

УДК 662.2.6

М. Ф. Буллер, докт. техн. наук, Т. Н. Вовк, Н. В. Лозовик студенти
(Шосткинський інститут СумГУ, г. Шостка)

О СТАБИЛЬНОСТИ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СОСТАВОВ

M. F. Buller, dr. sci. tech., T. N. Vovk, N. V. Lozovik students (Shostka Institute of Sumy State University)

ABOUT STABILITY OF EMULSION EXPLOSIVE COMPOSITIONS

Представлені результати дослідження стабільності емульсійних ВР. Отримано термограми аміачної селітри у вигляді кристалів, водного розчину, водної суспензії і емульсійної ВР. Приведені кінетичні результати втрати води при нагріванні емульсійної ВР українита різних марок. Запропонований загальний підхід до розрахунку термінів зберігання емульсійних ВР.

Ключові слова: емульсійні вибухові склади, стабільність, вода.

Представлены результаты исследования стабильности эмульсионных ВВ. Получены термограммы аммиачной селитры в виде кристаллов, водного раствора, водной суспензии и эмульсионного ВВ. Приведены кинетические результаты потери воды при нагревании эмульсионного ВВ украинита различных марок. Предложен общий подход к расчету сроков хранения эмульсионных ВВ.

Ключевые слова: эмульсионные взрывчатые составы, стабильность, вода.

Results of research of stability of emulsion explosives are presented. Thermograms of ammoniacal saltpeter in the form of crystals, water solution, an aqueous slurry and emulsion explosive are received. Kinetic results of loss of water at heating of emulsion explosive ukrainit various marks are brought. The general approach to calculation of shelf-lives of emulsion explosives is offered.

Keywords: emulsion explosive compositions, stability, water.

Введение. Эмульсионные ВВ – новый (высший) этап в развитии промышленных ВВ. Эмульсионные ВВ относятся к дисперсным системам, состоящим из двух нерастворяющихся друг в друге жидкостей, одна из которых (дисперсная фаза) распределена в другой (дисперсионная среда). Применительно к эмульсионным ВВ дисперсной фазой являются мельчайшие капельки водного раствора нитрата аммония, дисперсионной средой – смесь минерального масла (иногда дизельного топлива) и воска (обратные эмульсии – вода/масло).

При таком построении ВВ создается колоссальная площадь соприкосновения между горючим (маслом, воском, дизтопливом и др.) и окислителем (нитратами аммония, натрия, кальция).

В итоге достигается очень быстрое и полное взрывное сгорание. Мембраны из масла/воска защищают каждую капельку водного нитрата и делают эмульсионное ВВ очень водостойким.

Степень чувствительности эмульсионных ВВ варьируется добавлением сенсibiliзирующих добавок, представляющих собой либо микрошарики (полые шарики из стекла), либо газогенерирующие добавки (химические вещества, которые генерируют газ при их попадании в эмульсию).

Эмульсионные ВВ не содержат исходных материалов, классифицируемых как ВВ, приобретают взрывчатые свойства лишь на конечной стадии производства, когда вводится сенсibiliзирующая добавка. Эмульсионные ВВ не чувствительны к трению, удару, огню. Производство эмульсионных ВВ безопасно и в большой степени автоматизировано.

Эмульсионные ВВ как объект исследования в настоящее время привлекает внимание исследователей различных профилей: химиков, технологов и взрывников. Отдельное направление исследований – это повторное применение утилизированных взрывчатых веществ (твердые ракетные топлива, баллиститные ракетные топлива, артиллерийские пороха, взрывчатые вещества) в эмульсионных составах [1 – 3].

Важнейший вопрос, который при этом необходимо решать – стабильность полученного ВВ. Причем стабильность необходимо рассматривать как химическую, так и термодинамическую. Говоря о химической стабильности эмульсионных взрывчатых веществ, всегда подразумевается, что они обладают высокой химической стабильностью [4]. По данным авторов [4], разложение эмульсии начинается при 205 – 210 °С, фаза интенсивного разложения начинается с температуры 240 – 250 °С. Температура самовоспламенения эмульсионных ВВ составляет 310 – 370 °С.

Нарушение термодинамической устойчивости эмульсий связывают с протеканием в системе процессов седиментации, коагуляции капель и их слияния и диффузионного переноса вещества от малых капель к более крупным [5].

Характерной особенностью обратных эмульсий является взаимосвязь между входящими в нее компонентами, определяющих ряд параметров: плотность, вязкость и стабильность. Значение этих параметров регулируют преимущественно подбором количественного соотношения между углеводородной средой и водной фазой, а также природой эмульгатора и дополнительных веществ. Анализ рецептов современных эмульсионных взрывчатых веществ [6; 7] показывает, что в качестве дисперсионной среды используются минеральные масла и дизтопливо с добавлением к ним маслорастворимых веществ, регулирующих вязкость. Состав водной фазы регулируется применением трех окислителей: аммиачной, натриевой и кальциевой селитры. Водная фаза содержит либо чистую аммиачную селитру, либо смесь аммиачной селитры с натриевой селитрой, либо смесь аммиачной селитры с кальциевой селитрой.

Физическая стабильность получаемой эмульсии регулируется добавлением эмульгаторов. Приведение получаемой эмульсии из материала нечувствительного к механическим и детонационным импульсам во взрывчатое вещество достигается введением в эмульсию носителей газа (это пористые микротела или химические вещества, дающие при соприкосновении в объеме эмульсии микрополости газа). Кроме того, в состав эмульсионных ВВ могут добавляться и другие компоненты, регулирующие его взрывчатые свойства.

В такой ситуации поиск методов для оценки стабильности эмульсионных взрывчатых веществ является необходимым условием при модернизации составов и технологий данного класса взрывчатых веществ.

Результаты исследований. Взрывчатые эмульсии от классических эмульсий отличаются тем, что в состав водной фазы входят неорганические соли – окислители, т.е. дисперсная фаза – это водный раствор окислителей. При этом окислитель полностью растворен в воде. Сам факт наличия минерализованной водной фазы говорит о том, что термостойкость обратных эмульсий [8] повышается за счет стабилизации межфазного слоя и образованием мыл или солей аминов (для эмульгаторов, полученных из синтетических жирных кислот и декстрина). Если рассматривать стабильность масляной и окислительной сред, можно спрогнозировать, что в процессе хранения, образование новых фаз возможно только в окислительной среде. Это достигается в момент превышения количества окислителя предельно допустимой концентрации его растворимости в воде. Превышение «предельной» концентрации может достигаться во время хранения в процессе диффузионного уменьшения доли воды в эмульсии (окислительной фазе). Предельная концентрация может быть определена из табличных данных по растворимости солей (с учетом перенасыщения). Теоретические кинетические расчеты до достижения этой критической концентрации могут быть приняты как время стабильного хранения – по уравнениям, связывающим скорость удаления воды при различных температурах.

Решение вопроса по стабильности эмульсионных ВВ связано с двумя задачами:

- поиск физико-химического метода оценки состояния (стабильное – нестабильное) эмульсий в процессе хранения;
- решение уравнения, характеризующего кинетику удаления воды из эмульсии ВВ, позволяющего рассчитать время стабильного состояния ВВ (время хранения) в момент появления новой твердой фазы при кристаллизации окислителя.

Отнесение эмульсии к стабильной или нестабильной авторы [7] предлагают методом рентгеновского анализа, а авторы [9] методом дериватографического анализа по ДТА-кривой. Авторы [9] исходили из того, что ДТА-кривая при нагревании навески стабильной и разрушенной эмульсий будут визуально отличаться. Для стабильной эмульсии будет характерно то, что при нагревании до 120 °С на кривой ДТА будут отсутствовать пики,

характерные для модификационных и фазовых переходов аммиачной селитры (см. таблицу 1).

Температура плавления нитрата аммония лежит в пределах 442,0 – 443,4 К, теплота плавления – 16,2 кал/г.

Для натриевой селитры в этой области температур нет модификационных переходов (устойчива α -модификация), плавится при температуре 306,6 °С.

Кальциевая селитра в этой области температур также не имеет модификационных переходов, плавится при температуре 561,0 °С.

Таблица 1. Характеристики и области существования кристаллических форм нитрата аммония

Область существования модификации, К	Модификация	Плотность, г/см ³	Теплота превращения (при температуре, К), кал/г
442,6-398,8	кубическая (I)	1,55-1,57	I ↔ II; 13,2 (398,8)
398,8-357,1	тетрагональная (II)	1,60-1,64	II ↔ II; I 4,0 (357,1)
357,1-305,3	ромбическая или моноклинная (III)	1,66	III ↔ IV; 5,1 (305,3)
305,3-256,0 (-17 °С)	ромбическая бипирамидальная (IV)	1,725	IV ↔ V; 1,4 (256,0)
Ниже 256,0	тетрагональная (V)	1,725	–

Дериватографическое поведение водного раствора аммиачной селитры (имитация стабильной эмульсии), водной суспензии (имитация разрушенной эмульсии) имеет некоторые различия. Если для чистой аммиачной селитры на кривой ДТА обозначены все модификационные и фазовые переходы (кривая 3, рис. 1), то для раствора аммиачной селитры обозначен только один глубокий и широкий пик, соответствующий процессу испарения воды (кривая 1, рис. 1). Для суспензии аммиачной селитры (кривая 2, рис. 1) характерно присутствие на ДТА-кривой как широкой полосы испарения воды, так и пики переходов чистой аммиачной селитры, относящихся к более высоким температурам 84,1 и 125,8 °С. ДТА-кривые снимались в следующих условиях: навеска 200 мг, диапазон нагрева 20 – 250 °С, скорость нагрева 5 °С/мин.

Чувствительность метода, основанного на анализе ДТА-кривой, будет определяться химическим составом окислительной фазы, больше – для чистых аммиачно-селитренных растворов, меньше – для аммиачно-кальциево-селитренных растворов и промежуточное для аммиачно-натриево-селитренных растворов. К дополнительным методам отнесения эмульсионных ВВ можно рекомендовать метод определения доли воды по термогравиметрической

кривой (TG-кривой) или хроматографический метод определения воды в эмульсионных ВВ [10].

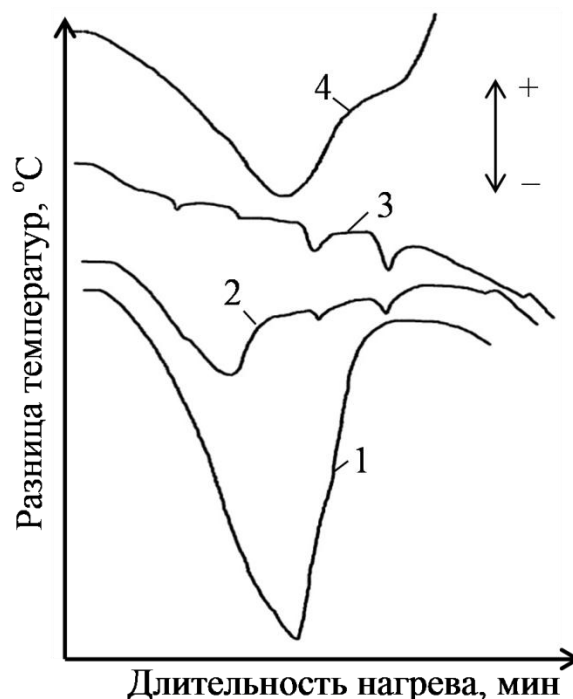


Рис. 1. ДТА-кривые при нагревании:

1 – водного раствора аммиачной селитры; 2 – водной суспензии аммиачной селитры; 3 – кристаллической аммиачной селитры; 4 – эмульсионного ВВ

Итак, для оценки состояния эмульсионного ВВ могут быть применены различные физико-химические методы, в том числе предлагаемый нами метод по визуальному анализу ДТА-кривой. Применительно к эмульсионному взрывчатому веществу марки украинит-ПГ (ДТА-кривая соответствует кривой, представленной на рисунке 1, кривая 4), которое хранилось 1,5 года в герметичных условиях можно говорить о том, что это эмульсионное ВВ стабильно после этих сроков хранения.

Уравнение для расчета гарантийного срока хранения может быть получено по кинетике удаления воды из эмульсии до достижения критического содержания воды в эмульсионном ВВ. При этом критическое содержание воды может быть взято из условия достижения предельной растворимости окислителя при удалении воды или это значение может быть задано исходя из необходимых взрывчатых свойств эмульсионного ВВ (насколько может быть понижено содержание воды в эмульсионном ВВ при хранении).

Критическое содержание воды, при котором начинается процесс образования новой твердой фазы за счет кристаллизации окислителя (без учета перенасыщения), может быть взято из справочников. Данные по растворимости окислителей представляются в вид регрессионных зависимостей $y = f(x)$, где y – растворимость окислителя, г/100 г воды; x – температура, °C.

Для аммиачной селитры:

$$y = 122,68 \cdot e^{0,0206 \cdot x} \quad (R^2 = 0,9949), \quad \text{при } 0 < x < 100.$$

Для кальциевой селитры:

$$y = 0,0758 \cdot x^2 - 0,4435 \cdot x + 102,7 \quad (R^2 = 0,9851), \quad \text{при } 0 < x < 45.$$

Для натриевой селитры:

$$y = 72,78 \cdot e^{0,0089 \cdot x} \quad (R^2 = 0,9975), \quad \text{при } 0 < x < 100.$$

При значениях y больше указанных в правой части уравнения наступает момент начала кристаллизации при заданной температуре. И это значение является критическим по содержанию воды в эмульсии, содержащей чистые окислители. При использовании смеси окислителей нужны дополнительные сведения о совместной их растворимости (и перенасыщения) в воде.

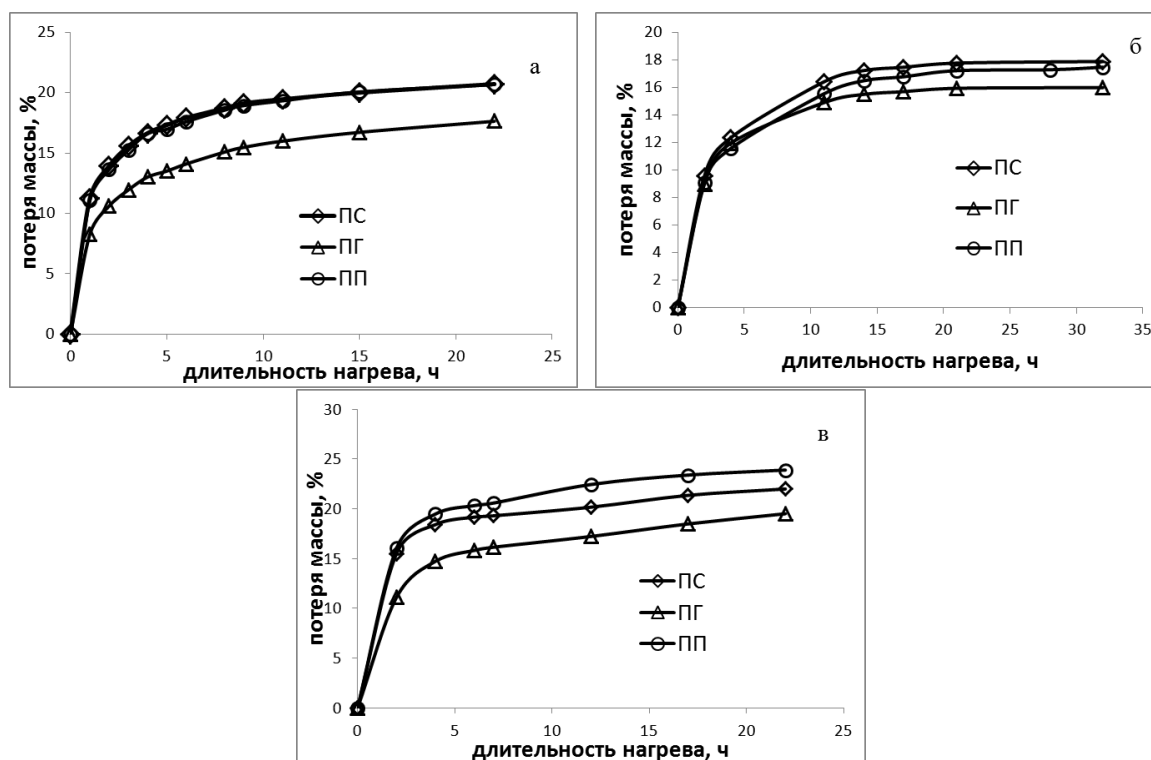


Рис. 2. Кинетика удаления воды при сушке образцов украинита при температурах ($^{\circ}\text{C}$):

а – 103,0; б – 82,0; в – 62,0 марок ПС \blacklozenge , ПГ \blacktriangle , ПП \blackcircle

Что касается расчета времени гарантийного хранения, то необходимо кинетическое уравнение сушки эмульсии при различных температурах

(процент удаленной воды во времени при различных температурах сушки). Зная это уравнение, можно будет рассчитать гарантийное время хранения эмульсионного ВВ до достижения критического значения по содержанию воды в эмульсии. Для этого нами проведены опыты по сушке промышленно выпускаемых эмульсионных взрывчатых веществ марок «Украинит» при температурах 62, 82 и 103 °С. Результаты исследований представлены на рис. 2.

Полученные кинетические результаты по сушке (рис. 2) дадут возможность получать кинетические уравнения зависимости времени стабильного хранения (τ_{xp}) от температуры хранения (T_{xp}) вида $\tau_{xp} = f(E/RT_{xp})$ при достижении критического параметра по содержанию воды в эмульсии, и возможность прогнозирования этого срока на любые условия хранения (условие по температуре, условие по влажности).

Выводы

- предложена методика отнесения эмульсионных ВВ к стабильным или нестабильным при хранении;
- исследована кинетика удаления воды из эмульсий при различных температурах;
- дан алгоритм получения кинетического уравнения для расчета сроков хранения эмульсионных ВВ.

Список использованной литературы

1. Kuprin V.P., Ishhenko N.I., Vilkul A.Ju., Savchenko N.V., Monakov V.F., Koltunov O.V., Kovalenko I.L. Razrabotka jemul'sionnyh VV marki Ukrainit // Informacionnyj bjulleten' Ukrainского sojuza inzhenerov vzryvnikov. – 2012, №3. – S. 2 – 11.
2. Biganska I. Ispol'zovanie nitrocelljuloznogo poroha v jemul'sionnyh vzryvchatyh veshhestvah // Fizika gorenija i vzryva. – 2011, T. 47, №3. – S. 132 – 134.
3. Ustimenko E.B., Shiman L.N., Holodenko T.F. K voprosu o vozdejstvii na okruzhajushhuju sredu jemul'sionnogo vzryvchatogo veshhestva s produktami pererabotki tverdyh raketnyh topliv pri vzryvnyh rabotah // Nauchnyj vestnik NGU. – 2010, №4. – S. 35 – 40.
4. Sosnin V.A., Gabdullin R.H. Issledovanie termicheskoj stabil'nosti jemul'sii porjemita // Fizika gorenija i vzryva. – 1994, №6. – S. 89 – 96.
5. Frolov Ju.G. Kurs kolloidnoj himii. – M.: Himija, 1982. – S. 346 – 349.
6. Alyмова Ja.V., Annikov V.Je., Vlasov N.Ju., Kondrikov B.N. Detonacionnye harakteristiki jemul'sionnogo vzryvchatogo sostava // Fizika gorenija i vzryva. – 1994, №3. – S. 84 – 91.
7. Kolganov E.V. Jemul'sionnye promyshlennye vzryvchatye veshhestva. V 2 kn. Kn. 1. Sostavy i svojstva / E.V. Kolganov, V.A. Sosnin. – Dzherzhinsk: GosNII «Kristall», 2009. – 592 s.

8. Glushhenko V.N. Vliyanie sostava vodnoj fazy na svojstva obratnyh jemul'sij // Neftjanaja i gazovaja promyshlennost'. – 1983, №3. – S. 27 – 29.

9. Sposob ocenki stabil'nosti jemul'sionnyh vzryvchatyh veshhestv A.S. № 197518 / Kravchenko N.V., Buller M.F., Zajavl. № 3063369 11 aprelja 1983g, MKI G01 N 25/00.10. Mezhevich G.V., Jarmanova S.P., Buller M.F. Promyshlennye vzryvchatye veshhestva. Gazohromatograficheskoe opredelenie vody // Himichna promislovist' Ukraïni. – 2007. – № 3. – S.52 – 54.

Стаття надійшла до редакції 12.02.2014 р.

УДК 622.235

Т. В. Гребенюк, к. т. н., ас. (НТУУ «КПІ»), К. К. Ткачук, д. т. н., доц. (НТУУ «КПІ»), В. Г. Демешчук, к. т. н. (НТУУ «КПІ»)

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІВ НАПРУЖЕНЬ НАВКОЛО ШПУРА ПРИ СТАТИКО-ДИНАМІЧНОМУ МЕТОДІ ВИДОБУВАННЯ КАМ'ЯНИХ БЛОКІВ

T. V. Grebeniuk, Ph.D in eng. sc., as. (NTUU «KPI»), K. K. Tkachuk dr. of tech. sc., assoc. prof. (NTUU «KPI»), V. L. Demeshchuk, Ph.D in eng. sc. (NTUU «KPI»)

BLAST-HOLE TENSION FIELDS RESEARCH UNDER STATIC-DYNAMIC METHOD OF THE BLOCK STONES EXTRACTION

Розроблена методика для експериментального дослідження взаємодії полів напружень при видобутку кам'яних блоків статико-динамічним шпуровим методом.

Ключові слова: поле напружень, шпур, деформація, кам'яний блок, тензодатчик.

Разработана методика для экспериментального исследования взаимодействия полей напряжений при добыче каменных блоков статико-динамической шпуровым методом.

Экспериментально обнаруженный характер «размывания» импульса указывает на то, что импульсы, которые переносятся динамическими возмущениями, могут внести вклад в зарождение трещины на контуре статически нагруженного шпура.

Ключевые слова: поле напряжений, шпур, деформация, каменный блок, тензодатчик.

Experimental investigation method of static and dynamic stress fields interaction while block stones extraction by static-dynamic blast-hole method is developed.

Experimentally discovered effect of the pulse «erosion» indicates that the impulses transferred by dynamic perturbations can make only a minor contribution to the emergence of crack in the edge of statically loaded hole.

Keywords: stress field, blast-hole, deformation, block stone, strain gauge.

Вступ. Експериментальне дослідження принципу взаємодії полів напружень при статичних і динамічних навантаженнях дає підставу вважати,