

**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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» на кафедре техносферной безопасности

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор, заведующий кафедрой техносферной
безопасности, федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева»
Акинин Николай Иванович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор, главный эксперт по энергонасыщенным
материалам Акционерного Общества «Федеральный
Научно-Производственный Центр «Алтай»
Петров Евгений Анатольевич

кандидат технических наук, директор Автономной
Некоммерческой Научной Организации «Научно-
исследовательский Институт Технологий и
Безопасности Взрывных Работ»
Маслов Илья Юрьевич

Ведущая организация АО «Государственный научно-исследовательский
институт «Кристалл»

Защита состоится «18» декабря 2025 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.02 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в Малом актовом зале имени А.П. Бородина.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», а также на официальном сайте:

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «__» 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ 2.6.02
доктор химических наук, профессор



Козловский Р. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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» 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 т. ч., аммиачно-селитренных (далее – АС-ПВВ), возникает только после их взрывчатого превращения, загрязнение начинается сразу после того, как появляется контакт сформированной в процессе механизированного заряжания колонки безболочного заряда АС-ПВВ с горной породой и (или) внутрискважинными водами. Заряжание обводненных скважин – не редкость, и по некоторым данным может составлять треть от общего количества буровзрывных работ (далее – БВР). 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 т. д. 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: $44 - 75 \text{ мг/дм}^3 NO_3^-$, $0,7 - 3,5 \text{ мг/дм}^3 NO_2^-$, $1 - 3 \text{ мг/дм}^3 NH_4^+$. 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). 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». Положения ГОСТ 17.1.3.06-82 и ГОСТ 17.1.3.13-86 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. 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...» 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 эти загрязнители относятся к химическим веществам, которые могут поступать в воду из материалов и реагентов, которыми выступают заряды аммиачно-селитреных промышленных взрывчатых веществ. На основании приведенных данных большинству водных ресурсов в зоне функционирования предприятий горнодобывающей промышленности присвоен низкий класс качества воды по ГОСТ Р 58556-2019.

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») 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 ВВ ($S_{пл}$, м²) за определенное время контакта этого заряда с водой. Одновременно, определение водоустойчивости большинства ПВВ регламентирована ГОСТ 14839.13-2013; для энергоемких эмульсий ГОСТ 32411-2013, 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. 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 экономический 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 распространность 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 ПДК_{р.з.} (формалин).

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

Задачи работы:

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 высокогенеретических 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 титrimетрического 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

Установлены ключевые закономерности, определяющие и регулирующие водоустойчивость ЭВВ. Обоснованы способы повышения водоустойчивости ЭВВ, которые включают рецептурные приемы компоновки состава топливной фазы высокогенеретической 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

– 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 добывческих 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 добывческими полезными ископаемыми;

– 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 сенсибилизирующих 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. Наработка 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;
- определение коэффициента иммитанса (электроемкости) с помощью специального датчика по электропроводности и измерителя иммитанса по ГОСТ 32411-2013;
- 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;
- темперирование (термоциклирование) образцов в испытательной камере тепла-холода;
- количественное определение водоустойчивости эмульсий титrimетрическим методом по ГОСТ 32411-2013;
- 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.

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

эмulsionионных 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 результатов обусловлена 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.

Личный вклад автора

Автор провел литературный поиск и анализ литературных источников. Автором собственноручно получены объекты исследования и основная часть экспериментальных данных, проведена их необходимая обработка, подготовка публикаций. Обсуждение результатов и написание научных публикаций проведено автором при участии научного руководителя.

Апробация работы: 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.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus, Chemical Abstracts. Результаты научного исследования были представлены на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 7 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, словаря терминов и списка литературы. Общий объем работы 154 страницы, включая 30 рисунков, 18 таблиц, библиографию из 279 наименований и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность повышения водоустойчивости высокоэнергетических ЭВВ в связи с интенсификацией БВР в горнодобывающей промышленности, негативным экологическим воздействием соединений азота (преимущественно нитратов, преобразуемых в другие соединения в ходе естественных процессов) на окружающую среду, особенно водные ресурсы, расположенные вблизи горнодобывающих предприятий, а также загрязнением добываемого горного материала, вызывающим трудности его переработки. Сформулированы цели исследования, изложены научная новизна и практическая значимость.

В первой главе на основе анализа литературных данных рассмотрены причины проблемы водоустойчивости ЭВВ, энергетически сопоставимых с тротилсодержащими промышленными взрывчатыми составами (таблица 1). Приведен обзор мировой и отечественной статистики применения различных типов ПВВ, обоснована необходимость перехода к водоустойчивым рецептограм. Представлены литературные сведения о влиянии загрязнения от применения АС-ПВВ, в результате которого возможно накопление нитратов в природных водах до концентраций в разы превышающих ПДК, что приводит к нарушению экосистем и технологическим проблемам переработки горных материалов в разрезе общемировой практики. По итогам обзора сформулированы задачи исследования.

Таблица 1 – Тротиловый эквивалент некоторых ПВВ

Тротиловый эквивалент (по теплоте взрыва)	
ТНТ	1,00
Аммонит № 6ЖВ (АС/ТНТ = 79/21)	1,03
Граммонит (АС/ТНТ = 30/70)	0,95
ЭВВ (АС/НП/Вода = 77/7/16)	0,80 – 1,10

* НП – нефтепродукт

Во второй главе изложена методическая часть экспериментального исследования водоустойчивости ЭНА. Рассмотрены существующие аналитические подходы к определению нитрат-ионов в водных растворах. Описан разработанный в работе новый методический алгоритм определения водоустойчивости с помощью инструментального способа высокоэффективной ионной хроматографии (рисунок 1). Обосновываются преимущества его использования для определения водоустойчивости высокоэнергетических ЭНА.

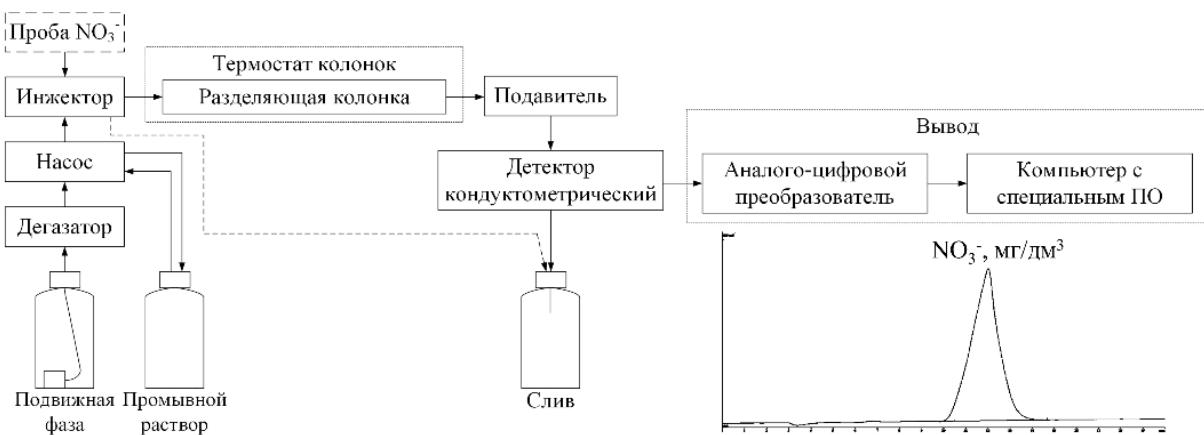


Рисунок 1 – Принципиальная схема способа хроматографического определения концентрации нитрат-ионов в водных пробах, контактирующих с ЭНА

Для разработки алгоритма установлено влияние на водоустойчивость ЭНА времени и площади контакта с водой (рисунок 2), с увеличением которых наблюдается пропорциональный рост концентрации нитрат-ионов в пробах. В результате для процедуры лабораторной пробоподготовки было нормировано время контакта (24 часа) образцов ЭНА с водой.

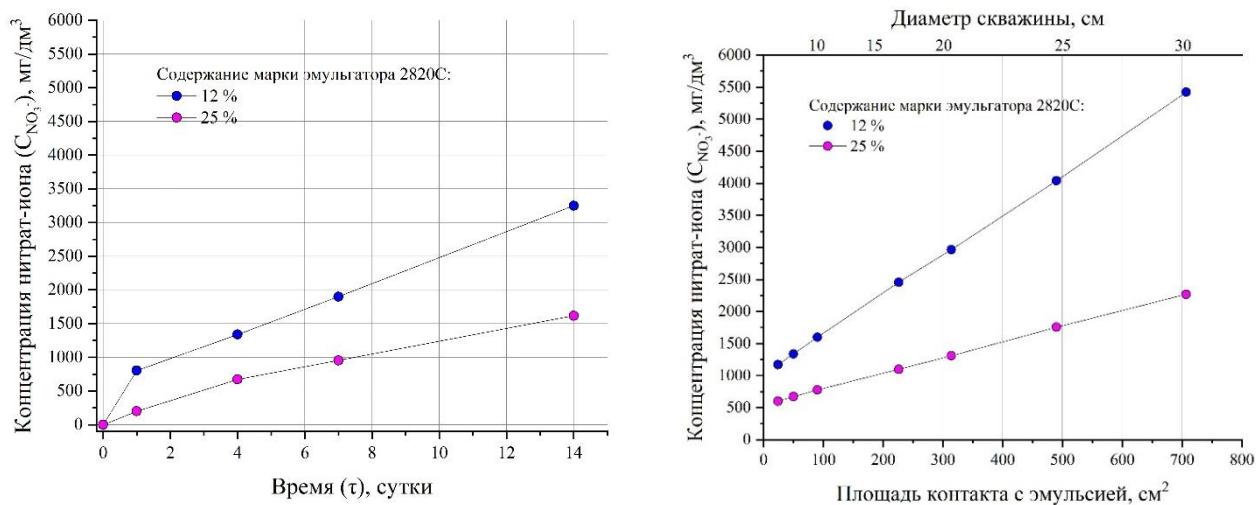


Рисунок 2 – Зависимости «Концентрация – Время» и «Концентрация – Площадь» для процесса перехода нитрат-иона из образца ЭНА в контактную воду

В третьей главе рассмотрены рецептурные принципы сочетания компонентов в составе ЭНА, обеспечивающие высокоэнергетические характеристики ЭВВ. В таблице 2 приведен типовой состав ЭНА, в отношении которого в работе исследованы пути повышения его водоустойчивости.

Таблица 2 – Типовой состав образцов ЭНА

	Содержание, % масс.
ПАВ – эмульгатор	0,7 – 2,0
индустриальное масло/дизельное топливо или их смеси	5,0 – 6,3
аммиачная селитра или ее смеси с натриевой селитрой	77,0
вода	16,0

Определены требования к свойствам компонентов и их функциональность в составе взрывчатой эмульсии. Перечислены рецептурные инструменты, позволяющие оптимизировать водоустойчивость ЭНА с сохранением ее энергетических свойств. Представлены рецептуры образцов ЭНА, направленные на повышение водоустойчивости.

В четвертой главе приведены результаты экспериментального исследования закономерностей между составом топливной фазы (далее – ТФ), составом РО и водоустойчивостью ЭНА, а также ее взаимосвязи с физико-химической стабильностью изготовленных лабораторным способом эмульсионных образцов. На основании известных данных о том, что физико-химическая стабильность обратных эмульсий главным образом обеспечивается интенсивностью диспергирования РО в жидким горючем и зависит от типа нефтепродукта ТФ, типа и содержания эмульгатора, установлено влияние этих факторов на водоустойчивость ЭНА.

1. Установлена зависимость водоустойчивости от содержания в составе ЭНА горючего компонента. При этом учитывалось, что варьирование процента топлива в составе ЭНА возможно в узком диапазоне содержания ТФ в эмульсии от 5 до 12 % масс. (что продиктовано «нулевым» кислородным балансом между окислителем и горючим, который в значительной степени определяет взрывчатые свойства эмульсионного состава).

2. Определена водоустойчивость ЭНА с различной вязкостью (рисунок 3), для чего в составе ТФ использовали: индустриальные масла разных марок или дизельное топливо (далее – ДТ).

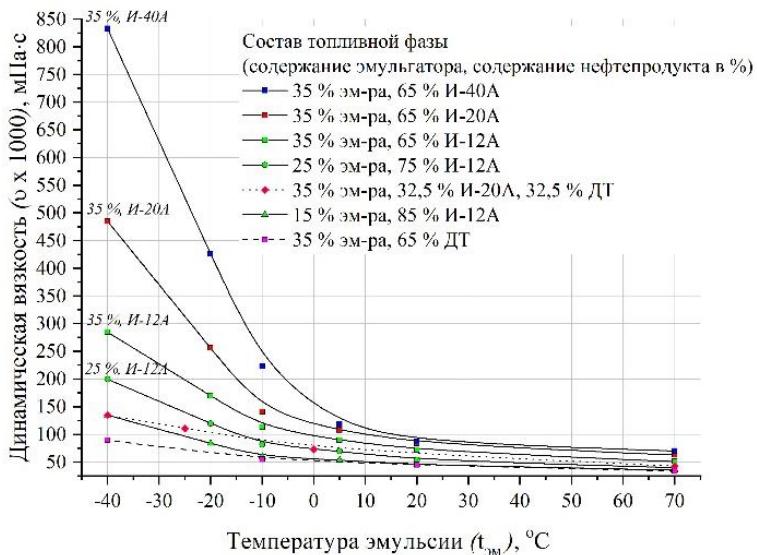


Рисунок 3 – Динамическая вязкость ЭНА на основе различных нефтепродуктов

Показано, что для ЭНА вне зависимости от вязкости входящего в их состав горючего компонента характеристика «Водоустойчивость – Содержание ТФ» имеет слабо выраженный минимум (рисунок 4), что может объясняться оптимальными условиями образования эмульсионной дисперсии и быть связано с достижением критической концентрации мицелообразования ПАВ (эмульгатора) в растворе горючего. Абсолютное значение водоустойчивости в точке минимума составляет $0,01 – 0,02 \text{ кг}/\text{м}^2$. При этом для всех видов нефтепродуктов наилучшее значение водоустойчивости обнаружено при содержании топливной фазы в составе ЭНА равным 7,0 % масс.

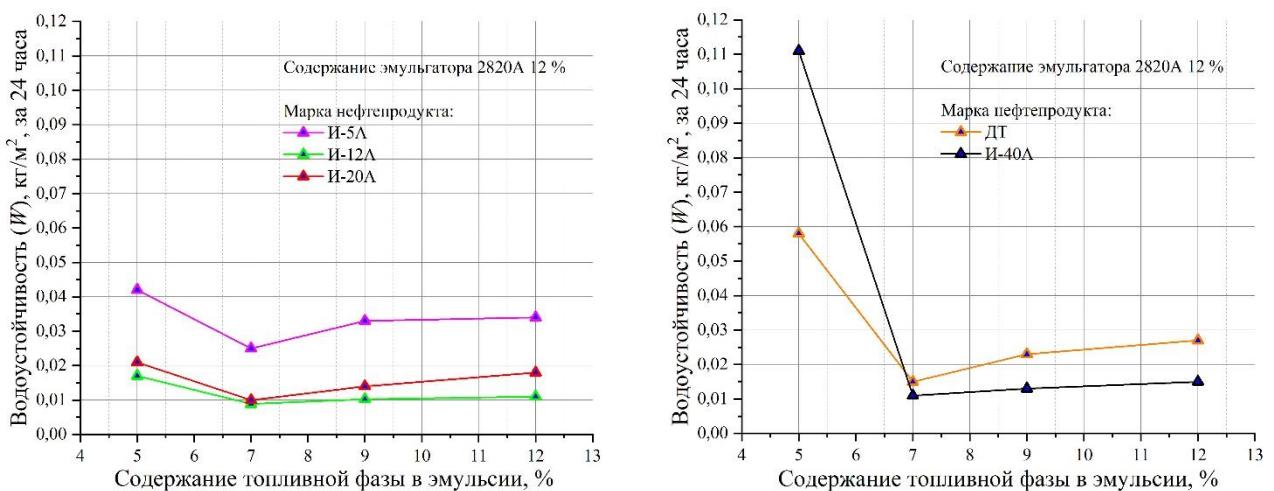


Рисунок 4 – Зависимость водоустойчивости от содержания ТФ в составе ЭНА

3. Установлено, что в значительной степени водоустойчивостью ЭНА можно управлять за счет количества и качества, входящего в ее состав эмульгатора, поддерживая значения показателя на уровне $0,01 \text{ кг}/\text{м}^2$ и ниже.

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

- анионные – распространены в виде солей жирных кислот (алкильные карбоксилаты, сульфонаты, сульфаты и др.);
- 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, моноолеат сорбитана)
- неионогенные высокомолекулярные – полимерные ПАВ в виде производных полизобутилен алкенилянтарного ангидрида (далее – ПИБСА).

Из всех групп наиболее пригодными 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 $0,01 \text{ кг}/\text{м}^2$ и ниже, показала, что это возможно при содержании эмульгатора в ТФ типа ПИБСА 18 % и выше (таблица 3).

Таблица 3 – 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), $\text{кг}/\text{м}^2$		
		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

4. Высокий качественный уровень современных ПАВ позволяет получать физико-химически стабильные ЭНА даже в случае, если в топливную фазу таких эмульсий входят низковязкие нефтепродукты: масла марок И-12А, И-5А или дизельное топливо. 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 таком же уровне ($0,01 \text{ кг}/\text{м}^2$), как в случае использовании вязкой марки И-40А (таблица 4).

Таблица 4 – 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

5. Установлено, что влияние состава РО на водоустойчивость носит слабый характер и проявляется в основном через связь рецептурной компоновки окислителя с общей физико-химической стабильностью ЭНА. Так показано, что замена части нитрата аммония на нитрат натрия увеличивает продолжительность нахождения ЭНА в стабильном состоянии (без признаков кристаллизации) в $\approx 1,2$ раза, водоустойчивость состава от этого практически не меняется.

6. С целью расширения взглядов на понятие «Водоустойчивость» была проведена оценка этого показателя для смесевых ЭВВ, как подвида ЭВВ, в которые для удешевления вводят АСДТ (смесь гранулированной аммиачной селитры с ДТ). Приведенные на диаграмме результаты обнаруживают, что присутствие 25 или 50 % АСДТ в смеси с эмульсией значительно усиливает выделение нитрат-иона в водную пробу (рисунок 5). Значения водоустойчивости в первые и четвертые сутки составляют от 0,3 до 0,5 кг/м². Сравнение этих данных с водоустойчивостью «чистой» эмульсии ($\sim 0,01 - 0,02$ кг/м²) показывает, что количественные потери аммиачной селитры в воду у смесей с гранулированной селитрой в 12 – 14 раз больше и усиливаются с увеличением доли АСДТ, представляющего собой активный источник нитрат-иона.

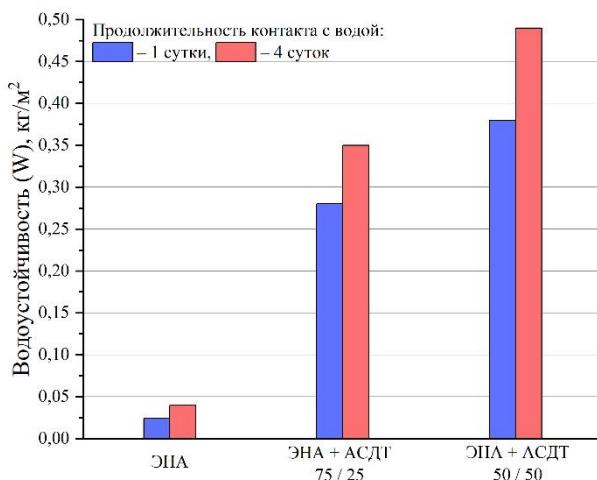


Рисунок 5 – Сравнение водоустойчивости эмульсии и смесевого состава, содержащего

25 и 50 % АСДТ

В пятой главе проведен анализ совокупности численных значений водоустойчивости, полученных в результате проведенных исследований, в результате чего установлено, что при условии продолжительности испытания равного 24 часам для большинства случаев ЭНА значения водоустойчивости не превышают $0,1 \text{ кг}/\text{м}^2$. Эмульсионные составы с водоустойчивостью выше $0,1 \text{ кг}/\text{м}^2$, примером которых в этой работе являются смеси эмульсии с АСДТ, следует относить к водонеустойчивым. Тогда значение $0,1 \text{ кг}/\text{м}^2$ можно установить, как граничное для разделения ЭВВ на водоустойчивые и неустойчивые; а значения $0,01 - 0,02 \text{ кг}/\text{м}^2$ как границу, ниже которой ЭВВ характеризуется повышенной водоустойчивостью.

Приняв такой взгляд на шкалу водоустойчивости в контексте ее зависимости от содержания эмульгатора в ТФ, можно утверждать, что эмульсия становится водоустойчивой при введении состав 18 % полимерного эмульгатора (типа ПИБСА) и приобретает минимальные (наилучшие) значения водоустойчивости в случае повышения содержания эмульгатора до 25 %. В подтверждение этого положение минимума на зависимостях «Водоустойчивость – Содержание эмульгатора» для эмульсий, стабилизованных широко распространенным полимерным эмульгатором типа ПИБСА марки LZ2820 находится при 25 % его содержания в ТФ (рисунок 6).

При этом же содержании в приведенном примере вязкость эмульсии достигает значений $(80 - 100) 000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ – границы, при которой утрачивается возможность перекачивать эмульсию без потери стабильности (рисунок 6). Поэтому стремление к обеспечению водоустойчивости путем неограниченного повышения вязкости ЭНА невозможно. При определенной высокой вязкости из-за потери текучести при перекачивании (перемешивании) ЭНА разрушаются с потерей части содержащегося в эмульсии раствора нитрата аммония, что негативно сказывается на водоустойчивости.

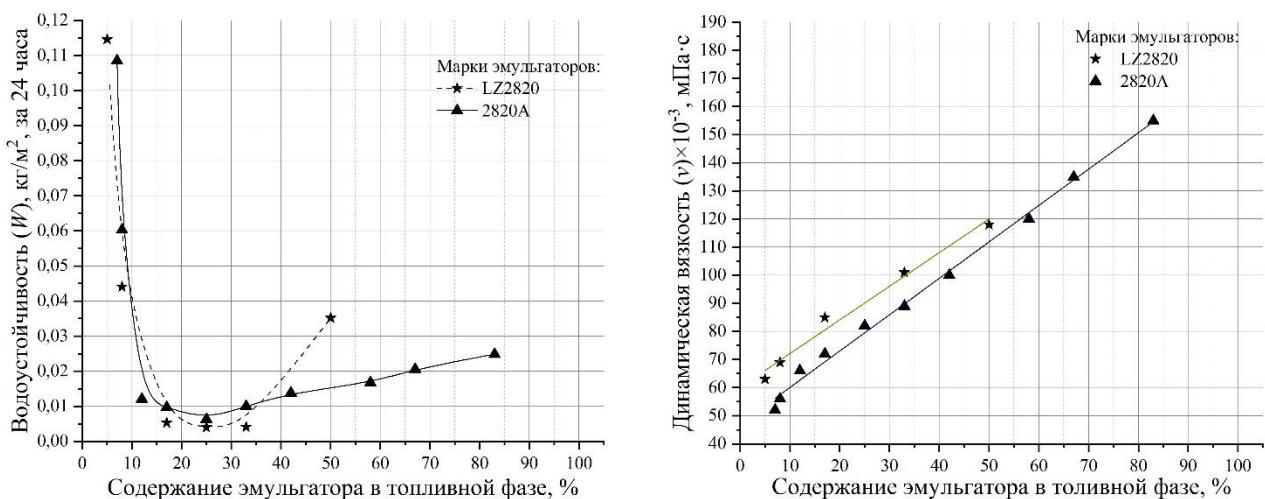


Рисунок 6 – Зависимость водоустойчивости и динамической вязкости ЭНА от содержания эмульгатора в ТФ

В технологических целях определение показателя водоустойчивости можно рекомендовать для обоснования технологических параметров и режимов производства эмульсионной основы ЭВВ. Согласно экспериментальным данным (рисунок 7), 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.

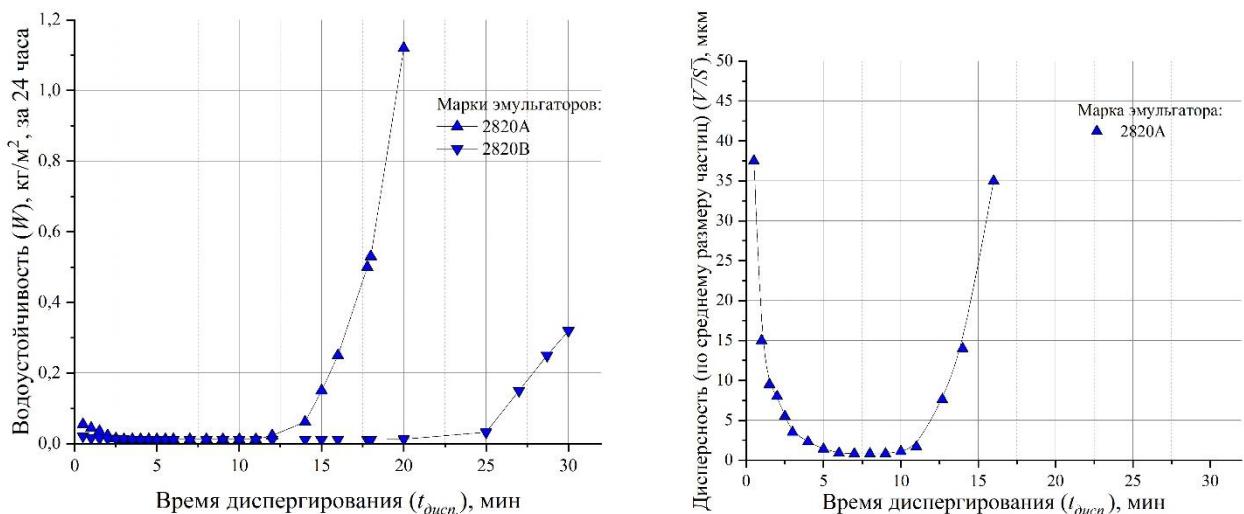


Рисунок 7 – Зависимости водоустойчивости и дисперсности ЭНА от времени диспергирования

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отмечается, что проведенное исследование является завершенным в определении факторов, влияющих на обеспечение экологической и промышленной безопасности при ведении БВР в обводненных условиях. Работа направлена на повышение водоустойчивости высокоэнергетических ЭВВ за счет оптимизации их рецептуры и минимизации вымывания из них водорастворимых компонентов, главным образом нитрат-ионов, способных загрязнять подземные и поверхностные воды в зоне функционирования горнодобывающих предприятий.

Таким образом, в рамках этого исследования проведено изучение 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.

2. Показано, что существует зависимость между временем диспергирования в процессе образования 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 $0,1 \text{ кг}/\text{м}^2$ для водоустойчивых ЭНА. Зона значений показателя $0,01 - 0,02 \text{ кг}/\text{м}^2$ характеризует ЭНА и ЭВВ, как вещество с повышенной водоустойчивостью.

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.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Булушев, Д. А. Определение водоустойчивости аммиачно-селитренных промышленных взрывчатых веществ / **Д. А. Булушев**, Е. В. Султанов, Н. И. Акинин, С. П. Смирнов // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – № 1. – С. 41 – 50. (**Chemical Abstracts**)
2. Булушев, Д. А. Повышение водоустойчивости эмульсий на основе нитрата аммония / **Д. А. Булушев**, Е. В. Султанов, Н. И. Акинин // Горный журнал. – 2024. – № 12. – С. 88 – 91. – DOI 10.17580/gzh.2024.12.12 (**Scopus**)
3. Булушев, Д. А. Снижение экологической нагрузки на водную среду Крайнего Севера и приравненных местностей от применения промышленных взрывчатых веществ на основе обратной эмульсии / **Д. А. Булушев**, Н. И. Акинин // Химическая промышленность сегодня. – 2025. – № 4. – С. 88 – 92. (**Chemical Abstracts**)

Публикации в прочих изданиях:

1. Булушев, Д. А. Снижение экологического вреда от применения аммиачно-селитренных промышленных взрывчатых веществ / **Д. А. Булушев**, Е. В. Султанов, Н. И. Акинин, С. П. Смирнов // Взрывное дело. – 2023. – № 141/98 – С. 168 – 184.

Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях (конференциях, съездах, симпозиумах, конгрессах):

1. 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 // III Международная конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции, Москва, 24 – 25 апреля 2018 года. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – С. 67 – 71.
2. Султанов, Е. В. Количественное определение газовой вредности и содержания оксидов азота (II) в продуктах взрыва модельных промышленных составов на основе нитрата

аммония / Е. В. Султанов, **Д. А. Булушев**, Н. И. Акинин // V Международная конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции, Москва, 17 – 18 мая 2022 года. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – С. 137 – 142.

3. Султанов, Е. В. Количественное определение оксидов азота (II) в продуктах взрыва модельных промышленных составов на основе нитрата аммония / Е. В. Султанов, **Д. А. Булушев**, Н. И. Акинин, С. П. Смирнов // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 10 (259). – С. 124 – 128.

4. Султанов, Е. В. О методиках оценки выбросов и сбросов загрязняющих веществ при применении аммиачно-селитренных промышленных взрывчатых веществ эмульсионного типа / Е. В. Султанов, **Д. А. Булушев**, Н. И. Акинин // Образование и наука для устойчивого развития: XV Международная научно-практическая конференция: материалы конференции: в 2 ч, Москва, 18 – 21 апреля 2023 года. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – С. 186 – 189.

5. Степанов, М. Е. О разработке способа утилизации полуфабрикатов промышленных эмульсионных взрывчатых веществ / М. Е. Степанов, Е. В. Султанов, **Д. А. Булушев**, Н. О. Мельников, С. Ю. Панфилов // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 10 (272). – С. 86 – 89.

6. Булушев, Д. А. Обеспечение экологической безопасности при эксплуатации промышленных взрывчатых веществ / **Д. А. Булушев**, Е. С. Солодухин, Е. В. Султанов, А. Н. Шушпанов // (19 – 20 октября 2023 г. Саратов) // Техногенная и природная безопасность. Медицина катастроф. SAFETY-2023: VII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием: материалы конференции, Саратов, 19 – 20 октября 2023 года. – Саратов: ФГБОУ ВО «Вавиловский университет», 2023. – С. 449 – 455.

7. Булушев, Д. А. Снижение геохимической нагрузки на водную среду арктической зоны от применения промышленных взрывчатых веществ на основе аммиачной селитры / **Д. А. Булушев**, Е. В. Султанов, Н. И. Акинин // VI Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции, Москва, 25 – 26 апреля 2024 года. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – С. 169 – 173.