

CHEMISTRY

Повышение работоспособности патронированных эмульсионных энергоконденсированных систем

И. Л. Коваленко¹, Д. В. Киященко², Е. П. Оноприенко²

¹Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, Украина

²ООО «Укрвзрывтехнология», Харьков, Украина

*Corresponding author. E-mail: il-kovalenko@mail.ru¹, kiyashenko@yandex.ua², snv@tourstroy.com.ua³

Paper received 21.06.2016; Accepted for publication 05.06.2016.

Аннотация. Приведен способ повышения работоспособности патронированных эмульсионных энергоконденсированных систем за счет совместного введения в эмульсию активного порошка алюминия и жидкого хлорафина ХП-470. Показана нецелесообразность введения АНФО в состав патронированных эмульсионных ВВ. Приведены результаты сравнительных испытаний бризантности эмульсионных ВВ с различными микросферами. Результаты исследований реализованы в технологии производства эмульсионных патронов диаметром от 32 мм с высокими параметрами работоспособности (теплота взрыва и скорость детонации).

Ключевые слова: эмульсия, энергоконденсированные системы, алюминий, хлорафин.

Введение. Патронированные взрывчатые вещества (ВВ), широко используемые в Украине, представлены прежде всего тротилсодержащим Аммонитом №6ЖВ. Тротил – высокотоксичное вещество, которое вызывает более 30 профессиональных заболеваний персонала, опасен в обращении и выделяет при взрыве большое количество вредных газов. Безопасной альтернативой тротиловым шашкам и патронам Аммонита №6ЖВ являются патронированные взрывчатые вещества на основе эмульсионных энергоконденсированных систем (ЭКС). В Украине существует успешный опыт создания и внедрения безопасных наливных эмульсионных ЭКС в карьерах и подземных рудниках. Однако технология подземных разработок предполагает использование, наряду с наливными ЭКС и гранулированными ВВ для пневмозаряжения, эмульсионных ВВ в патронированном виде.

Краткий обзор публикаций по теме. Патронированные ВВ в подземных условиях используются: 1) для формирования шпуровых зарядов; 2) для формирования накладных зарядов при измельчении негабаритов горных пород; 3) как промежуточный детонатор скважинных зарядов. Данные области применения обуславливают различие требований к детонационным параметрам патронированных эмульсионных ВВ. Если для шпуровых зарядов и промдетонаторов определяющим является бризантное действие, которое обеспечивается высокой скоростью детонации, то для измельчения негабарита требуется сочетание бризантности и высокой энергонасыщенности ВВ с более длительным воздействием газообразных продуктов, совершающих работу взрыва.

Среди прочих требований, предъявляемых подземными рудниками Украины к патронированным эмульсионным ЭКС, является их твердообразность (для ручного заряжения шпуров) и длительное (не менее 4-6 месяцев) сохранение физической стабильности и высоких детонационных параметров.

Как известно [1-2], эмульсионные энергоконденсированные системы представляют собой обратные эмульсии высококонцентрированного раствора окислителя (91-93% масс.) в углеводородной среде (7,0-9,0% масс.). Эмульсионные ЭКС малочувствительны

к внешним физическим воздействиям, и способны детонировать только при введении в них сенсibilизаторов (полых микросфер или газогенерирующих добавок, которые снижают плотность эмульсии).

Химическая газогенерация, с успехом используемая для сенсibilизации наливных ЭВВ, практически не применима для патронированных эмульсионных ЭКС с длительным сроком хранения. Исходя из этого, сенсibilизацию патронированной эмульсии осуществляют введением полых микросфер (полимерных или стеклянных). На данный момент в литературе отсутствуют данные об однозначном преимуществе микросфер того или иного типа.

Низкая чувствительность эмульсионных ЭКС связана со значительным содержанием воды, которая нужна для растворения солей-окислителей – нитратов аммония, кальция или натрия. Вода является флегматизатором за счет отбора тепла на испарение из зоны химической реакции взрывчатого превращения – увеличение содержания воды в ЭКС на 1% масс. приводит к снижению работоспособности взрывчатой системы на 1,7% [3]. ЭВВ, содержащие более 10% воды имеют критический диаметр открытого заряда не менее 35-40 мм, и не могут быть использованы для изготовления патронов малого диаметра (32-38 мм), которые обычно используются для заряжения шпуров и в условиях подземной добычи руды.

Некоторые производители [2,4] уменьшают общее содержание воды в ВВ за счет введения в состав эмульсионной ЭКС 20...40% гранулированной аммиачной селитры или ее смесей с жидким горючим (АНФО). Подобные системы, которые получили название «тяжелых эмульсий», по-сути являются смесями ВВ, которым присущ селективных характер детонации, параметры которой зависят не только от состава и дисперсности эмульсий, но и от свойств гранулированной фазы (размер частиц, пористость и т.д.) [5]. Введение аммиачной селитры или АНФО обеспечивает повышение теплового эффекта взрыва ВВ, однако существенно снижает скорость детонации [5], т.е. отрицательно сказывается на бризантности ВВ. Кроме того, гранулы аммиачной селитры являются центрами кристаллизации диспер-

сной фазы эмульсии, что отрицательно сказывается на стабильности и детонационных параметрах ЭКС.

Обеспечить высокую стабильность патронированного ЭВВ с содержанием воды до 10% масс. в течение длительного времени удалось в технологии патронированных эмульсионных взрывчатых веществ Украинит-П [6] за счет высокой дисперсности эмульсии и введения стабилизатора. Введение стабилизатора – воска парафинового нефтяного обеспечило существенное повышение вязкости системы до твердобразного состояния. Это привело к сохранению высокодисперсного состояния и детонационных параметров ЭВВ в течение 4-6 месяцев.

Опыт промышленного использования Украинит-П показал, что по бризантному действию он не уступает тротиловым ВВ. Однако при разрушении негабаритов этого ВВ требовалось на 30-40% больше, чем Аммонита № 6ЖВ. Аммонит № 6ЖВ имеет повышенную работоспособность благодаря высокой теплоте взрыва $Q = 4312$ кДж/кг и скорости детонации $D \leq 4,8$ км/с.

В то же время, эмульсионное ВВ, содержащее до 10% масс. воды не может иметь теплоту взрыва выше, чем 3400 кДж/кг, при достаточно высокой скорости детонации $D = 4,7-5,1$ км/с.

Цель. Повышение работоспособности эмульсионных патронированных энергоконденсированных систем за счет существенного увеличения теплоты взрыва (фугасное действие взрыва) при обеспечении достаточно высокой скорости детонации (бризантное действие взрыва).

Материалы и методы. Испытания детонационных параметров проводили в условиях промышленной площадки ЧАО «Промвзрыв» (г. Запорожье). Скорость детонации определяли с помощью измерителя скорости детонации многоканального MikroTrap (Mrel, Canada). Состав дисперсной фазы эмульсии, % масс: H_2O 7,0-10,0; $Ca(NO_3)_2$ 27,5-31,5; NH_4NO_3 58,5-65,59. В качестве сенсibilизаторов использованы гранулы вспененного полистирола ПСВ-25, ПСВ-15 с кажущейся плотностью 25 и 15 кг/м³, соответственно; микросферы стеклянные марки К1 фирмы 3М с истинной плотностью 0,12-0,14 г/см³ при среднем диаметре частиц около 100 микрон; микросферы Q-Cel фирмы Pottery Industries LLC марок 6014k (истинная плотность 0,13-0,19 г/см³) и 7019k (истинная плотность 0,19-0,25 г/см³). Как энергетическая добавка использован порошок марки ПА-4 (98% масс. активного алюминия, размер частиц не более 140 мкм). Дифференциально-термический анализ – установка TERMOSKAN-2 (НПП «Аналитприбор», г. Санкт-Петербург) при скорости развертки 20 град/мин, масса навески 50 мг.

Результаты и их обсуждение. Для повышения работоспособности в состав патронированной эмульсионной ЭКС необходимо вводить энергетическую добавку, например порошок алюминия, который способен вступать в экзотермические химические реакции как с оксидами азота, образующихся при разложении селитры, так и с водяным паром. При этом теплота взрыва увеличивается не менее, чем на 176 кДж/кг на каждый процент алюминия в составе ЭВВ.

Рассматривая необходимость корректировки состава эмульсионной ЭКС при использовании 3-7% масс. алюминия за счет дополнительного введения гранули-

рованной аммиачной селитры необходимо отметить следующее. Вследствие того, что алюминий покрыт пассивирующими пленками оксида, реакции с продуктами взрыва возможны только при высоких температурах, когда основная масса нитратов уже разложилась. Т.е. рассматривать взаимодействие алюминия с аммиачной селитрой при взрыве ЭВВ нецелесообразно. Следовательно, использование порошка алюминия не требует дополнительного введения аммиачной селитры в эмульсию, и может потребовать лишь незначительной корректировки соотношения окислительной и горючей фазы ЭКС.

Согласно современным представлениям [7-8], алюминий вступает в реакцию не с компонентами ВВ, а с продуктами взрыва за плоскостью Чепмена-Жуге, и энергия такого взаимодействия повышает только фугасную составляющую взрыва, не поддерживая детонационный фронт. Это приводит к снижению скорости детонации. В то же время, для достижения работоспособности на уровне Аммонита № 6ЖВ, кроме высокой теплоты взрыва необходимо иметь достаточное значение скорости детонации.

Задача повышения энергетических параметров ВВ при сохранении высокой скорости детонации была решена за счет совместного введения в готовую эмульсию порошка алюминия ПА-4 с высоким содержанием активного алюминия и жидкого хлорпарафина. В качестве хлорпарафина был использован ХП-470 ($C_nH_{2n+2-x}Cl_x$, где $n = 10-30$; $x = 1-7$), который содержит от 45 до 49% масс. хлора.

Известно, что хлорпарафины используют как вторичные пластификаторы в различных полимерных композициях. Введение в эмульсию 0,5-1,0% масс. ХП-470 значительно улучшил технологические и эксплуатационные характеристики патронированных ЭВВ при низких температурах.

Однако, выбор хлорпарафина обусловлен не только его реологическими характеристиками, но и специфическим воздействием на энергоконденсированные системы. По литературным данным [1] в небольших количествах (до 1% масс.) хлорпарафины оказывают сенсibilизирующее действие на эмульсионные системы.

Действительно, как показали результаты дифференциально-термического анализа, введение 1% масс. ХП-470 снижает характеристическую температуру разложения эмульсии на 12 градусов, увеличивая при этом интенсивность разложения системы. Это может быть объяснено тем, что хлорпарафин при температурах свыше 150°C дегидрохлорируется с образованием HCl [9]. Последний является катализатором термического разложения нитрата аммония и гетерогенных систем на основе NH_4NO_3 . [10].

Каталитическое действие HCl связано с образованием в системе нитрозоний хлорида $[NO_2]Cl$, который является более активным окислителем по сравнению с оксидами азота. Таким образом, введение хлорпарафина в состав ЭВВ, ускоряет реакции взрывчатого превращения, обеспечивает увеличение температуры в зоне химической реакции, что приводит к росту скорости детонации ВВ и бризантного действия взрыва.

В таблице 1 приведены характеристики ЭВВ с различным соотношением предложенных добавок. Теплота взрыва рассчитывалась по известным методикам [7].

Таблица 1. Влияние добавок ПА-4 и ХП-470 на параметры эмульсионных ВВ

№ образца	Содержание в ЭВВ, % масс		Теплота взрыва (расч), кДж/кг	Скорость детонации, м/с
	ХП-470	ПА-4		
1	-	-	3150	4900-5100
2	0,5	3,0	4240	4900-5010
3	0,8	5,0	4430	4950-5000
4	1,0	7,0	4750	4800-4950

Известно, что существенный вклад в реализацию потенциальной работы взрыва эмульсионных ВВ вносит способ сенсбилизации. Для оценки этого влияния были проведены сравнительные испытания бризантности эмульсионных ЭКС предназначенных для патронирования. При этом эмульсия сенсбилизировалась расчетным количеством стеклянных (ЗМ) и полимерных (ПСВ-25, ПСВ-15) микросфер. Количество вводимых микросфер рассчитывали по правилу аддитивности удельных объемов, исходя из плотности несенсбилизированной эмульсии (1,460-1,500 г/см³ при 90°С), паспортной плотности микросфер и заданной плотности ЭВВ (1,10-1,15 г/см³). В качестве базы сравнения выбрана эмульсия сенсбилизированная

раствором пероксида водорода. Результаты испытаний приведены на рис. 1.

При этом, как и ожидалось, введение в эмульсию 40% АНФО (стехиометрическая смесь аммиачной селитры и дизельного топлива) на различной аммиачной селитре (плотной (марки Б), дробленой и пористой) снизило эффективность ударного действия ВВ. Так как, при введении АНФО в эмульсионную ЭКС ни в одном случае не было зафиксировано пробития пластины-свидетеля, то действие взрыва оценивали по объему вмятины в пластине. В таблице 2 приведены параметры деформации пластины свидетеля при взрыве ЭВВ сенсбилизированного полимерными микросферами ПСВ-25.



Рис. 1. Испытание ЭВВ на пластинах свидетелях (сталь 3, толщина 20 мм). Заряд d = 100 мм, полимерная оболочка; способ сенсбилизации: 1 – микросферы полимерные ПСВ-25; 2 – микросферы полимерные ПСВ-15; 8 – пероксидная газогенерация; 9 – стеклянные микросферы К1.

Таблица 2. Параметры взрыва эмульсионных ЭКС, сенсбилизированных микросферами ПСВ-25

Состав ЭВВ ВВ	Объем деформации пластины-свидетеля, л
Эмульсионное ВВ без АНФО	7,976
60% – ЭВВ; 40% – АНФО на плотной аммиачной селитре	6,512
60% – ЭВВ; 40% – АНФО на дробленой аммиачной селитре	6,658
60% – ЭВВ; 40% – АНФО на пористой аммиачной селитре	7,476

Как видно из рис. 1. и табл. 2. наилучшими параметрами обладают эмульсионные ВВ сенсбилизированные микросферами К1 фирмы ЗМ. Также, достаточно хорошие результаты были получены на стеклянных микросферах Q-Cel 6014k. Однако более высокая плотность этих микросфер, по сравнению с К1 требует увеличение их содержания в эмульсии с 3,2% масс до 3,8-4,5% масс., что существенно снижает объемную концентрацию энергии. Микросферы Q-Cel 7019k слабопригодны для сенсбилизации испытываемой эмульсии.

По результатам проведенных исследований были разработаны составы и технология получения патронированного эмульсионного ВВ Украинит-П-СА, которое обладает высокими параметрами работоспособности (теплота взрыва 3900-4300 кДж/кг, скорость детонации 4900-5100 м/с) и малым критическим диаметром (20-23 мм). Эти параметры позволяют изготавливать патроны любого диаметра (от 32 мм) для

использования, как при формировании шпуровых зарядов и дробления негабарита, так и в качестве промежуточного детонатора шпуровых и скважинных зарядов. Промышленный выпуск патронированного ВВ Украинит-П-СА реализован на производственной площадке ЧАО «Промвзрыв» (г. Запорожье, Украина). Подобные патронированные ВВ способны полностью заменить тротилсодержащий Аммонит № 6ЖВ при ведении взрывных работ в подземных рудниках Украины.

Выводы. Необходимое повышение работоспособности было достигнуто за счет совместного введения в эмульсию высокоактивного порошка алюминия (увеличение фугасного действия), и каталитически активного хлопарафина ХП-470 (сохранение бризантного действия). Предложенный метод реализован в производстве стабильных патронированных эмульсионных ВВ диаметром от 32 мм с высокими детонационными показателями. Такие патронированные

системы предназначены, как для зарядания шпуров и дробления негабарита, так и в качестве промежуточного детонатора, и способны полностью заменить

штатные тротиловые материалы в подземных рудниках Украины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Xu Guang Emulsion explosives. – Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994. – 388 p.
2. Колганов Е.В., Соснин В.А. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества. В 2 кн. Кн. 1. Составы и свойства. – Дзержинск.: ГосНИИ «Кристалл», 2009. — 592 с.
3. Маторин А.С., Павлютенков В.М. Водосодержащие взрывчатые вещества местного приготовления. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 194 с.
4. Разработка патронированного эмульсионного взрывчатого вещества эмигран P25/ Сергеев А. Г., Пляскин О. Ю., Жамилова З. А., Гончаров А. М., Власов О. М // Научный вестник МГГУ. – 2013. – № 2 (35). – С. 51-56.
5. Горинов С.А. Теоретическая оценка детонационных параметров Гранэмитов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2010. – №8. – С. 121-130.
6. Патронована емульсійна вибухова речовина «Україніт-П»: пат 63689 UA: МПК C06B 21/00, C06B 31/02 /
7. Физика взрыва: в 2 т. [под ред. Л.П. Орленко]. – Т.1 – М.: Физматлит, 2002. – 832 с.
8. Mencassi S., Lefrancois A. Temperature and Pressure measurements comparison of the aluminized emulsion explosives detonation front and product expansion / in book: Explosives and blasting technique/ ed. by R.Holmberg. – Netherland: A.A. Balkema Publishers, 2003. – P. 207-213.
9. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник /под. ред. Л.А. Ошина. – М.: Химия, 1978. – 656 с.
10. Коваленко И.Л. Влияние хлоридов феррума(III) и купрума(II) на термическое разложение энергонасыщенных систем на основе аммиачной селитры // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. – Вип. 3(42). – С. 233-237.

REFERENCES

1. Guang, Wang Xu Emulsion explosives. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994.
2. Kolganov, E.V. and Sosnin, V.A. Industrial Emulsion Explosives. Vol. 1, Composition and Properties. Dzerzhinsk: JSC “GosNII “Kristall”, 2009.
3. Matorin, A.S. and Pavlyutenkov, V.M.. Slurry explosives of local maked. Ekaterinburg: UrORAN, 2004.
4. Development of emigran P25 cartridged emulsion explosives/ Serheev, A.H., Plyaskin, O.Yu., Zhamilova, Z.A., Honcharov, A.M. and Vlasov, O.M. // Scientific Bulletin of MSMU. 2013, Is.2(35). P. 51-56.
5. Gorinov, S.A. Theoretical estimation of detonation parameters explosives// Mining Informational and Analytical Bulletin (Sc. and Tech. J.), 2010, Is.8. P. 121-130.
6. Kuprin, V.P., Kuprin, O.V., Rukov, S.V. and Savchenko, M.V. Packadged Emulsion Explosive “Ukrainit-P”, 2011. Pat 63689 UA.
7. Explosion physics: in 2 vol/ ed. L.P. Orlenko . Vol.1. Moscow: Fizmatlit, 2002.
8. Mencassi, S. and Lefrancois, A. Temperature and Pressure measurements comparison of the aluminized emulsion explosives detonation front and product expansion /in book: Explosives and Blasting Technique/ ed. R.Holmberg. Netherland: A.A. Balkema Publishers, 2003.
9. Oshin, L.A. Industrial Chlororganic Products. Moscow: Khimiya, 1978
10. Kovalenko, I.L. The influence of ferrum(III) and cuprum(II) chlorides on thermal decomposition of ammonium nitrate based energy systems// Odes'kyi Politekhnychnyi Universitet. Pratsi, 2013, Is. 3(42). P.233-237.

Increasing efficiency of packaged emulsion energycondensed systems

Kovalenko I., Kiyaschenko D., Onopriyenko Y.

Abstract. The method of increasing the efficiency parameters of packaged emulsion energy condensed systems, is given. The result was obtained by co-inclusion in the emulsion system of active aluminum powder and liquid chlorinated paraffin CP-470. It was shown that inclusion ANFO in the packaged emulsion explosives is not expediently. The results of comparative blasting tests of explosive emulsion with different microspheres, are given. The research results are implemented in the technology production of emulsion cartridges diameter by 32 mm with high efficiency parameters (explosion energy and velocity of detonation).

Keywords: emulsion, energycondensed systems, aluminium, chloroparaffin.

Повышение работоспособности патронированных эмульсионных энергоконденсированных систем

И. Л. Коваленко, Д. В. Киященко, Е. П. Оноприенко

Аннотация. Приведен способ повышения работоспособности патронированных эмульсионных энергоконденсированных систем за счет совместного введения в эмульсию активного порошка алюминия и жидкого хлорпарафина ХП-470. Показана нецелесообразность введения АНФО в состав патронированных эмульсионных ВВ. Приведены результаты сравнительных испытаний бризантности эмульсионных ВВ с различными микросферами. Результаты исследований реализованы в технологии производства эмульсионных патронов диаметром от 32 мм с высокими параметрами работоспособности (теплота взрыва и скорость детонации).

Ключевые слова: эмульсия, энергоконденсированные системы, алюминий, хлорпарафин.