

УДК 662.235

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ АММИАЧНОСЕЛИТРЕННОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА С НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ ПОКРЫТИЕМ

**В. Р. Закусило, А. А. Ефименко**

Шосткинский институт Сумского государственного университета  
ул. Институтская, 1, г. Шостка, 41100, Украина. E-mail: zakusilo\_vr@ukr.net

Представлены результаты исследований водостойкости промышленного аммиачноселитренного взрывчатого вещества аммопора–В: гранулированной аммиачной селитры с нитроцеллюлозным покрытием на основе коллоксилинов (в том числе и с использованием конверсионных баллистических порохов). Для непосредственной оценки водостойкости нитроцеллюлозных пленок разработан лабораторный способ их получения в условиях изготовления аммопора–В с характеристиками, идентичными покрытию. Предложена специальная методика определения водостойкости пленок при повышенных температуре и давлении. Установлено, что при выдержке аммопора–В в воде происходит встречная диффузия: аммиачной селитры в воду, а воды в гранулы взрывчатого вещества. Экспериментально определено, что водопоглощение нитроцеллюлозных пленок составляет 1,2 %, водопроницаемость 0,196 мг/см<sup>2</sup>·ч при нормальных условиях, а при повышенных температуре и давлении несколько возрастают. Новое промышленное взрывчатое вещество аммопор–В имеет водостойкость на уровне 0,8 % в сутки, что сравнимо с водостойкостью эмульсионных взрывчатых веществ.

**Ключевые слова:** аммиачная селитра, нитроцеллюлозное покрытие, взрывчатое вещество, водостойкость, диффузия.

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДОСТІЙКОСТІ АМАЧНОСЕЛІТРЕНОЇ ВИБУХОВОЇ РЕЧОВИНИ З НІТРОЦЕЛЮЛОЗНИМ ПОКРИТТЯМ

**В. Р. Закусило, А. О. Єфименко**

Шосткинський інститут Сумського державного університету  
вул. Інститутська, 1, м. Шостка, 41100, Україна. E-mail: zakusilo\_vr@ukr.net

Представлені результати дослідження водостійкості промислової аміачноселітреної вибухової речовини ампор–В: гранульованої аміачної селітри з нитроцелюлозним покриттям на основі колоксилінів (в тому числі і з використанням конверсійних балістичних порохів). Для безпосередньої оцінки водостійкості нитроцелюлозних плівок розроблено лабораторний спосіб їх одержання в умовах виготовлення ампору–В із характеристиками, ідентичними покриттю. Запропонована спеціальна методика визначення водостійкості плівок при підвищених температурі та тиску. Встановлено, що при утриманні ампору–В у воді проходить зустрічна дифузія: аміачної селітри у воду, а води у гранули вибухової речовини. Експериментально визначено, що водопоглинення нитроцелюлозних плівок становить 1,2 %, водопроникність 0,196 мг/см<sup>2</sup>·г за нормальних умов, а при підвищених температурі та тиску декілька збільшуються. Нова промислова вибухова речовина ампор–В має водостійкість до 0,8 % на добу, що знаходиться на рівні емульсійних вибухових речовин.

**Ключові слова:** аміачна селітра, нитроцелюлозне покриття, вибухова речовина, водостійкість, дифузія.

**АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ.** Аммиачная селитра широко используется для получения промышленных взрывчатых веществ (ПВВ) [1, 2]. Основными недостатками аммиачно-селитренных веществ является низкие водостойкость и энергетические характеристики. Повышение водостойкости аммиачной селитры (АС) осуществляют обработкой гидрофобными добавками (жирными кислотами, парафином, воском и др.) [3]. Повышение водостойкости гранулированной АС возможно за счет нанесения на ее поверхность различных покрытий, например тротила, а также полимеров. Однако, при нанесении тротила (граммонит 79/21 ГС) водостойкость ПВВ составляет не более 2–3 часов, при этом тротил хрупкий и пылит. Получение граммонита марки 79/21 ГС заключается в кристаллизации расплавленных частиц тротила на поверхности гранул аммиачной селитры в псевдооживленном слое с образованием плотной оболочки. Качество влагозащитного покрытия определяется равномерностью тротилового слоя. Основным недостатком тротила – высокая токсичность, при его взрывании образуется до 330 л/кг окиси углерода СО. Выделение вредных

газов при взрыве обводненных блоков с применением тротила составляет до 115 л/кг, а в частично обводненных с применением граммонита 79/21 – до 50 л/кг. Поэтому во всем мире идет тенденция по разработке экологически чистых бестротильных ВВ. Нанесение воскообразных покрытий не обеспечивает удовлетворительной водостойкости. При применении полиэтилена, как и других инертных материалов, возникают затруднения с иницированием зарядов таких ПВВ и их выход на стационарный режим детонации. Таким образом, необходимо нанесение высокоэнергетических покрытий, обеспечивающих прочность гранул, низкую истираемость и пыление, водостойкость, иницирование от штатных средств и удовлетворительные взрывчатые характеристики. Наибольший интерес в этом плане представляют нитраты целлюлозы как высокоэнергетический полимер с хорошими прочностными характеристиками и широкой сырьевой базой. В качестве покрытий также представляют интерес конверсионные пироксилиновые и баллистические артиллерийские пороха. Артиллерийские баллистические пороха по кислородному балансу, общему

об'єму газів і содержанию токсичних газів перевищують тротил і, відповідно, являються більш вигідними компонентами.

В роботах [4–6] показано, що при капсуляції гранульованої амміачної селитри нітроцелюлозним покриттям (в том числі і на основі конверсійних порохів) отримано промислове ВВ аммопор–В з задовільними вибуховими характеристиками і водостійкістю. Гранули аммопора–В мають механічну міцність до 20–25 кг/см<sup>2</sup>, не електризуються, не истираються і не пиллять при подачі пневмотранспортом в скважини в підземних умовах. В наші часи в Україні немає вибухових речовин, задовільюючих цим вимогам. Для використання в цих умовах емульсійних вибухових речовин поки не розроблено обладнання для їх пневмотранспортування і пневмозарядження в шахтах.

Ціль роботи – дослідження водостійкості амміачноселитреного вибухового речовини аммопор–В: гранульованої амміачної селитри, покритої нітроцелюлозною плівкою, а також вологостійкості і водонепроникності нітроцелюлозних плівок, являюючихся складовою частиною такої ПВВ, що є актуальною задачею.

**МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.** В першу чергу виникла необхідність детального дослідження водостійкості нітроцелюлозного покриття для забезпечення надійної працездатності аммопора–В в обводнених скважинах. Визначити характеристики водостійкості нітроцелюлозного (НЦ) покриття аммопора–В безпосередньо на гранулах АС не представляється можливим. Для досліджень необхідно мати покриття в вигляді листового матеріалу.

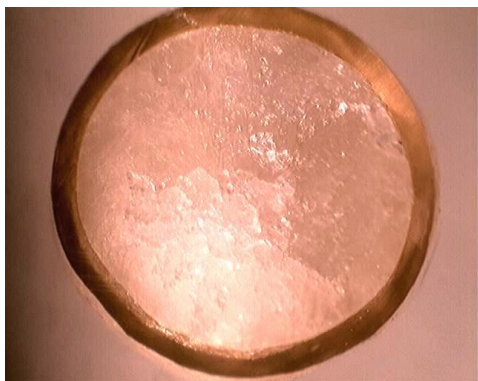


Рисунок 1 – Розріз гранули аммопора–В, ступінь збільшення 63,3<sup>x</sup>

Нами в лабораторних умовах розроблено спосіб отримання нітроцелюлозних плівок в умовах виготовлення ПВВ аммопор–В. ПВВ аммопор–В виготовляють в апаратах з киплячим шаром шляхом розпилення з допомогою форсунки нітроцелюлозного лаку на гранули амміачної селитри. Суть отримання НЦ плівок полягає в нанесенні НЦ лаку на металеву або пластикову пластину-підложку необхідних розмірів при

технологічних режимах отримання ПВВ. Час нанесення покриття визначалося необхідністю отримання його товщини 0,10–0,12 мм, що задано термодинамічними розрахунками для складовки рецептури ПВВ аммопор–В з нульовим кисневим балансом. Далі отриману НЦ плівку відділяли від підложки і сушили в однакових умовах з ПВВ при температурі 50 °С в течение 3–4 годин до содержания розчинника і вологи не більш 0,5 %.

Нітроцелюлозна плівка, отримана в технологічних умовах виготовлення промислового вибухового речовини, має структуру, однаковою з структурою покриття в ПВВ аммопор–В. Структура виготовленої НЦ плівки і покриття аммопора–В представлені на рис.1.

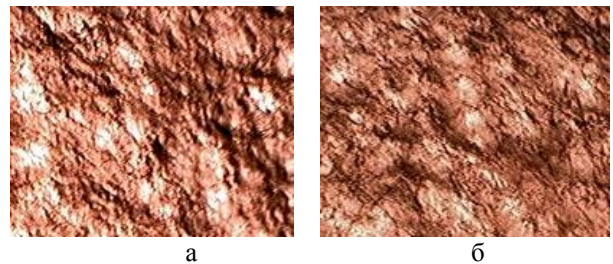


Рисунок 2 – Структура поверхні НЦ плівок, ступінь збільшення 63,3<sup>x</sup>: а) отриманих на підложці; б) на гранулах АС

Густина плівки і покриття визначали об'ємно-ваговим методом. Густина нітроцелюлозної плівки і покриття ПВВ ідентичні і склали 1,46(± 0,01) г/см<sup>3</sup>. Таким чином, запропонований спосіб дозволяє отримувати нітроцелюлозні плівки однакової за характеристиками з покриттям аммопора–В.

Амміачна селитра добре розчиняється в воді (160 г в 100 мл), що призводить до нерівності концентрацій АС по різні сторони НЦ плівки. Нерівність хімічних потенціалів розчинника (води) і розчину АС в воді призводить до розподілу молекул розчиненої АС і води через плівку-перегородку. Процес вирівнювання концентрацій визначається дифузійною або осмосом [5, 6]. Дифузія завжди направлена від більшій концентрації речовини до меншої, а при осмосі – навпаки: розчинник проникає через мембрану до розчиненої речовини. Для в'яснення переваги того або іншого механізму при зберіганні гранул аммопора–В в воді проведені наступні дослідження. З допомогою осмометра визначали осмотичний тиск насиченого 100 % розчину АС в воді. В скляний осмометр наливали 100 % розчин амміачної селитри в воді, а на його торець герметично закріплювали досліджувану НЦ плівку. Далі осмометр поміщали в стакан з водою і зберігали в течение 1–5 годин.

Підвищення рівня води в колбі осмометра або підвищення тиску при досвіді не спостерігалося. При цьому концентрація амміачної селитри в осмометрі за 5 годин знизилася на 0,9% і відповідно збільшилася в стакані з водою. Це дозволило

сделать заключение, что НЦ пленка не является осмотической мембраной. Таким образом, при выдерживании гранул аммопора-В в воде идет процесс встречной диффузии: воды в гранулы, а молекул АС в воду.

Для определения водостойкости (водопроницаемости) нитроцеллюлозных пленок разработана специальная методика.

Элементарную пробу (пленку) закрепляли на стеклянные или с нержавеющей стали стаканчики диаметром 25 мм, но при этом стаканчики должны быть сухие. Затем пустой стаканчик с герметично закрепленной на нем пленкой помещали в емкость с водой.

Сущность метода заключается в определении количества воды, прошедшей через единицу площади НЦ пленки за определенное время. Метод позволяет проводить определение водостойкости при различном давлении от атмосферного до 2 кг/см<sup>2</sup>, а также в диапазоне температур от 18 до 40 °С.

Это связано с необходимостью применения аммопора-В в подземных условиях, где возможно повышенное давление и температура. Повышенное давление также имитирует проточность воды.

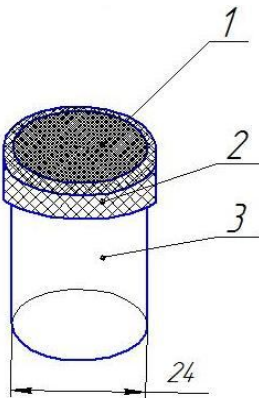


Рисунок 3 – Внешний вид прибора для определения водостойкости. 1 – нитроцеллюлозная пленка; 2 – герметичное крепление; 3 – стакан

Для проведения испытаний при повышенных давлениях в днище емкости устанавливали клапан (золотник) через который создавали требуемое давление.

Кроме того, на крышке закрепляли металлическую сетку, препятствующую выдавливанию пленки повышенным давлением.

При проведении испытаний при заданной температуре (от 18 до 40 °С) емкость ставили в термостат. Количество воды, прошедшей через площадь элементарной пробы за время испытаний, определяли гравиметрическим методом с помощью аналитических весов или объемным методом.

Водопроницаемость ( $B$ ) рассчитывали по формуле:

$$B = \frac{V}{T \cdot S}, \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч} \quad (1)$$

где,  $V$  – количество воды, прошедшей через элементарную пробу, мл;  $T$  – время испытаний, ч;  $S$  – площадь элементарной пробы, см<sup>2</sup>.

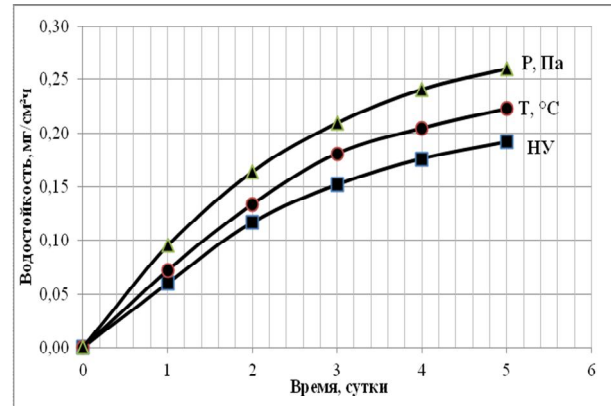


Рисунок 4 – Зависимость водостойкости НЦ пленки от времени выдержки в воде: ■ – при атмосферном давлении и температуре 18 °С; ● – при атмосферном давлении и температуре 40 °С; ▲ – при давлении 1,5 кг/см<sup>2</sup> и температуре 18 °С

Из рис. 4 следует, что водопроницаемость НЦ пленок зависит от температуры воды и давления, причем зависимость от давления выше.

Влагопроницаемость пленок определяли согласно ГОСТ 22900–78 в изотермических условиях [7]. Сущность метода состоит в том, что в стеклянный стаканчик диаметром 25 мм наливали дистиллированную воду в количестве 15 мл. На кольцевой выступ стаканчика помещали резиновое кольцо-прокладку, затем размещали предварительно полученную нитроцеллюлозную пленку. Сверху пленки ставили еще одно резиновое кольцо и герметично закрепляли специальным зажимом. Образцы с пленкой ставили на подставку в эксикатор с серной кислотой плотностью 1,830 г/см<sup>3</sup>, и термостатировали 18 часов, а потом взвешивали. После взвешивания стаканчики выдерживали в эксикаторе на протяжении 6 часов и снова взвешивали. Влагопроницаемость ( $B$ ) определяли весовым методом количество влаги (пара), которая прошла через площадь образца в единицу времени:

$$B_l = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10^3}{29.4}, \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}, \quad (2)$$

где  $m_1$  – масса стакана с пробой после 18 часов термостатирования, г;  $m_2$  – масса стакана с пробой после 6 часов испытания, г; 29,4 – коэффициент, равный  $S \cdot T$ ,

где  $S$  – рабочая площадь пробы (4,9 см<sup>2</sup>),  $T$  – время испытания (6 часов).

В результате проведения исследований, установлено, что влагопроницаемость нитроцеллюлозных пленок при нормальных условиях составляет 0,196 мг/см<sup>2</sup> · ч.

Влагопоглощение НЦ пленок определяли весовым методом количества влаги, которая впитывается элементарной пробой при определении влагопроницаемости. В стаканчик наливали воду, герметично закрепляли нитроцеллюлозную пленку и выдерживали 16 часов. После окончания времени образец вынимали, на поверхности пленки образовались капли воды, которые снимали фильтровальной бумагой. Полученный образец взвешивали на аналитических весах, водопоглощение определяли по формуле:

$$Bn = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 100}{m}, \% \quad (3)$$

где  $m$  – масса элементарной пробы до испытаний, г;  $m_1$  – масса элементарной пробы после испытаний, г.

Влагопоглощение нитроцеллюлозной пленки составило 1,2 %.

Для определения зависимости водопоглощения от времени выдержки в воде, НЦ пленки одинаковой толщины и массы закрепляли на 5 пустых стаканчиков. В течение 1-5 суток соответствующую пленку снимали со стаканчика, протирали салфеткой от капель воды и затем взвешивали с помощью аналитических весов. Для определения зависимости водопоглощения от температуры стаканчики помещали в термостаты. Результаты исследования представлены на рис. 4.

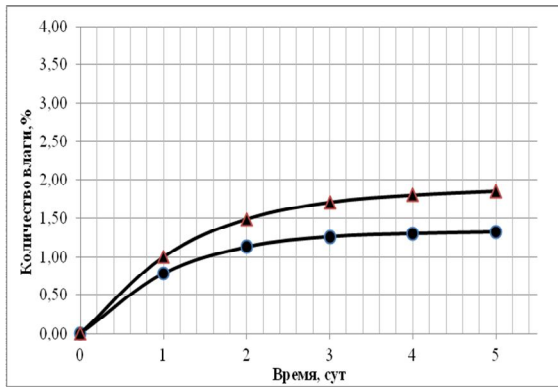


Рисунок 5 – Зависимость водопоглощения НЦ пленки от времени выдержки в воде:  
● – при температуре 18 °C;  
▲ – при температуре 40 °C

Из рис. 4 видно, что при повышенных температурах водопоглощение НЦ пленок возрастает, что объясняется некоторым расширением пор пленок и лучшей проникаемостью воды в нагретом состоянии. Водопоглощение нитроцеллюлозных пленок при нормальных условиях является постоянной величиной и не зависит от выдержки пленки в воде или во влажной среде.

Для определения водостойкости аммопора–В его в тканевых мешочках помещали в воду и выдерживали в течение 1–5 суток. Пять мешочков с аммопор–В выдерживали в пяти емкостях с водой и вытаскивали через каждые сутки. После выдержки в воде определяли количество аммиачной селитры, диффундировавшей в воду и количество воды, диффундировавшей в гранулы аммопора–В. Содержание аммиачной селитры в воде определяли весовым методом после выпаривания воды. Количество воды, поглощенной гранулами аммопора–В, определяли по разнице его массы до и после выдерживания в воде с учетом вымытой аммиачной селитры. Результаты исследований представлены на рис. 5.

Результаты исследований представлены на рис. 5.

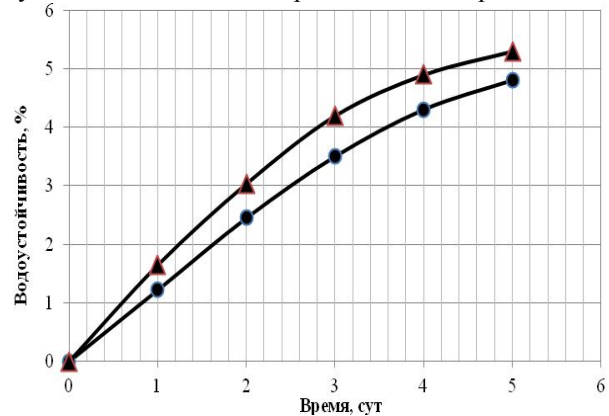


Рисунок 6 – Кривые водостойкости аммопора–В: ● – количество аммиачной селитры, диффундировавшей в воду; ▲ – количество воды, диффундировавшей в гранулы

Таким образом, при погружении зерен аммиачной селитры с НЦ покрытием в воду происходит процесс встречной диффузии: проникновения воды через поры покрытия в гранулы аммиачной селитры, а молекул аммиачной селитры в воду. При этом количество воды, диффундировавшей в гранулы аммопора–В по массе несколько больше, чем аммиачной селитры в воду. Это можно объяснить стерическими факторами, т.к. молекула АС больше молекулы воды.

**ВЫВОДЫ.** Проведены исследования водостойкости нового промышленного взрывчатого вещества аммопор–В: гранулированной аммиачной селитры, покрытой 20–25 % нитроцеллюлозной пленки толщиной 0,10–0,12 мм. Для отдельного определения водостойкости нитроцеллюлозного покрытия разработан способ его получения в условиях получения аммопора–В в виде листовой пленки с характеристиками идентичными НЦ покрытию ПВВ.

С помощью специальной методики, позволяющей определять водостойкость НЦ пленок при повышенной температуре и давлении установлено, что водопроницаемость НЦ пленок составляет 0,196 мг/см²·ч или 0,8 % в сутки. При повышении давления, что имитирует проточные обводненные скважины, водостойкость несколько снижается. Экспериментально определено, что водопоглощение, а также влагопоглощение нитроцеллюлозных пленок в нормальных условиях есть постоянная величина и составляет 1,2 %. По водостойкости новое ПВВ аммопор–В находится на уровне эмульсионных ПВВ. В



дальнейшем планируется проведение сравнительных испытаний взрывчатых характеристик аммопора-В до и после выдержки в воде.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чернышев А.К., Левин Б.В., Туголиков А.В. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение. – М.: Химия. – 2009.
2. Желтоножко А.А., Закусило В.Р. Состояние и перспективы развития промышленных взрывчатых веществ и средств инициирования в Украине и за рубежом // Информационный бюллетень Украинского союза инженеров-взрывников. – 2009. – Вып. 3. – С. 6–11.
3. Поздняков З.Г., Росси Б.Д. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания. Изд. 2.– М.: Недра, 1977. – 253 с.
4. Закусило В.Р., Ефименко А.А., Лукашов В.К., Куприн В.П. Разработка водостойкого промышленного взрывчатого вещества на основе аммиачной

селитры // Вісник НТУУ «КПІ». Серія «Гірництво»: Збір. наукових праць. – 2011. – Вип. 21. – С. 44–52.

5. Пат. 73443 U Україна МПК<sup>6</sup> C06B 31/28. Спосіб одержання водостійкої вибухової речовини/ В.П. Купрін, В.Р. Закусило, А.О. Єфименко, О.В. Купрін. – № u201202545; заявл. 02.03.2012; надр. 25.09.2012. – Бюл. №18.

6. Пат. 72202 U Україна МПК<sup>6</sup> C06 31/28. Промислова вибухова речовина / В.П.Купрін, В.Р. Закусило, А.О. Єфименко, О.В. Купрін. – № u201201085; заявл. 02.02.2012; надр. 10.08.2012. – Бюл. №15.

7. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. – М.: Химия, 1974. – 272 с.

8. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерений. – М.: Химия, 1979. – 304 с.

9. ГОСТ 22900–78. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропрооницаемости и влагопоглощения.

### WATERPROOF INVESTIGATION OF THE AMMONIUM NITRATE POWDER COATED WITH NITROCELLULOSE

V. Zakusylo, A. Efymenko

Shostka Institute of Sumy State University

Institutskaya str., 1, Shostka, 41100, Ukraine. E-mail: zakusylo\_vr@ukr.net

The article presents the results of investigations of the water resistance of an industrial explosive based on ammonium nitrate ammpor–W, which is a granulated ammonium nitrate with a nitrocellulose coating (including conversion using ballistic powders). For the purpose of immediate assessment of water resistance of nitrocellulose films the authors has developed a laboratory method for these films production in the manufacturing conditions of ammpor–W with coating-identical characteristics. A special determining method of the water resistance of these films at increased temperature and pressure is proposed. It is established that, when ammpor–W is water-exposed, the interdiffusion occurs: ammonium nitrate passes into the water, and water passes into explosive pellets. It has been experimentally determined that the water absorption of nitrocellulose films is equal to 1,2 %, and permeability to 0,196 mg/cm<sup>2</sup>·h under normal conditions, and these figures increases slightly, if temperature and pressure are increased, too. Ammpor–W is a new industrial explosive that has water resistance of 0,8 % per day, which is comparable to the water resistance of the emulsion explosives.

**Key words:** ammonium nitrate, nitrocellulose coating, explosive, waterproof, diffusion.

#### REFERENCES

1. Chernyshev, A.K., Levin, B.V., Tugolikov, A.V. (2009), *Ammiachnaya selitra: svoystva, proizvodstvo, primeneniye* [Ammonium nitrate: properties, production, application], Chemistry, Moscow, Russia.
2. Zheltonozhko, A.A., Zakusylo, V.R. (2009), «Status and prospects of the development of industrial explosives and initiating devices in Ukraine and abroad», *Newsletter Ukrainian Union of explosives*, iss. 3, pp. 6–11, Ukraine.
3. Posdnyakov, Z.G., Rossi, B.D. (1997), *Spravochnik po promyshlennim vzryvchatim veschestvam i sredstvam vzrivaniya*. [Handbook of industrial explosives and initiation], Nedra, Moscow, Russia.
4. Zakusylo, V.R., Efymenko, A.A., Lukashov, V.K. Kuprin, V.P. (2011), «Development of water resistant industrial explosives based on ammonium nitrate», *Herald of the National University of Ukraine*, Kyiv Polytechnic Institute, Series of Mining, iss. 21, pp. 44–52, Ukraine.

5. Kuprin, V.P., Zakusylo, V.R., Efymenko, A.A., Kuprin, O.V., Pat.73443 U Ukraine МПК<sup>6</sup>C06B 31/28 method for producing waterproof explosive, № u 201202545; applied 02.03.2012; publ. 25.09.2012, bul. no. 18.

6. Kuprin, V.P., Zakusylo, V.R., Efymenko, A.A., Kuprin, O.V., Pat.72202 U Ukraine МПК<sup>6</sup>C06B 31/28 industrial explosives, № u 201201085; applied 02.02.2012; publ. 10.08.2012, bul. no. 5.

7. Reitlinger, S.A. (1974), *Pronitzaemost polimernykh materialov* [Permeability of polymeric materials], Chemistry, Moscow, Russia.

8. Malkin, A.J., Chalyh, A.E. (1979), Diffusion and viscosity polymers, *Metody izmerenij*, Chemistry, Moscow, Russia.

9. GOST 22900. Imitation leather and films materials. *Metody opredeleniya paropronitzaemosti i vlagopogloshcheniya*. Russia.

Стаття надійшла 17.05.2013.