforschung von Prozessen der chemischen Verunreinigung des Dränagewassers durch Stickstoffverbindungen am Beispiel von dem Tagebau eines grossen Bergbauunternehmens / A. W. Chochrjakow, A. G. Studenok, G. A. Studenok. – Текст : непосредственный // Izvestiya Ural'skogo gosudarstvennogo gornogo universiteta. – 2016. – No. 4(44). – с. 38 – 40. – DOI 10.21440/2307-2091-2016-4-38-40;

131. Ольховский, А. М. Возможность очистки дренажных карьерных вод горнопромышленных предприятий от соединений азота: анализ технологий и рекомендации по применению / А. М. Ольховский, А. Г. Студенок, А. В. Пшеницына. – Текст : непосредственный // Eurasia Green : тезисы работ участников Междунар. конкурса науч.-исслед. проектов молодых ученых и студентов. VII Евразийский экономический форум молодежи, Екатеринбург, 19 – 21 апреля 2016 г. / отв. за вып. Я. П. Силин [и др.]. – Екатеринбург : Урал. гос. экон. ун-т, 2016. – с. 33 – 36;

132. Студенок, А. Г. Практика использования отработанного карьера для очистки дренажных вод от соединений азота с учетом геотехнологических параметров и особенностей горного предприятия / А. Г. Студенок, А. М. Ольховский, Г. А. Студенок. – Текст : непосредственный // Экологическая и техносферная безопасность горнопромышленных регионов : труды V Междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 20 апреля 2017 г. – Екатеринбург : Урал. гос. горн. ун-т, 2017. – с. 243 – 251;

133. Пшеницына, А. В. Возможность использования отработанной горной выработки для очистки карьерных вод от соединений азота / А. В. Пшеницына, М. А. Ларионов. – Текст : непосредственный // Уральская горная школа – регионам : сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 24 – 25 апреля 2017 г. – Екатеринбург : Урал. гос. горн. ун-т, 2017. – с. 628 – 629;

134. Студенок, А. Г. Рекомендации по применению методов очистки дренажных вод горных предприятий от соединений азота на основании опытно-промышленных испытаний / А. Г. Студенок, Г. А. Студенок, Е. М. Цейтлин. – Текст : непосредственный // Актуальные

проблемы экономики и управления : сб. ст. Пятой заочной Всерос. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 11 – 12 сентября 2017 г. / Урал. гос. горн. ун-т. – Екатеринбург : Урал. гос. горн. ун-т, 2017. – с. 193 – 198;

135. Студенок, А. Г. Факторы, определяющие возможность использования отработанной горной выработки для очистки дренажных вод от соединений азота / А. Г. Студенок, А. М. Ольховский, Г. А. Студенок. – Текст : непосредственный // Экологическая и техносферная безопасность горнопромышленных регионов : труды VI Междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 10 апреля 2018 г. / отв. ред. А. И. Семячков. – Екатеринбург : Урал. гос. горн. ун-т, 2018. – с. 305 – 309;

136. Студенок, А. Г. Очистка карьерных дренажных вод горных предприятий от соединений азота на ботанических площадках с высшей водной растительностью / А. Г. Студенок, Г. А. Студенок. – Текст : непосредственный // Актуальные проблемы экономики и управления : сб. науч. ст. Шестой Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, Екатеринбург, 15 – 16 октября 2018 г. – Екатеринбург : Урал. гос. горн. ун-т, 2018. – с. 193 – 195;

137. Мезенина, Е. В. Влияние климатических факторов на концентрации соединений азота в дренажных водах крупного предприятия / Е. В. Мезенина, А. Г. Студенок. – Текст : непосредственный // Уральская горная школа – регионам : материалы Междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 6 – 7 апреля 2020 г. / Урал. гос. горн. ун-т. – Екатеринбург : Урал. гос. горн. ун-т, 2020. – с. 359 – 360;

138. Вернигор, О. С. Российский и мировой опыт снижения содержания соединений азота в отводимых дренажных водах горных предприятий / О. С. Вернигор, Г. А. Студенок. – Текст : непосредственный // Уральская горная школа – регионам : материалы междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 6 – 7 апреля 2020 г. / Урал. гос. горн. ун-т. – Екатеринбург : Урал. гос. горн. ун-т, 2020. – с. 334 – 335;

139. Дорохова, Н. Д. Природные факторы, влияющие на концентрацию соединений азота в карьерных водах до и во время их очистки в отработанной открытой горной выработке / Н. Д. Дорохова, Г. А. Студенок. – Текст : непосредственный // Уральская горная школа – регионам : материалы междунар. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 6 – 7 апреля 2020 г. / Урал. гос. горн. ун-т. – Екатеринбург : Урал. гос. горн. ун-т, 2020. – с. 349 – 350;

140. Дорохова, Н. Д. Строительство и эксплуатация системы очистки карьерных вод крупного горного предприятия от соединений азота / Н. Д. Дорохова, Г. А. Студенок. – Текст : непосредственный // Проектное управление природоохранными технологиями в условиях новых вызовов : сб. науч. ст. нац. интернет-конф. с междунар. участием, Екатеринбург, 16 декабря 2021 г. / под общ. ред. Н. В. Гревцева, А. Н. Сёмина. – Екатеринбург : Урал. гос. горн. ун-т, 2021. – с. 91 – 96;

141. Хохряков, А. В. Оптимизация процесса очистки карьерных вод от соединений азота в отработанной горной выработке с учетом влияния климатических и гидродинамических факторов / А. В. Хохряков, Г. А. Студенок, А. Г. Студенок. – Текст : непосредственный // Известия Уральского государственного горного университета. – 2021. – № 3(63). – с. 89 – 95. – DOI 10.21440/2307-2091-2021-3-89-95;

142. Мусина, Л. Д. Использование отработанных карьеров для биологической очистки дренажных вод горных предприятий с применением биоплато / Л. Д. Мусина, А. Г. Студенок. – Текст : непосредственный // Уральская горная школа – регионам : материалы междунар. науч.-практ. конф. «Уральская горнопромышленная декада», Екатеринбург, 4 – 13 апреля 2022 г., в т. ч. секция, 11 апреля 2022 г. – Екатеринбург : Урал. гос. горн. ун-т, 2022. – с. 406 – 407;

143. Студенок, Г. А. Геотехнологическое обоснование естественной очистки карьерных вод от соединений азота : дис. ... канд. техн. наук : 25.00.22 / Г. А. Студенок. – Екатеринбург, 2018. – 162 с. – Науч. рук. А. В. Хохряков;

144. Хохряков, А. В. Использование отработанных горных выработок для очистки карьерных вод от соединений азота / А. В. Хохряков, А. М. Ольховский, Г. А. Студенок. – Текст : непосредственный // Известия Уральского государственного горного университета. – 2017. – № 3(47). – с. 48 – 52. – DOI 10.21440/2307-2091-2017-3-48-52;

145. Хохряков, А. В. Исследование процессов формирования химического загрязнения дренажных вод соединениями азота на примере карьера крупного горного предприятия / А. В. Хохряков, А. Г. Студенок, Г. А. Студенок. – Текст : непосредственный // Известия Уральского государственного горного университета. – 2016. – № 4(44). – с. 35 – 37. – DOI 10.21440/2307-2091-2016-4-35-37;

146. Ревво, А. В. Оценка методов очистки сточных вод от соединений азота для дренажных вод горных предприятий / А. В. Ревво, А. Г. Студенок, Г. А. Студенок. – Текст : непосредственный // Известия Уральского государственного горного университета. – 2013. – № 2(30). – с. 26 – 30;

147. Хохряков, А. В. Геотехнологическое и экологическое обоснование технологии очистки дренажных вод горного предприятия от соединений азота в отработанной горной выработке / А. В. Хохряков, А. Г. Студенок, А. М. Ольховский, Г. А. Студенок. – Текст : непосредственный // Инновационные геотехнологии при разработке рудных и нерудных месторождений : сборник докладов VII Международной научно-технической конференции в рамках Уральской горнопромышленной декады, Екатеринбург, 11 апреля 2018 г. / отв. за вып. Н. Г. Валиев. – Екатеринбург: Урал. гос. горн. ун-т, 2018. – с. 430 – 436;

148. Боброва, З. М. Воздействие предприятий минерально-сырьевого комплекса Урала на водные ресурсы / З. М. Боброва, О. Ю. Ильина, Г. А. Студенок, Е. М. Цейтлин. – Текст :

непосредственный // Известия Уральского государственного горного университета. – 2016. – № 1(41). – с. 62 – 66;

149. Крупская, Л. Т. Особенности миграции токсичных химических элементов в компонентах природной среды в зоне влияния хвостохранилища ЦОФ ОАО "Солнечный ГОК" / Л. Т. Крупская, Н. И. Грехнев, А. Г. Новороцкая [и др.]. – Текст : непосредственный // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2010. – № S4. – с. 349 – 361;

150. Бубнова, М. Б. Подходы к оценке степени загрязнения окружающей среды в районах добычи угля (на примере месторождений Амуро-Зейского бурого угольного бассейна) / М. Б. Бубнова. – Текст : непосредственный // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2013. – № 2. – с. 340 – 347;

151. Абрамова, В. А. Соединения азота в техногенных водах рудных месторождений Забайкалья / В. А. Абрамова, Л. В. Замана. – Текст : непосредственный // Материалы Всероссийской конференции с международным участием "Эволюция биосферы и техногенез", VI Всероссийского симпозиума с международным участием "Минералогия и геохимия ландшафта горно-рудных территорий" и XIII Всероссийских чтений памяти академика А. Е. Ферсмана "Рациональное природопользование", "Современное минералообразование", посвященных 35-летию ИПРЭК СО РАН, Чита, 22 – 28 августа 2016 г. – Чита: Бурятский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, 2016. – с. 95 – 97;

152. Замана, Л. В. Геохимия дренажных вод золоторудных месторождений Дарасунского рудного поля / Л. В. Замана, Л. В. Таскина. – Текст : непосредственный // Аспирант. Приложение к журналу Вестник Забайкальского государственного университета. – 2018. – Т. 12, № 2. – с. 41 – 47. – DOI 10.21209/2074-9155-2018-12-2-41-47;

153. Афонина, Е. Ю. Гидрохимия и гидробиология техногенных водоемов горнопромышленных территорий Юго-Восточного Забайкалья / Е. Ю. Афонина, Н. А. Ташлыкова, Л. В. Замана [и др.]. – Текст : непосредственный // Аридные экосистемы. – 2022. – Т. 28, № 4(93). – с. 189 – 200. – DOI 10.24412/1993-3916-2022-4-189-200;

154. Бабушкина, Ю. А. Оценка загрязнения поверхностных вод в зоне влияния предприятия по добыче железных руд Костанайской области Республики Казахстан / Ю. А. Бабушкина, Н. Н. Назаренко. – Текст : непосредственный // Проблемы региональной экологии. – 2017. – № 6. – с. 73 – 77;

155. Бабушкина, Ю. А. Анализ загрязнения подземных вод в зоне влияния предприятия по добыче железных руд / Ю. А. Бабушкина, Н. Н. Назаренко. – Текст : непосредственный // Экология XXI века: синтез образования, науки, производства : V Всероссийской научно-

практической конференции с международным участием, Челябинск, 26 – 29 сентября 2017 г. / под науч. ред. Н. Н. Назаренко. – Челябинск: Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, 2017. – с. 111 – 114;

156. Бабушкина, Ю. А. Анализ загрязнения поверхностных вод в зоне влияния предприятия по добыче железных руд / Ю. А. Бабушкина, Н. Н. Назаренко. – Текст : непосредственный // Актуальные проблемы биологии и экологии : Материалы международной научно-практической конференции, Грозный, 15 мая 2018 г. – Грозный: ИП Овчинников Михаил Артурович (Типография Алеф), 2018. – с. 62 – 66;

157. Бабушкина, Ю. А. Миграция поллютантов и загрязнение подземных вод при добыче железных руд / Ю. А. Бабушкина, Н. Н. Назаренко. – Текст : непосредственный // Теоретическая и прикладная экология. – 2018. – № 3. – с. 55 – 61. – DOI 10.25750/1995-4301-2018-3-055-061;

158. Adamczyk, A. F. Origin of nitrogen compounds in water infiltrating into porphyry quarry, Zalas, southern Poland / A. F. Adamczyk, T. C. Lesniak, J. Motyka. – Текст : непосредственный // International Journal of Mine Water. – 1987. – Vol. 6, No. 2. – с. 27 – 36. – DOI 10.1007/BF02498212;

159. Jermakka, J. Potential technologies for the removal and recovery of nitrogen compounds from mine and quarry waters in subarctic conditions / J. Jermakka, L. Wendling, E. Sohlberg, H. Heinonen, M. Vikman. – Текст : непосредственный // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 2014. – Vol. 45, No. 7. – с. 703 – 748. – DOI 10.1080/10643389.2014.900238;

160. Zaitsev, G. Removal of ammonium and nitrate from cold inorganic mine water by fixed-bed biofilm reactors / G. Zaitsev, T. Mettänen, J. Langwaldt. – Текст : непосредственный // Minerals Engineering. – 2008. – Vol. 21, No. 1. – с. 10 – 15. – DOI 10.1016/j.mineng.2007.08.014;

161. Mattila, K. Biological removal of nutrients from mine waters = Biologinen ravinteiden poisto kaivosvedestä : final report – loppuraportti / K. Mattila, G. Zaitsev, J. Langwaldt. – Rovaniemi : Finnish Forest Research Institute, 2007. – 99 с. – ISBN 978-951-40-2060-5. – Текст : непосредственный;

162. Karlsson, T. Explosives-originated nitrogen emissions from dimension stone quarrying in Varpaisjärvi, Finland / T. Karlsson, T. Kauppila. – Текст : непосредственный // Environmental Earth Sciences. – 2016. – Vol. 75, Article No. 834. – DOI 10.1007/s12665-016-5671-9;

163. Kujala, K. Design parameters for nitrogen removal by constructed wetlands treating mine waters and municipal wastewater under Nordic conditions / K. Kujala, T. Karlsson, S. Nieminen, A.-K. Ronkanen. – Текст : непосредственный // Science of the Total Environment. – 2019. – Vol. 662. – с. 559 – 570. – DOI 10.1016/j.scitotenv.2019.01.124;

164. Solutions for control of nitrogen discharges at mines and quarries : Miniman project final report / J. Jermakka, E. Merta, U.-M. Mroueh [и др.] ; VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, Tampere University of Technology, Geological Survey of Finland. – Текст : непосредственный. –

Espoo : VTT Technical Research Centre of Finland, 2015. – 103 с. – (VTT Technology ; 225). – ISBN 978-951-38-8319-5;

165. Nitrogen compounds at mines and quarries. Sources, behaviour and removal from mine and quarry waters : literature study / J. Jermakka, L. Wendling, E. Sohlberg [и др.] ; VTT Technical Research Centre of Finland Ltd. – Текст : непосредственный. – Espoo : VTT, 2015. – 144 с. – (VTT Technology ; 226). – ISBN 978-951-38-8320-1;

166. Karlsson, T. E. Release of explosives originated nitrogen from the waste rocks of a dimension stone quarry / T. E. Karlsson, T. P. Kaupila. – Текст : непосредственный // Agreeing on solutions for more sustainable mine water management : proceedings of the 10th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD) & IMWA Annual Conference, 21 – 24 апреля 2015 г., Santiago, Chile / eds. A. Brown [и др.]. – Santiago : GECAMIN, 2015. – ст. 182. – ISBN 978-1-5108-0458-6;

167. Frandsen, S. Nitrogen effluents from mine sites in northern Sweden – environmental effects and removal of nitrogen in recipients / S. Frandsen, A. Widerlund, R. B. Herbert, B. Öhlander. – Текст : непосредственный // Securing the Future and 8th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), 23 – 26 июня 2009 г., *Skellefteå, Sweden* : conference proceedings. – Skellefteå, 2009. – с. [без пагинации];

168. Herbert, R. B. Nitrogen removal and spatial distribution of denitrifier and anammox communities in a bioreactor for mine drainage treatment / R. B. Herbert, H. Winbjörk, M. Hellman, S. Hallin. – Текст : непосредственный // Water Research. – 2014. – Vol. 66. – с. 350 – 360. – DOI 10.1016/j.watres.2014.08.038;

169. Nilsson, L. Tracing nitrogen cycling in mining waters using stable nitrogen isotope analysis / L. Nilsson, A. Widerlund. – Текст : непосредственный // Applied Geochemistry. – 2017. – Vol. 84. – с. 41 – 51. – DOI 10.1016/j.apgeochem.2017.05.025;

170. Forsyth, B. Explosives and water quality / B. Forsyth, A. Cameron, S. Miller. – Текст : непосредственный // Proceedings of the 2nd International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), Volume 2, Montreal, Quebec, Canada, May 14 – 18, 1995. – Ottawa : MEND Program, 1995. – с. 795 – 803;

171. Morin, K. A. Mine-water leaching of nitrogen species from explosive residues / K. A. Morin, N. M. Hutt. – Текст : непосредственный // GeoHalifax 2009 : proceedings of the 62nd Canadian Geotechnical Conference and the 10th Joint CGS/IAH-CNC Groundwater Conference, Halifax, Nova Scotia, Canada, September 20 – 24, 2009. – Halifax, 2009. – с. 1549 – 1553;

172. Брошю, С. Оценка воздействия АНФО на окружающую среду = Assessment of ANFO on the environment : технический отчет 09-01 / С. Брошю ; DRDC Valcartier. – Текст :

непосредственный. – Валькартье : Defence R&D Canada – Valcartier, 2010. – 38 с. – (Technical Memorandum DRDC Valcartier TM 2009-195);

173. Bailey, B. L. Diavik Waste Rock Project: blasting residuals in waste rock piles / B. L. Bailey, L. J. D. Smith, D. W. Blowes, C. J. Ptacek, L. Smith, D. C. Sego. – Текст : непосредственный // Proceedings Tailings and Mine Waste 2011 : international conference, Vancouver, BC, 6 – 9 ноября 2011 г. – Vancouver, 2011. – с. [без пагинации];

174. Bailey, B. L. The Diavik Waste Rock Project: Persistence of contaminants from blasting agents in waste rock effluent / B. L. Bailey, L. J. D. Smith, D. W. Blowes, C. J. Ptacek, L. Smith, D. C. Sego. – Текст : непосредственный // Applied Geochemistry. – 2013. – Vol. 36. – с. 256 – 270. – DOI 10.1016/j.apgeochem.2012.04.008;

175. Villeneuve, S. A. Estimates of water and solute release from a coal waste rock dump in the Elk Valley, British Columbia, Canada / S. A. Villeneuve, S. L. Barbour, M. J. Hendry, S. K. Carey. – Текст : непосредственный // Science of The Total Environment. – 2017. – Vol. 601-602. – с. 543 – 555. – DOI 10.1016/j.scitotenv.2017.05.040;

176. Mahmood, F. N. Nitrate release from waste rock dumps in the Elk Valley, British Columbia, Canada / F. N. Mahmood, S. L. Barbour, C. Kennedy, M. J. Hendry. – Текст : непосредственный // Science of The Total Environment. – 2017. – Vol. 605-606. – с. 915 – 928. – DOI 10.1016/j.scitotenv.2017.05.253;

177. Hendry, M. J. Assessing the fate of explosives derived nitrate in mine waste rock dumps using the stable isotopes of oxygen and nitrogen / M. J. Hendry, L. I. Wassenaar, S. L. Barbour, M. S. Schabert, T. K. Birkham, T. Fedec, E. E. Schmeling. – Текст : непосредственный // Science of The Total Environment. – 2018. – Vol. 640-641. – с. 127 – 137. – DOI 10.1016/j.scitotenv.2018.05.275;

178. Hawinkel, J. Engineered controls to mitigate nitrate leaching from explosives in blast holes / J. Hawinkel. – Текст : непосредственный // Mine Water Solutions 2022 : proceedings of the international conference, Vancouver, Canada, 14 – 16 июня 2022 г. – Vancouver, 2022. – 12 с.;

179. Degnan, J. R. Identification of groundwater nitrate contamination from explosives used in road construction: isotopic, chemical, and hydrologic evidence / J. R. Degnan, J. K. Böhlke, K. Pelham, D. M. Langlais, G. J. Walsh. – Текст : непосредственный // Environmental Science & Technology. – 2016. – Vol. 50, № 1. – с. 593 – 603. – DOI 10.1021/acs.est.5b03671;

180. Bosman, C. The hidden dragon: nitrate pollution from open-pit mines – a case study from the Limpopo Province, South Africa / C. Bosman. – Текст : непосредственный // Proceedings of the International Mine Water Conference, 19 – 23 октября 2009 г., Pretoria, South Africa. – Pretoria : Document Transformation Technologies, 2009. – с. 849 – 857. – ISBN 978-0-9802623-5-3;

181. ГОСТ 26184-84. Вещества взрывчатые промышленные. Термины и определения = Commercial explosives. Terms and definitions : межгосударственный стандарт : издание

официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта СССР от 29 апреля 1984 г. № 1575 : дата введения 1985-07-01. – Москва : Издательство стандартов, 1984. – 4 с. ; 29 см. – Текст : непосредственный;

182. Ванг, Ксюгуанг. Эмульсионные взрывчатые вещества / пер. с англ. Л. В. Орлецкая, Г. С. Яжук, Д. А. Яжук ; науч. ред. А. П. Яжук. – Москва ; Красноармейск : [ФГУП «Роспромвзрыв»], 2002. – 386 с. ; 29 см. – Текст : непосредственный;

183. Патент № US 3447978 Соединенные Штаты Америки, МПК C06B 45/02. Ammonium nitrate emulsion blasting agent and method of preparing same : № 658,033 : заявл. 03.08.1967 : опубл. 03.06.1969 / Bluhm H. F. – 16 с. : ил. – Текст : непосредственный;

184. Turcotte, R. Minimum burning pressures of water-based emulsion explosives / R. Turcotte, C. M. Badeen, S. Goldthorp // Journal of Visualized Experiments. – 2017. – № 128. – ст. e56167. – 9 с. : ил. – DOI: 10.3791/56167. – URL: <https://www.jove.com/video/56167> (дата обращения: 15.05.2025). – Текст : электронный;

185. Mahadevan, E. G. Ammonium nitrate explosives for civil applications: slurries, emulsions and ammonium nitrate fuel oils / E. G. Mahadevan. – 1st ed. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. – 238 с. : ил. – ISBN 978-3-527-33240-7. – Текст : непосредственный;

186. Патент № US 3674578 Соединенные Штаты Америки, МПК C06B 19/00. Water-in-oil emulsion type blasting agent : № 12,126 : заявл. 17.02.1970 : опубликовано 04.07.1972 / Cattermole G. R., Cummings A. M., Lyerly W. M. ; заявитель E. I. du Pont de Nemours and Company. – 6 с. : ил. – Текст : непосредственный;

187. Jing Xiang. Exchange technical achievements. Promote emulsion explosives. / Xiang Jing. – Текст : непосредственный // Meeting materials from the Ministry of Metallurgical Industry. – Hebei : Xuanhua Iron and Steel Company, 1981. – с. [без пагинации];

188. Xu Tianguì. Current status and development of domestic emulsion explosive production technology / Tianguì Xu. – Текст : непосредственный // Coal Mine Blasting. – 2001. – № 1. – с. [без пагинации];

189. Jiang Yeliang. Emulsion explosives academic seminar held in Nanjing / Yeliang Jiang. – Текст : непосредственный // Blasting Equipment. – 1982. – № [не указан]. – с. [без пагинации];

190. Beicai Yao. Emulsion Explosives New Technology Exchange and Promotion Conference / Yao Beicai. – Текст : непосредственный // Technical Exchange Materials. – 1982. – с. [без пагинации];

191. Li Bing. Research on the stability and characterization methods of emulsion explosives : дис. ... магистр хим. наук / Bing Li ; науч. рук. Hu Kunlun. – Huainan : Anhui University of Science and Technology, 2008. – 78 с. – Текст : непосредственный;

192. Xia Manman. Experimental study on the effects of different oil phase materials on the stability of latex matrix : дис. ... магистр хим. наук / Manman Xia ; науч. рук. Wu Hongbo. – Huainan : Anhui University of Science and Technology, 2018. – 64 с. – Текст : непосредственный;

193. Способ изготовления эмульсионного взрывчатого вещества и эмульсионное взрывчатое вещество, изготовленное этим способом : пат. RU 2388735 С1 Российская Федерация, МПК C06B 21/00, C06B 47/14, F42D 1/10 / Маслов Илья Юрьевич ; заявитель ЗАО «Спецхимпром». – № 2009126168/02 ; заявл. 09.07.2009 ; опубл. 10.05.2010. – 11 с. – Текст : непосредственный;

194. Шиман, Л. Н. Наливные эмульсионные взрывчатые вещества. ЭВВ «ЕРА» – продукция Государственного предприятия «НПО «Павлоградский химический завод» / Л. Н. Шиман, Е. Б. Устименко, В. В. Соболев // Надбаня наукових шкіл. – 2022. – № 1. – с. 133 – 138. – Текст : непосредственный;

195. Горинев, С. А. Научно-технические основы и технологии обеспечения устойчивой детонации эмульсионных взрывчатых веществ в скважинных зарядах : дис. ... д-ра техн. наук : 25.00.20 / С. А. Горинев ; ФГБУН Институт горного дела УрО РАН. – Екатеринбург, 2018. – 299 с. – Текст : непосредственный;

196. Забудкин И. Л. Сенсibilизация ЭВВ в патронах малого диаметра / И. Л. Забудкин, П. Г. Тамбиев, А. Э. Франк, Р. В. Гаврилко, Е. А. Петров. – Текст : непосредственный // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности : материалы VII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, 21 – 23 мая 2014 г., Бийск / Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ ; каф. «Машины и аппараты химических и пищевых производств», каф. «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», каф. «Биотехнология», каф. «Общей химии и экспертизы товаров». – Бийск : АлтГТУ, 2014. – с. 89 – 92;

197. Соснин, В. А. Особенности механизма детонации эмульсионных взрывчатых веществ / В. А. Соснин, С. Э. Межерицкий, Ю. Г. Печенев [и др.] – Текст : непосредственный // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 19. – с. 28 – 33;

198. Юношев, А. С. Скорость детонации эмульсионного взрывчатого вещества, сенсibilизированного полимерными микробаллонами / А. С. Юношев, А. В. Пластинин, С. И. Рафeyчик – Текст : непосредственный // Физика горения и взрыва. – 2017. – Т. 53, № 6. – с. 132 – 137. – DOI 10.15372/FGV20170616;

199. ГОСТ 4117-78. Тротил для промышленных взрывчатых веществ. Технические условия = TMT for industrial explosives. General requirements : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта СССР от

16 декабря 1978 г. № 82 : введен взамен ГОСТ 4117-67 : дата введения 1979-01-01 : с изм. № 1, 2, 3, 4, 5, 6 : дата введения последнего изменения 2023-01-01. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2001. – 15 с. – Текст : непосредственный;

200. ГОСТ 21984-76. Вещества взрывчатые промышленные. Аммонит № 6ЖВ и аммонал водоустойчивые. Технические условия = Commercial explosives. Water-proof ammonite No 6GW and ammonal. Specifications : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта СССР от 29 июня 1976 г. № 1619 : введен взамен ГОСТ 9073-64 в части аммонитов № 6К, № 6ЖВ, № 7 и № 7ЖВ, аммонала и динафталита : дата введения 1977-07-01 : с изм. № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 : дата введения последнего изменения 2023-01-01. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2004. – 6 с. – Текст : непосредственный;

201. ГОСТ 21988-76. Вещества взрывчатые промышленные. Граммониты. Технические условия = Commercial explosives. Grammonites. Specifications : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта СССР от 29 июня 1976 г. № 1619 : введен взамен ГОСТ 9073-64 в части зерногранулитов 30/70 и 80/20 : дата введения 1977-07-01 : с изм. № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 : дата введения последнего изменения 1999-03-01. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2004. – 8 с. – Текст : непосредственный;

202. ГОСТ 21987-76. Вещества взрывчатые промышленные. Гранулиты. Технические условия = Commercial explosives. Granulites. Specifications : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта СССР от 29 июня 1976 г. № 1619 : введен взамен ГОСТ 9073-64 в части гранулитов АС и С : дата введения 1977-07-01 : с изм. № 1, 2, 3, 4 и поправкой : дата введения последнего изменения 2005-11-01. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2004. – 6 с. – Текст : непосредственный;

203. Liu, L. Experimental study on water-resistant performance of emulsion explosive under condition of coupled deepwater pressure and soaking time / L. Liu, Y. Wang, J. Li, Z. Zhang, B. Xie. – Текст : непосредственный // Advances in Engineering Research : proc. of the International Forum on Mechanical, Control and Automation (IFMCA 2016), 2 – 4 декабря 2016 г. – Vol. 113. – Paris : Atlantis Press, 2017. – с. 864 – 869;

204. Скворцов, М. В. Опыт применения эмульсионных взрывчатых веществ при отработке глубоких горизонтов подземного рудника ПАО «Гайский гок» / М. В. Скворцов ; науч. рук. А. В. Красавин // Социально-экономические и экологические проблемы горной промышленности, строительства и энергетики : сборник материалов 15-ой Международной конференции по проблемам горной промышленности, строительства и энергетики, 29 – 30 октября 2019 г., Минск – Тула – Донецк : в 4 т. / ред. И. А. Басалай ; Белорусский национальный технический университет, Тульский государственный университет, Донецкий национальный технический университет. – Минск : БНТУ, 2019. – Т. 3. – с. 153 – 157.

205. Schettler, L. Effect of water on ANFO/emulsion blends in surface mine blasting / L. Schettler, S. Brashear. – Текст : непосредственный // Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, декабрь 1996 г. – Cleveland, OH : International Society of Explosives Engineers, 1996. – с. [без пагинации];

206. Zhang, Kai-Ming. Perspectives in the stability of emulsion explosive / Kai-Ming Zhang, Hai-Rong Zhao. – Текст : непосредственный // Adv Colloid Interface Sci. – 2022. – Sep;307:102745. – DOI 10.1016/j.cis.2022.102745;

207. Liu, Weitao. Effect of oil phase materials on the stability of emulsion explosives / Weitao Liu. – Текст : непосредственный // China's technology investment. – 2018. – 2018(4). – с. 388. – DOI 10.3969/j.issn.1673-5811.2018.04.363;

208. Sun, Jianding. Production and application of RJ series emulsion explosives / Jianding Sun. – Текст : непосредственный // Explosion and Shockwave. – 1983. – 1983(04). – с. 71 – 77;

209. Li Qing. Study on the interfacial activity of emulsifiers for emulsion explosives / Qing Li, Yunsheng Tian. – Текст : непосредственный // Engineering Blasting. – 1997. – 1997(03). – с. 35 – 38 + 82;

210. Pasquali, R. C. The studies on Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB): sixty years after William C. Griffin's pioneer work (1949 – 2009) / R. C. Pasquali, N. Sacco, C. Bregni. – Текст : непосредственный // Latin American Journal of Pharmacy. – 2009. – Vol. 28, № 2. – с. 313 – 317. – ISSN 0326-2383;

211. Zhang, Kai-Ming. Rheological properties and stability of emulsion explosive / Kai-Ming Zhang, Ni Ouqi. – Текст : непосредственный // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2015. – Т. 36, № 7. – с. 932 – 937. – DOI 10.1080/01932691.2014.942315;

212. Куприн, Р. В. Разработка, синтез и производство эмульгаторов обратных эмульсий марок «РХ» / Р. В. Куприн, И. Ю. Селин, И. Л. Коваленко. – Текст : непосредственный // Горная промышленность. – 2020. – № 4. – с. 81 – 82;

213. Zheng Hengwei. Experimental study on interfacial tension between oil and water phases of emulsion explosives / Hengwei Zheng. – Текст : непосредственный // Guangzhou Chemical Industry. – 2013. – 41(13). – с. 134 – 135 + 138. – DOI CNKI:SUN:GZHA.0.2013-13-051;

214. Miao Zhijun. Study on the oil phase characteristics of emulsion explosives : дис. ... магистр хим. наук / Zhijun Miao ; науч. рук. Wu Hongbo. – Huainan : Anhui University of Science and Technology, 2016. – 70 с. – Текст : непосредственный;

215. Fang Jie. Study on the rheological properties and stability of emulsion matrix / Jie Fang, Liqiong Wang, Bingnan Tu. – Текст : непосредственный // China Ordnance Society Civilian Explosives Professional Committee. Explosives. – 2013 : сб. докл. – [б. м.] : Civilian Explosives

Professional Committee of the China Ordnance Society; Editorial Department of Explosives Magazine, 2013. – с. 6.

216. Masalova, I. Effect of oil type on stability of high internal phase water-in-oil emulsions with super-cooled internal phase / I. Masalova, N. N. Tshilumbu, E. Mamedov, N. Sanatkaran. – Текст : непосредственный // Chemical Engineering Communications. – 2017. – Vol. 205, № 1. – с. 1 – 11. – DOI 10.1080/00986445.2017.1367669;

217. Wang, Xuguang. Relationship of structure and stability in emulsion explosive / Xuguang Wang, Yingfeng Shen. – Текст : непосредственный // Strategic Study of CAE. – 2000. – 2(2). – с. 24 – 29;

218. Application of potassium polyacrylate in emulsified matrix, emulsified matrix and preparation method and application thereof, emulsion explosive : пат. CN110183290A Китай, МПК C06B 23/00, C06B 31/28, C06B 21/00 / Fu Zhanda, Jia Xianfeng, Liu Jiandong ; заявитель Tangshan Normal University. – № CN201910485324.1 ; заявл. 05.06.2019 ; опубл. 30.08.2019. – Specification : 9 с. – Текст : непосредственный;

219. Composite emulsifier for emulsion explosives : пат. CN110256179A Китай, МПК C06B 23/00 / Zhang Kaiming, Huang Xiaolong, Huang Shengyu ; заявитель Nanjing Institute of Technology. – № CN201910652976.X ; заявл. 19.07.2019 ; опубл. 20.09.2019. – Specification : 4 с. ; Claims : 1 с. – Текст : непосредственный;

220. Compositions for high stabilization of emulsions : пат. US20220162350A1 США, МПК C09K 8/588, C09K 8/60 / Martin H., Moreau P. ; заявитель Halliburton Energy Services, Inc. – № US17/533,942 ; заявл. 24.11.2021 ; опубл. 26.05.2022. – Specification : 14 с. – Текст : непосредственный;

221. Compositions for high stabilization of emulsions : пат. EP3931229A1 ЕП, МПК C09K 8/588, C09K 8/60 / Martin H., Moreau P. ; заявитель Halliburton Energy Services, Inc. – № EP21188840.0 ; заявл. 30.07.2021 ; опубл. 05.01.2022. – Description : 12 с. – Текст : непосредственный;

222. A composition for high-stability emulsion : пат. CN113490699A Китай, МПК C09K 8/588, C09K 8/60 / Martin H., Moreau P. ; заявитель Halliburton Energy Services. – № CN202080075062.6 ; заявл. 30.07.2020 ; опубл. 22.10.2021. – Specification : 11 с. – Текст : непосредственный;

223. Emax's highly stable composition : пат. JP2022522446A Япония, МПК C09K 8/588, C09K 8/60 / Martin H., Moreau P. ; заявитель Halliburton Energy Services, Inc.. – № JP2021517125 ; заявл. 30.07.2020 ; опубл. 19.04.2022. – Specification : 13 с. – Текст : непосредственный;

224. Эмульгирующий состав для изготовления эмульсионных взрывчатых веществ : пат. RU2726518C1 Российская Федерация, МПК C06B 23/00, B01F 17/36 / Соснин А. В.,

Абдуллин К. Ф., Мельников В. Е., Мельников А. В., Абдуллина Ю. Ф. ; заявитель ООО «СпецРешения». – № 2019122573 ; заявл. 18.07.2019 ; опубл. 14.07.2020. – 6 с. – Текст : непосредственный;

225. An integrated composite oil phase for emulsion explosives and its preparation method : пат. CN111704515A Китай, МПК C06B 23/00 / Zhou Tao, Wu Yunyang, He Nan, Li Meng, Huang Kaixin ; заявитель Anhui Jinaobo Chemical Technology Co., Ltd.. – № CN202010632707.X ; заявл. 02.07.2020 ; опубл. 25.09.2020. – Specification : 3 с. ; Claims : 1 с. ; Attached photos : 1 с. – Текст : непосредственный;

226. Emulsion explosive with long-term storage stability and preparation method thereof : пат. CN111925259A Китай, МПК C06B 31/28, C06B 23/00 / Han Hongli, Liu Xiaojuan, Wang Xin, Liu Xuesong ; заявитель Henan Huatong Chemical Co., Ltd.. – № CN202010710060.8 ; заявл. 22.07.2020 ; опубл. 13.11.2020. – Specification : 4 с. ; Claims : 1 с. – Текст : непосредственный;

227. Эмульгатор для промышленных эмульсионных взрывчатых веществ : пат. RU2761063C2 Российская Федерация, МПК C06B 23/00, B01F 17/00 / Оверченко М. Н., Толстунов С. А., Мозер С. П. ; заявитель Оверченко М. Н. – № 2019115482 ; заявл. 21.05.2019 ; опубл. 02.12.2021. – 7 с. – Текст : непосредственный;

228. Эмульгатор для промышленных эмульсионных взрывчатых веществ : пат. RU2755074C2 Российская Федерация, МПК C06B 23/00, B01F 17/00 / Оверченко М. Н., Толстунов С. А., Мозер С. П. ; заявитель Оверченко М. Н. – № 2019116290 ; заявл. 27.05.2019 ; опубл. 13.09.2021. – 8 с. – Текст : непосредственный;

229. Эмульгатор для промышленных эмульсионных взрывчатых веществ : пат. RU2755079C2 Российская Федерация, МПК C06B 23/00, B01F 17/00 / Оверченко М. Н., Толстунов С. А., Мозер С. П. ; заявитель Оверченко М. Н. – № 2019116296 ; заявл. 27.05.2019 ; опубл. 13.09.2021. – 7 с. – Текст : непосредственный;

230. Preparation method of high-temperature fast chemically sensitized emulsion explosive with high storage stability : пат. CN113416112A Китай, МПК C06B 31/30, C06B 23/00 / Wang Shusheng, Luo Jiayong, Xi Xiuqing, Xiong Zhenhui ; заявитель Jiangxi Guotai Dragon and Lion Technology Co., Ltd.. – № CN202110825486.2 ; заявл. 21.07.2021 ; опубл. 21.09.2021. – Specification : 4 с. ; Claims : 1 с. – Текст : непосредственный;

231. A dynamic stability promoter for emulsion explosives : пат. CN114057530A Китай, МПК C06B 23/00 / Zhao Hairong, Zhang Kaiming, Duan Haibao, Zhang Hui, Liu Shaoxian ; заявитель Nanjing Xiaozhuang University. – № CN202111548433.7 ; заявл. 17.12.2021 ; опубл. 18.02.2022. – Specification : 5 с. ; Claims : 1 с. – Текст : непосредственный;

232. A compound grease for improving the stability of emulsion explosives : пат. CN114249624A Китай, МПК C06B 23/00, C06B 31/28, C06B 21/00 / Xu Pingli, Ye Zhiwen,

Gu Daobin, Miao Jinmei, Zhang Jie, Zhang Weibin ; заявитель Sinopec Yangzi Petrochemical Co., Ltd., China Petrochemical Corporation. – № CN202011019545.9 ; заявл. 24.09.2020 ; опубл. 29.03.2022. – Specification : 3 с. ; Claims : 1 с. – Текст : непосредственный;

233. A thixotropy improver for emulsion explosives : пат. CN114656312A Китай, МПК C06B 23/00 / Zhao Hairong, Zhang Kaiming ; заявитель Nanjing Xiaozhuang University. – № CN202210503653.6 ; заявл. 10.05.2022 ; опубл. 24.06.2022. – Specification : 4 с. ; Claims : 1 с. – Текст : непосредственный;

234. ГОСТ 23268.9-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения нитрат-ионов = Drinking medicinal, medicinal-table and natural-table mineral waters. Methods of determination of nitrate-ions : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 01 сентября 1978 г. № 2413 : введен впервые : дата введения 1980-01-01 : с изм. 1 : дата введения изменения 1982-01-01 / Государственный контроль качества минеральной воды и напитков. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2003. – 12 с. – Текст : непосредственный;

235. ГОСТ 33045-2014. Вода. Методы определения азотсодержащих веществ = Water. Methods for determination of nitrogen-containing matters : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 ноября 2014 г. № 1535-ст : введен взамен ГОСТ 4192-82, ГОСТ 18826-73 : дата введения 2016-01-01 : редакция, действующая с 06 сентября 2023 г. / соответствует международному стандарту ISO 6777:1984, NEQ. Качество воды. Определение нитритов. Молекулярно-абсорбционный спектрометрический метод = Water quality – Determination of nitrites. Molecular absorption spectrometric method. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 24 с. – Текст : непосредственный;

236. ПНД Ф 14.1:2:4.4-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой (с Изменениями и дополнениями № 1) : природоохранные нормативные документы федеральные // Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. – Москва, 2011. – 18 с. – Текст : непосредственный;

237. РД 52.24.523-2009. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления в кадмиевом редукторе : руководящий документ : дата введения 01.12.2009 // Росгидромет. ГУ ГХИ. – Ростов-на-Дону. – 2009. – 34 с. – Текст : непосредственный;

238. РД 52.24.528-2012. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)-этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления сульфатом гидразина : руководящий документ : дата введения 01.10.2012 // Росгидромет. ФГБУ «ГХИ». – Ростов-на-Дону. – 2012. – 32 с. – Текст : непосредственный;

239. РД 52.24.380-2017. Массовая концентрация нитратного азота в водах. Методика измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редуторе : руководящий документ : дата введения 10.01.2018 : дата редакции 24.04.2023 // Росгидромет. ФГБУ «ГХИ». – Ростов-на-Дону. – 2017. – 34 с. – Текст : непосредственный;

240. ВНИИОСуголь. Руководство по анализу шахтных вод : справочные материалы / С. И. Вековщина, Л. А. Федосеева, С. М. Марьяновская, Б. Б. Немковский, А. П. Ощепкова, Т. Н. Макаревич, А. С. Кузнецова, Л. Н. Пустосмехова // Пермь : ПВВКУ, 1980. – 286 с. – Текст : непосредственный;

241. ФГУП НИИ «ВОДГЕО». Методические рекомендации по определению химического состава подземных и поверхностных вод при инженерно-геологических изысканиях : методические рекомендации // М.: «ДАР\ВОДГЕО», 2003. – 46 с. – Текст : непосредственный;

242. Алукер, Н. Л. Спектрофотометрическое исследование солей нитратов и нитритов и их водных растворов / Н. Л. Алукер, М. Е. Herrmann, Я. М. Суздальцева. – Текст : непосредственный // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т. 127, № 12. – с. 906–911. – DOI 10.21883/OS.2019.12.48684.95-19;

243. РД 52.24.367-2010. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом : руководящий документ : дата введения 01.09.2010 // Росгидромет. Гидрохимический институт. – Ростов-на-Дону. – 2010. – 39 с. – Текст : непосредственный;

244. Султанов, Е. В. Исследование водоустойчивости энергоемких эмульсионных составов на основе аммиачной селитры : выпускная квалификационная работа по направлению подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность» / Е. В. Султанов ; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева». – Москва. – 2019. – 57 с. – Текст : непосредственный;

245. Chen Xianjun. Determination of the amount of free ammonium nitrate released from emulsion explosive matrix / Chen Xianjun, Xu Jing, Xu Miaomiao, Ouyang Wen. – Текст : непосредственный // Modern Mining. – 2022. – № 3 (вып. 635). – с. 182–184. – DOI CNKI:SUN:KYKB.0.2022-03-047;

246. МУ 08-47/178. Воды питьевые, минеральные, природные. Вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации нитрат-ионов : методические указания : дата введения

01.01.2021 // ФАО ГОУВПО «Томский политехнический университет». – Томск. – 2005. – 44 с. – Текст : непосредственный;

247. Хроматография : учебное пособие / [авт.-сост. В. В. Емельянов, Н. А. Бусарова, С. С. Пожарская и др.] ; под ред. В. В. Емельянова ; Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет». – Ростов-на-Дону : Изд-во Южного федерального университета, 2023. – 96 с. – ISBN 978-5-9275-4215-4. – Текст : непосредственный;

248. Hou Xueshi. Detection methods for semi-finished emulsion explosives / Xueshi Hou. – Текст : непосредственный // *Blasting Equipment*. – 1984. – № 3. – с. 26 – 27. – DOI CNKI:SUN:BPQC.0.1984-03-013;

249. Li Qing. Study on the stability of emulsion explosives during swelling process / Li Qing, Yang Renshu, Tian Yunsheng, Yang Yongqi. – Текст : непосредственный // *Journal of China University of Mining and Technology*. – 1997. – Т. 26, № 3. – с. [без пагинации]. – DOI CNKI:SUN:ZGKD.0.1997-03-012;

250. Song Jinqun. Discussion on the stability of emulsion explosives / Song Jinqun, Wang Xuguang. – Текст : непосредственный // *Journal of Explosives and Propellants*. – 2002. – № 1. – с. 36 – 40. – DOI CNKI:SUN:BGXB.0.2002-01-011;

251. Yang Renshu. Experimental study on several methods for characterizing the stability of emulsion explosives / Yang Renshu, Hu Kunlun. – Текст : непосредственный // *Coal Mine Blasting*. – 2007. – № 2. – с. 1 – 4. – DOI CNKI:SUN:MKBP.0.2007-02-001;

252. Hu Kunlun. Experimental study on physical properties affecting the stability of emulsion explosives / Hu Kunlun, Li Guang, You Kui, Han Tifei. – Текст : непосредственный // *Blasting Equipment*. – 2010. – Т. 39, № 4. – с. 15 – 17. – DOI CNKI:SUN:BPQC.0.2010-04-016;

253. Huang, W. Experimental research on influence of emulsifier on crystallization quantity of emulsion explosives under dynamic pressure / W. Huang, S. Yan, H. Wu, S. Yuan. – Текст : непосредственный // *Journal of Coal Science and Engineering (China)*. – 2011. – Vol. 17, № 1. – с. 100 – 103. – DOI 10.1007/s12404-011-0119-z;

254. Fang Zhimei. Study on a non-explosion test method for large-scale colloidal emulsion explosives / Fang Zhimei. – Текст : непосредственный // *Anhui Chemical Industry*. – 2014. – Т. 40, № 1. – с. 53 – 55. – DOI CNKI:SUN:AHHG.0.2014-01-023;

255. Al-Sabagh, A. M. Preparation and investigation of emulsion explosive matrix based on gas oil for mining process / A. M. Al-Sabagh, M. A. Hussien, M. R. Mishrif, A. E. El-Tabey, A. A. A. Elawady. – Текст : непосредственный // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 238. – с. 198 – 207. – DOI 10.1016/j.molliq.2017.04.085;

256. Кузнецов, О. А. Острое отравление метанолом с благоприятным исходом (серия клинических наблюдений) / О. А. Кузнецов, А. В. Федоров. – Текст : непосредственный // Наркология. – 2019. – Т. 18, № 4. – с. 64 – 67. – DOI 10.25557/1682-8313.2019.04.64-67;

257. ГОСТ 2-2013. Селитра аммиачная. Технические условия = Ammonium nitrate. Specifications : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 05.12.2013 № 2158-ст : введен взамен ГОСТ 2-85 : дата введения 2014-07-01 : с изм. № 1, 2 и поправками : дата введения последнего изменения 2022-05-01 / подготовлен Техническим комитетом по стандартизации ТК 84 «Неорганические продукты азотной группы на базе аммиака и азотной кислоты» (ОАО «ГИАП»). – Москва : Стандартинформ, 2020. – 23 с. – Текст : непосредственный;

258. ГОСТ 828-77. Натрий азотнокислый технический. Технические условия = Technical sodium nitrate. Specifications : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 09 декабря 1977 г. № 2842 : введен взамен ГОСТ 828-68 : дата введения 1979-01-01 : с изм. № 1, 2, 3, 4, 5 : дата введения последнего изменения 2000-01-01. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2002. – 11 с. – Текст : непосредственный;

259. ГОСТ 20799-2022. Масла промышленные. Технические условия = Industrial oils. Specifications : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10.10.2022 № 1119-ст : введен взамен ГОСТ 20799-88 : дата введения 2023-07-01 / подготовлен Федеральным государственным бюджетным учреждением «Российский институт стандартизации» (ФГБУ «РСТ»), Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 031 «Нефтяные топлива и смазочные материалы». – Москва : ФГБУ «РСТ», 2022. – 9 с. – Текст : непосредственный;

260. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия = Diesel fuel. Specifications : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22.11.2013 № 1871-ст : введен взамен ГОСТ 305-82 : дата введения 2015-01-01 : с поправками : дата введения последней поправки 2025-05-13 / подготовлен Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП»), Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы». – Москва : Стандартинформ, 2019. – 9 с. – Текст : непосредственный;

261. Мартынова, М. О. Определение дисперсности эмульсионной системы «окислитель – горючее» методом цифровой микрофотографии : выпускная квалификационная работа по

направлению подготовки 280700 «Техносферная безопасность» / М. О. Мартынова ; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева». – Москва. – 2016. – 52 с. – Текст : непосредственный;

262. Наумова, М. О. Микрофотографическое исследование физико-химической стабильности эмульсионной дисперсии «окислитель-горючее» : магистерская диссертация по направлению подготовки 280700 «Техносферная безопасность» / М. О. Наумова ; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева». – Москва. – 2018. – 115 с. – Текст : непосредственный;

263. Булушев, Д. А. Количественное определение нитрат-иона в водных растворах, контактирующих с эмульсией на основе аммиачной селитры / Д. А. Булушев, Е. В. Султанов, С. П. Смирнов. – Текст : непосредственный // III Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности, Москва, 24 – 25 апреля 2018 г. : материалы конференции. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2018. – с. 67 – 71;

264. Султанов, Е. В. Методы оценки миграции нитрат-иона в окружающую среду / Е. В. Султанов, С. П. Смирнов. – Текст : непосредственный // IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности, Москва, 21 – 22 апреля 2020 г. : материалы конференции. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2020. – с. 94 – 98;

265. Султанов, Е. В. Оценка выбросов азотсодержащих соединений и технологии применения промышленных ВВ на основе аммиачной селитры : выпускная квалификационная работа по направлению подготовки 20.04.01 «Техносферная безопасность» / Е. В. Султанов ; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева». – Москва, 2021. – 71 с. – Текст : непосредственный;

266. Булушев, Д. А. Определение водоустойчивости аммиачно-селитренных промышленных взрывчатых веществ / Д. А. Булушев, Е. В. Султанов, Н. И. Акинин. – Текст : непосредственный // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – № 1. – с. 41 – 50;

267. Горинов, С. А. Инициирование и детонация эмульсионных взрывчатых веществ / С. А. Горинов. – Йошкар-Ола : Стринг, 2020. – 214 с. – ISBN 978-5-91716-635-3. – Текст : непосредственный;

268. Revey, G. F. Practical methods to reduce ammonia and nitrate levels in mine water / G. F. Revey. – Текст : непосредственный // Mining Engineering. – 1996. – Vol. 48, № 7. – с. 61 – 64;

269. Kawatra, S. K. Fundamental Principles of Froth Flotation // SME Mining Engineering Handbook / ред. P. Darling. – 3-е изд. – вып. 2. – Littleton, CO: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2011. – с. 1517 – 1531. – ISBN 978-0-87335-264-2. – Текст : непосредственный;

270. ГОСТ Р 57719-2017. Горное дело. Выработки горные. Термины и определения = Mine working. Terms and definitions : национальный стандарт РФ : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26.09.2017 № 1247-ст : введен впервые : дата введения 2018-06-01. – Москва : Стандартинформ, 2018. – 19 с. – Текст : непосредственный;

271. Сборник рекомендуемых терминов. Вып. 5: Терминология горного дела. Горные работы и элементы систем разработки твердых полезных ископаемых / под ред. акад. А. М. Терпигорева. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 21 с. – Текст : непосредственный;

272. Kadlec, R. H. Treatment Wetlands / R. H. Kadlec, S. D. Wallace. – 2-е изд. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008. – 1016 с. – ISBN 978-1-56670-526-4. – DOI 10.1201/9781420012514. – Текст : непосредственный;

273. Шенников, А. П. Введение в геоботанику : учебник для биол. фак. ун-тов. – Ленинград : Изд-во Ленинградского ун-та, 1964. – 448 с.;

274. Дедю, И. И. Экологический энциклопедический словарь / И. И. Дедю ; предисл. В. Д. Федорова. – Кишинев : Гл. ред. Молд. сов. энцикл., 1990. – 406 с. – ISBN 5-88550-006-1. – Текст : непосредственный;

275. ГОСТ Р 56828.38-2018. Наилучшие доступные технологии. Окружающая среда. Термины и определения = Best available techniques. Natural environment. Terms and definitions : национальный стандарт РФ : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22.05.2018 № 269-ст : введен впервые : дата введения 2019-01-01. – Москва : Стандартинформ, 2018. – 29 с. – Текст : непосредственный;

276. СП 91.13330.2012. Подземные горные выработки. Актуализированная редакция СНиП II-94-80 : свод правил : утв. Приказом Минрегиона России от 30.06.2012 № 283 ; ред. от 17.12.2021 (Изменение № 1, введено с 18.01.2022). – Москва : Минрегион России, 2012. – Текст : непосредственный;

277. Рекомендации по проектированию хвостовых хозяйств предприятий металлургической промышленности / разработан ВНИИ ВОДГЕО; ГПИ «Союзводоканалпроект»; утв. ВОДГЕО. – М. : Стройиздат, 1975. – 176 с. – Текст : непосредственный;

278. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия : учебник для вузов / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 5-е изд., испр. – Москва : Высшая школа, 2007. – 444 с. – ISBN 978-5-06-005900-7. – Текст : непосредственный;

279. Rosen, M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena / M. J. Rosen, J. T. Kunjappu. – 4-е изд. – Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, 2012. – ISBN 978-0-470-54194-4. – DOI 10.1002/9781118228920. – Текст : непосредственный.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Таблица 17 – Стандартный комплект оборудования и принадлежностей для приготовления эмульсии в лабораторных условиях

№	Оборудование	Технические характеристики, требования
1	весы лабораторные	модель VIBRA CJ-3200ER Shinko, точность взвешивания 0,1 г
2	весы лабораторные	модель VIBRA CJ-220ER Shinko, точность измерения 0,01 г
3	термометр лабораторный	модель Checktemp HI98501
4	pH-метр	модель HANNA HI 2211-02 pH/С-метр микропроцессорный с автоматической калибровкой и автотермокомпенсацией, -2.00...16.00 pH
5	набор стандарт-титров	pH 1,68; 4,01; 6,86; 7,01, 10,01
6	электронагревательная плитка	модель Midea MC-IN2101
7	водяная баня-термостат	модель Ulab UT-4304E
8	миксер	модель VITEK VT-1404 W/Y (бытовой) с комплектом перемешивающих лопаток рамочного типа «D» и пятью скоростными режимами диапазоном от 800 до 1300 об/мин. Мощность электропривода 300 Вт
9	сушильный шкаф	модель Heraeus. Шкаф принудительный конвекции, поддерживающий температуру 50...350 °C
10	часы (таймер)	—
11	коррозионностойкая металлическая кружка	1,0 дм ³
12	лабораторный стакан конический полипропиленовый	0,8 дм ³
13	контейнер пищевой	материал исполнения полипропилен

Приложение 2

Таблица 18 – Комплект оборудования для контроля качества эмульсионного образца

№	Оборудование	Технические характеристики, требования
1	ротационный вискозиметр	модель Fungilab Smart. Набор шпинделей для вязкотекучих веществ
2	цифровой измеритель иммитанса с датчиком по электропроводности	модель VICI VC 6013, с диапазоном измерений до 20 мФ
3	испытательная камера тепла-холода	модель KTX-74-40/165 температурный диапазон от -40 до +165 °С
4	оптический цифровой микроскоп	модель Motic DM 111, интегрированный с цифровой камерой. Увеличение объекта в 400 – 1000 раз, 10- или 15-кратный монокуляр, набор 4-, 10-, 40-, 100-кратных объективов ахроматического типа с апертурой 0,9. Технические характеристики цифровой камеры микроскопа: разрешение камеры: 800 · 600 пкс, размер матрицы 1 – 5 Мпкс. Калибровочный слайд. Программное обеспечение Motic Live Imaging
6	весы лабораторные	модель VIBRA CJ-3200ER Shinko, точность взвешивания 0,1 г
8	мерный металлический стакан из коррозионностойкой стали	0,3 – 0,4 дм ³
9	шпатель	—

Приложение 3

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

АО «НИТРО СИБИРЬ»
ул. Старая Басманная, д. 13, кв. 3
Москва, 105066
тел.: +7 499 267 03 85
e-mail: reception@nitros.ru
www.nitros.ru
ОКПО 05608605, ОГРН 1027700083795
ИНН/КПП 7701035318/770101001



«NITRO SIBIR» AO
13 Staraya Basmanная St., Apt. 3
Moscow, 105066
tel.: +7 499 267 03 85
e-mail: reception@nitros.ru
www.nitros.ru
ОКПО 05608605, ОГРН 1027700083795
ИНН/КПП 7701035318/770101001

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор, д.т.н.

Е. И. Жученко
МП


«21» Октября 2025 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Результатов диссертационной работы Д. А. Булушева на тему
«ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭМУЛЬСИОННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ
ВЕЩЕСТВА С ПОВЫШЕННОЙ ВОДОУСТОЙЧИВОСТЬЮ», выдвинутой на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Результаты экспериментальных исследований, выполненных Д. А. Булушевым, по обоснованию рецептурных и технологических способов повышения водоустойчивости ЭВВ в процессе их производства и применения для минимизации загрязнения окружающей среды и добываемых горных материалов их водорастворимыми компонентами использованы в процессе выполнения НИОКР по разработке технологического процесса производства ЭВВ «СИБИРИТ®» в подземных условиях с использованием модулей зарядных подземных собственного производства. Технология выполнена в полном соответствии с актуальными нормативными требованиями.

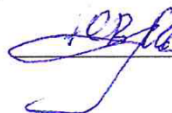
Разработанная технология подвергнута промышленным испытаниям и экспертной оценке внутреннего аудита компании, в рамках которых доказана ее эффективность.

Директор технического департамента



А. Н. Константинов

Директор департамента по развитию
взрывных технологий,
кандидат технических наук



Ю. В. Александров