



БЕЗОПАСНОСТЬ труда в промышленности

№ 10
2013

Ежемесячный научно-производственный журнал www.btrnadzor.ru

ISSN 0409-2961



Высококонцентрированные суспензии наночастиц аммиачной селитры — основа эмульсионных взрывчатых веществ



С.А. Горинов,
канд. техн. наук,
гл. науч. консультант



И.Ю. Маслов,
канд. техн. наук, ген.
директор



Е.П. Собина,
канд. хим. наук,
доцент

ЗАО «Спецхимпром»

УрФУ
им. Б.Н. Ельцина

Ключевые слова: эмульсионные взрывчатые вещества, окислительная фаза, твердофазные зародыши кристаллов аммиачной селитры, высококонцентрированные наносуспензии.

Согласно современным представлениям эмульсионные взрывчатые вещества (ЭВВ) — эмульсии «вода в масле», сенсibilизированные газогенерирующими добавками, полыми микросферами или пористыми микрогранулами. Окислитель представляет собой дисперсионную фазу высококонцентрированного водного раствора селитр (до 85 % по массе), распределенного в виде микронных частиц в топливной фазе, содержащей поверхностно-активное вещество — эмульгатор [1, 2].

В настоящее время при рассмотрении механизма возбуждения данных взрывчатых веществ (ВВ) принята концепция «горячих точек», где основным фактором возбуждения считается теплота адиабатически сжатых газов внутри сенсibilизирующего пузырька (микросферы) [1–4]. Концепция основывается на расчетах Э. Влодарчика [5], в которых показано, что температура газа в пузырьках (начальное давление — 10^5 Па) при адиабатическом сжатии их давлением 10 ГПа может достигать 5000 К. Несмотря на кратковременность воздействия и значительную разницу в термической активности газа, заполняющего пузырек, и ВВ, разогретый до столь высокой температуры газ способен разогреть поверхность пузырька до температуры, достаточной для возгорания высококонцентрированного раствора аммиачной селитры. Э. Влодарчик полагал, что теплоемкость газов равна $7/2R$, где R — универсальная газовая постоянная. Однако при температуре 5000 К

Показано, что окислительная фаза эмульсии эмульсионных взрывчатых веществ состоит из твердофазных зародышей кристаллов аммиачной селитры размером 10–30 нм, разделенных между собой тончайшими пленками воды. Это позволяет считать эмульсионные взрывчатые вещества особым образом структурированными высококонцентрированными наносуспензиями, что необходимо учитывать при построении физико-математической модели описания возбуждения детонации в рассматриваемых видах взрывчатых веществ.

It is shown that emulsion oxidizing phase of emulsion explosives consists of solidphase seeds of ammonium nitrate crystals with the size of 10–30 Nm separated between themselves by the thinnest water films. This allows for considering the emulsion explosives as specifically structured high-concentration nanosuspensions that shall be taken into account at construction of physico-mathematical model of detonation initiation description in the explosives types under consideration.

происходит диссоциация молекул газа, заполняющего пузырек [5], что обуславливает возрастание его теплоемкости почти в 1,5 раза (при расчетах принято $7/2R$). Данное обстоятельство приводит к тому, что фактическая температура газа (газовой смеси) внутри пузырька не превышает 3500 К. Ввиду кратковременности процесса сжатия пузырька и значительной разницы между термоактивностями ЭВВ и газа в сенсibilизирующих пузырьках, газ при такой температуре не способен возбудить детонационный процесс [2]. Таким образом, концепция, что детонация ЭВВ обусловлена исключительно теплом адиабатически разогретого газа пузырьков, нуждается в уточнении. Для объяснения возгорания ЭВВ при адиабатическом сжатии необходимо также учитывать разогрев вещества, втекающего в поры под действием сил внутреннего трения. Величина данного разогрева зависит от структуры ЭВВ и его окислительной фазы.

Выяснение условий возникновения детонации играет важную роль в разработке правил безопасного изготовления и применения ЭВВ, поэтому настоящая работа, посвященная изучению структуры окислительной фазы ЭВВ, является актуальной, так как позволяет создать корректную физическую модель ЭВВ.

Рассмотрим экспериментальные данные, свидетельствующие о наличии внутренней структуры в окислительной фазе ЭВВ.

В работе [6] описан следующий опыт. Исследовалась эмульсия на основе аммиачной и кальциевой селитры. Соотношение компонентов эмульсии: NH_4NO_3 — 43 %, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — 30 %, H_2O — 16 %, дизельное топливо (ДТ) — 6 %, эмульгатор — 3 %.

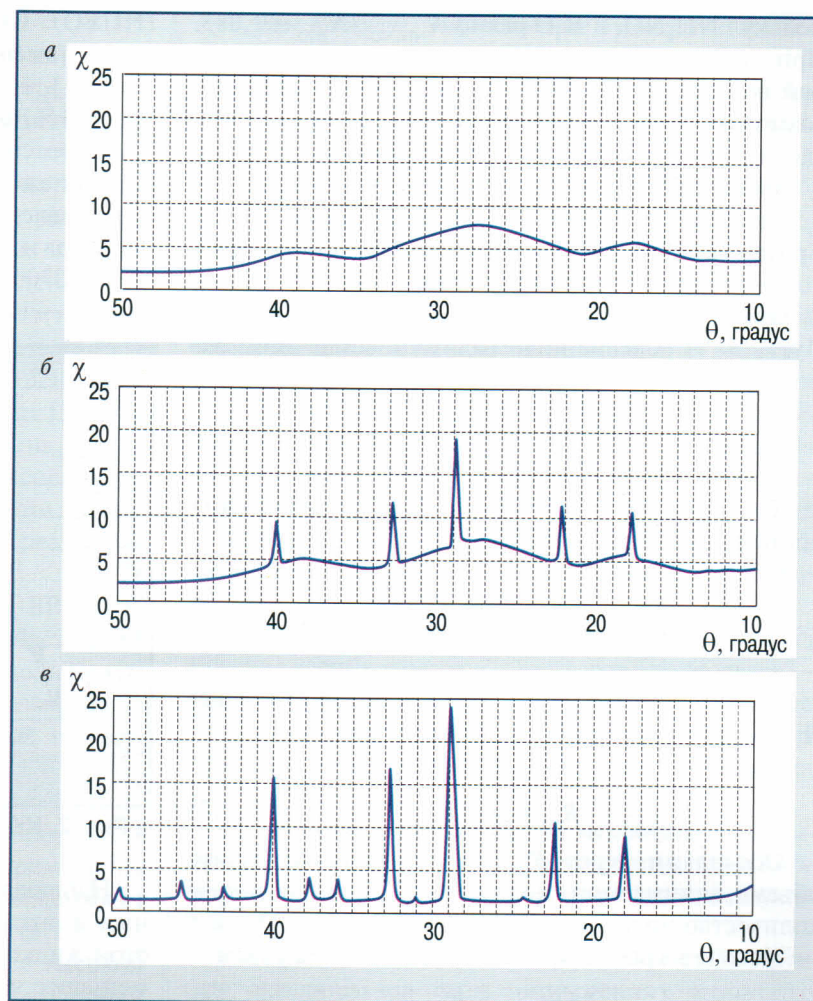
Навеску эмульсии массой 1,1 г вводили в 100 мл CCl_4 , затем полученную смесь разбавляли тем же растворителем еще в 55 раз. Фоновый раствор готовили аналогичным образом. Навеска компонентов масляной фазы составляла 0,1 г.

Полученный раствор изучали на предмет наличия твердой дисперсной фазы и ее размеров турбидиметрическим методом. В результате измерений определено, что средний размер частиц дисперсной фазы — 35,2 нм.

В работе [1] представлены результаты рентгенографического исследования аммиачной селитры и аммиачно-селитренной эмульсии. На дифрактометре ДРОН-3М изучалась дифракционная картина рассеяния на указанных веществах. Дифрактограммы эмульсии [1] приведены на рис. 1, где χ — интенсивность отражения (рефлекса); θ — угол рассеяния рентгеновского излучения.

Сравнение дифрактограмм свежеприготовленной и хранившейся эмульсии (см. рис. 1, а, б) с дифрактограммой поликристаллической аммиачной селитры (см. рис. 1, в) показывает, что максимумы наблюдаемых гало свежеприготовленной эмульсии соответствуют характерным углам отражения поликристаллической аммиачной селитры (см. рис. 1, в). Это обстоятельство и амплитуда данных максимумов свидетельствуют о том, что окислительная фаза эмульсии содержит значительное количество частиц селитры, находящихся в фазе формирования кристаллической структуры. В данной фазе различные дислокации оказывают влияние на эффективную величину межплоскостных расстояний [7], что и объясняет формирование гало вблизи характерных углов отражения.

Таким образом, для объяснения дифрактограмм ЭВВ необходимо положить, что размеры зарождающихся кристалликов селитры в окислительной фазе ЭВВ должны быть достаточно велики, чтобы началась проявляться кристаллическая природа данных частиц, но в то же время размер данных образований не может быть сколько-нибудь значительным ввиду проявления дефектов зарождения кристалла. Выполнение данных условий возможно, если размеры



▲ Рис. 1. Дифрактограммы эмульсии:

а — после приготовления; б — в процессе старения; в — справочная дифрактограмма аммиачной селитры

зарождающихся кристаллов селитры будут около 10–50 размеров молекулы аммиачной селитры, т.е. порядка 10–30 нм.

Результаты экспериментальных данных свидетельствуют о наличии в окислительной фазе значительного количества кристаллических зародышей аммиачной селитры размером около 10 нм.

Представление, что пресыщенный раствор — однородная субстанция, не позволяет истолковать экспериментальные факты. Необходима разработка новой модели окислительной фазы, позволяющей объяснить опытные данные.

При построении модели среды исходим из того, что в пресыщенных растворах NH_4NO_3 или смесях растворов NH_4NO_3 с нитратами различных металлов (массовая доля основного окислителя NH_4NO_3 составляет 50–95 %, а другие соли — не более 40 % от его массовой доли) диссоциации селитры не происходит. Рассмотрим стандартный раствор аммиачной селитры, применяемый в качестве окислительной фазы ЭВВ. Массовая доля NH_4NO_3 в стандартном растворе составляет 82,8 % [1]: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 0,923 \text{H}_2\text{O}$. Соотношение количества

молекул NH_4NO_3 и H_2O равно $N_{\text{NH}_4\text{NO}_3}/N_{\text{H}_2\text{O}} = 1,083$. При данном соотношении диссоциация аммиачной селитры на ионы не протекает (диссоциация возможна в случае, если координационное число не меньше 4 [8], а в нашем случае оно равно $1/1,083 \approx 0,92$).

Рассмотрим следующую модель данной среды. Среда — смесь частиц селитр, поверхность которых покрыта мономолекулярным слоем H_2O .

Определим средний размер данной частицы. Пусть R_c — осредненный радиус объема, занимаемого молекулой смеси селитр. Тогда

$$\frac{\bar{\mu}}{\bar{\rho}} = N_A \frac{4}{3} \pi R_c^3, \quad (1)$$

где $\bar{\mu}$ — средняя молярная масса; $\bar{\rho}$ — средняя плотность частицы; N_A — число Авогадро.

Объем частицы

$$V_{NK} = \frac{4}{3} \pi n_1 R_c^3 = \frac{4}{3} \pi R_{NK}^3, \quad (2)$$

где n_1 — количество молекул смеси селитр в частице; R_{NK} — радиус частицы.

Имеем:

$$R_{NK} = (n_1)^{1/3} R_c. \quad (3)$$

Обозначим через $R_{\text{H}_2\text{O}}$ — характерный радиус объема, занимаемого молекулой H_2O в воде, и n_2 — количество молекул H_2O на поверхности частицы.

Исходя из рассматриваемой модели, получаем:

$$4\pi R_{NK}^2 = n_2 R_{\text{H}_2\text{O}}^2. \quad (4)$$

На основании (1), (3) и (4) имеем

$$n_1 = (4\pi)^3 \left(\frac{N_c}{N_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^3 \left(\frac{\bar{\mu}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\bar{\rho}} \right)^2, \quad (5)$$

где N_c , $N_{\text{H}_2\text{O}}$ — число молей соответственно селитр и воды в окислительной фазе ЭВВ; $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — соответственно молярная масса и плотность воды.

Исходя из (1), (3) и (5), получаем:

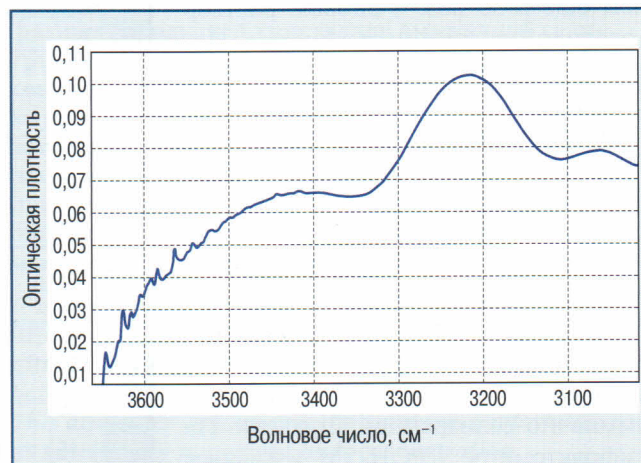
$$D_{NK} = 8\pi \left(\frac{N_c}{N_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \left(\frac{\bar{\mu}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\bar{\rho}} \right)^{2/3} \left(\frac{3}{4\pi N_A \bar{\rho}} \right)^{1/3}, \quad (6)$$

где $D_{NK} = 2R_{NK}$ — диаметр частицы.

Корректность оценки размеров нанокристаллов в окислительной фазе ЭВВ по формуле (6) проверялась на основании сравнения расчетных значений и экспериментальных данных, представленных в работе [6].

Ввиду возможности образования кристаллогидратов кальциевой селитры проведены опыты для определения состояния воды в ЭВВ. Для этого использовали метод инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии). На ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo) устанавливали приставку нарушенного полного внутреннего отражения

(НПВО). Снимали спектр сравнения по воздуху. Затем помещали 0,3 г эмульсии (NH_4NO_3 — 43 %, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — 30 %, H_2O — 16 %, ДТ — 6 %, эмульгатор — 3 %) на кристалл приставки НПВО и с помощью пресса приставки плотно прижимали образец к кристаллу. Характерный ИК-спектр эмульсии представлен на рис. 2. Условия съемки исследуемых образцов и образца сравнения: диапазон сканирования — $3700\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$, разрешение — 2 см^{-1} , число сканов — 128.



▲ Рис. 2. ИК-спектр эмульсии

Наблюдается смешение валентных симметричных и антисимметричных колебаний молекул чистой жидкой воды (3600 и 3450 см^{-1}) [9] в область меньших частот (см. рис. 2). Происходит значительное смешение характерных частот до $3413,6$ и $3216,6 \text{ см}^{-1}$. В связи с тем, что среднее координационное число в данной системе равно $1,23 < 4$, то гидратация селитр не происходит. Поэтому смешение полос поглощения воды можно объяснить только образованием гидратов кальциевой селитры: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Образование гидратов в пресыщенных растворах кальциевой селитры также показано в работе [10].

Допустим, что окислительная фаза эмульсии, указанной в работе [6], соответствует изложенной модели. Тогда растворение эмульсии в столь значительном объеме CCl_4 даст нам структурные единицы окислительной фазы.

Изучение данной эмульсии методом ИК-спектроскопии показало наличие гидратов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Положим, что 50 % кальциевой селитры образует $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а еще 50 % — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Тогда для рассматриваемой окислительной фазы имеем: $\bar{\mu} = 115 \text{ г/моль}$; $\bar{\rho} = 1,8 \text{ г/см}^3$; $N_c/N_{\text{H}_2\text{O}} = 2,11$. Расчет частиц средних размеров окислительной фазы рассматриваемой эмульсии по уравнению (6) дает $36,2 \text{ нм}$. Наблюдается согласие расчетного и измеренного размера частиц [6] окислительной фазы эмульсии, что подтверждает корректность предлагаемой модели окислительной фазы ЭВВ.

Выводы

Экспериментальные данные по изучению структуры окислительной фазы ЭВВ турбидиметрическим и рентгенографическим физическими методами объясняются представлениями, что окислительная фаза эмульсии ЭВВ состоит из твердофазных зародышей кристаллов селитры размером порядка 10 нм, покрытых пленками воды.

Дополнительные косвенные подтверждения правильности данных представлений: реологическое поведение ЭВВ описывается законом Оствальда — Рейнера, что характерно для высококонцентрированных суспензий ассиметричных частиц [11, 12]; расчет детонационных параметров ЭВВ на основе предложенной модели согласуется с экспериментальными данными по скорости детонации, давлению в точке Чепмена — Жуге, времени реакции и др. [13, 14].

Таким образом, окислительная фаза ЭВВ — высококонцентрированная суспензия наночастиц аммиачной селитры и других селитр, используемых при создании ЭВВ, а ЭВВ — особым образом структурированные высококонцентрированные наносуспензии.

В настоящее время в России получает распространение технология перевозки холодной матричной эмульсии и изготовления из нее на месте применения ЭВВ [15]. Во время транспортирования, длящегося от нескольких дней до нескольких месяцев (в труднодоступные районы), матричная эмульсия с высокой степенью вероятности будет подвергаться различным ударным нагрузкам. Температура матричной эмульсии при этом может колебаться от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Весьма вероятно, что нанокристаллическая природа окислительной фазы эмульсии потребует проведения нескольких испытаний на чувствительность к сильному удару по методике ООН (8b) при отнесении матричной эмульсии к классу безопасности 5.1 при различных температурах рассматриваемого вещества для охвата всего температурного диапазона, указанного в технических условиях на хранение и перевозку эмульсий (возможно это будет одно испытание, но при определенной характеристической для данной эмульсии температуре), а не одного испытания при неопределенной температуре эмульсии, как сейчас [16]. Однако данный вопрос требует специального рассмотрения и выходит за круг вопросов, обозначенных в статье.

Авторы выражают благодарность профессорам В.М. Жуковскому (УрФУ им. Б.Н. Ельцина), В.П. Куприну (Украина, УНХТУ), Б.Н. Кутузову (МГТУ) за полезные обсуждения результатов исследований.

Список литературы

1. Колганов Е.В., Соснин В.А. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества. Кн. 1 (Составы и свойства). — Дзержинск: ГосНИИ «Кристалл», 2009. — 592 с.

2. Ван Ксюгуанг. Эмульсионные взрывчатые вещества. — М.—Красноармейск, 2002. — 380 с.

3. Решетняк А.Ю. Детонация эмульсии на основе аммиачной селитры с ценосферами: Автореф. дис... канд. техн. наук. — Новосибирск, 2007. — 20 с.

4. Детонация эмульсионных взрывчатых веществ с полыми микросферами/ А.А. Дерибас, А.Е. Медведев, А.Ю. Решетняк, В.М. Фомин// Докл. РАН. — 2003. — Т. 389. — № 6. — С. 747–748.

5. Влодарчик Э. Роль газовых пузырьков в инициировании детонации водонаполненных взрывчатых веществ// Успехи механики. — 1985. — Т. 8. — № 2. — С. 57–88.

6. Коваленко И.Л. Разработка и исследование гетерогенных систем на основе нитратов кальция и аммония: Автореф. дис... канд. техн. наук. — Днепропетровск: УГХТУ, 2002. — 22 с.

7. Фейман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Физика сплошных сред// Феймановские лекции по физике. — М.: Мир, 1977. — Т. 7. — 288 с.

8. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. — Л.: Химия, 1976. — 328 с.

9. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. — М.: Наука, 1972. — 176 с.

10. Низомов З. Молекулярные механизмы акустической релаксации в водных растворах солей одно- и двухзарядных катионов: Автореф. дис... д-ра физ.-мат. наук. — Душанбе: ТНУ, 2009. — 34 с.

11. Горинов С.А., Кутузов Б.Н., Собина Е.П. Структура окислительной фазы эмульсионных взрывчатых веществ// Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2011. — № 7. — Препринт. — С. 20–33.

12. Горинов С.А., Маслов И.Ю., Собина Е.П. Исследование структуры эмульпоров// Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2011. — № 9. — Препринт. — С. 3–14.

13. Горинов С.А. Теоретическая оценка детонационных параметров гранэммитов// Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2010. — № 8. — С. 121–130.

14. Кутузов Б.Н., Горинов С.А. Физико-технические основы создания эмульсионных и гранулированных ВВ и средств их инициирования// Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2011. — № 7. — Препринт. — С. 34–52.

15. Производство эмульсионного ВВ Эмулан ПВВ-А-70 для ООО «Олекминский рудник» на основе низкотемпературной эмульсии/ Б.Н. Кутузов, И.Ю. Маслов, П.А. Брагин и др.// Горный журнал. — 2011. — № 9. — С. 91–93.

16. Русских А.П. Испытание эмульсионной матрицы Порэммит А по методике ООН в условиях ОАО «Ураласбест»// Развитие ресурсосберегающих технологий во взрывном деле. — Екатеринбург: УрО РАН, 2009. — С. 137–147.

ilmaslov@mail.ru