

УДК 534.222.2

## ДЕТОНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИТРАТА АММОНИЯ И АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ УДОБРЕНИЙ

Л. Тан<sup>1</sup>, Л.-Х. Ся<sup>1</sup>, Ц.-Цз. Ву<sup>1,2</sup>, С. Сюй<sup>1,2</sup>, Д.-Б. Лю<sup>1</sup><sup>1</sup>Нанкинский научно-технологический университет, 210094 Нанкин, Цзянсу, Китай, xusen\_345@sohu.com<sup>2</sup>Национальный центр по надзору и инспекции качества промышленных взрывчатых материалов, 210094 Нанкин, Цзянсу, Китай

Методами преград международного стандарта и сканирующей электронной микроскопии исследовались детонационные характеристики нитрата аммония (НА) и его смесей с активированными добавками — хлоридом калия и моноаммонийфосфатом, получаемых различными методами перемешивания. В механически перемешанных смесях скорость детонации уменьшалась с увеличением доли добавки в НА, а в смесях, приготовленных методом смешивания в растворе, увеличивалась. Показано, что ударная чувствительность возрастает при уменьшении размера частиц НА. Добавки, метод перемешивания и распределение частиц по размерам представляют собой важные параметры, влияющие на детонационные характеристики НА.

Ключевые слова: нитрат аммония, хлорид калия, моноаммонийфосфат, скорость детонации.

DOI 10.15372/FGV20160313

### ВВЕДЕНИЕ

Нитрат аммония (НА) широко применяется как азотное удобрение, а также в качестве главного компонента энергетических материалов и взрывчатых веществ (ВВ) гражданского назначения [1–3]. У него много преимуществ по сравнению с другими ВВ, например, почти 100%-е выделение газообразных продуктов, положительный кислородный баланс [4], низкая стоимость. Ожидается, что его можно будет использовать в качестве окислителя в не содержащем галогена ракетном топливе или применять для генерирования газа в подушках безопасности следующего поколения [5–8]. Вместе с тем НА имеет ряд недостатков, к наиболее важным относится возможность фазовых переходов при температуре ниже 100 °С, в частности переход IV ↔ III наблюдается при близкой к комнатной температуре. Переход фазы IV в фазу III может вызвать изменение плотности и объема на 3.8 %, в результате чего возникают пористая структура и потрескавшиеся кристаллы с плохой механической прочностью,

что приводит к нежелательным эксплуатационным качествам ВВ [9–11].

ВВ на основе НА классифицируются как слабые, группы II. Для таких ВВ характерно увеличение критического диаметра детонации с ростом начальной плотности [12–14]. При их применении достаточно часто происходят крупные аварии. Кроме того, из-за доступности рецептуры и ингредиентов для приготовления ВВ из НА их используют в террористических целях [15, 16]. Всё это вызывает большое внимание к проблеме подавления детонации НА.

Предпринимались различные попытки решить данную проблему. К ним относится смешивание НА с подходящим стабилизатором для изменения фазового перехода или со сложным удобрением для увеличения термической стабильности смеси [17–19]. В [17] для задержки цепной реакции в НА использовались составные удобрения, что позволило улучшить термическую стабильность НА. В [19] указаны два подхода к уменьшению взрывоопасности НА: разбавление его химически инертным материалом или введение небольших количеств материала, которые увеличивают зону химической реакции.

Хлорид калия является одним из агентов для подавления взрывоопасности ВВ в шахтах и применяется в качестве минерального удобрения, моноаммонийфосфат (МАФ) служит сы-

© Tan Liu<sup>1</sup>, Xia Liang-hong<sup>1</sup>, Wu Qiu-jie<sup>1,2</sup>, Xu Sen<sup>1,2</sup>, Liu Da-bin<sup>1</sup>, 2016.

<sup>1</sup>School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, 210094 Nanjing, Jiangsu, China. <sup>2</sup>National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials, 210094 Nanjing, Jiangsu, China.

рьем для изготовления сложных удобрений, часто вместе с НА. Цель данной работы — изучить детонационные характеристики НА в смеси с различными добавками.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Использовались НА, КСl и МАФ промышленного сорта компаний «Кайлонг Кемикл» (Китай) и «Хуаруи Кемикл» (Китай) в состоянии поставки без дальнейшей очистки. Смешивание проводили механическим способом и в растворе. В первом случае материалы и каменный шар мельницы предварительно нагревали при 80 °С в течение 0.5 ч. Затем НА смешивали в определенной пропорции с КСl или МАФ в шаровой мельнице при скорости вращения 120 об/мин в течение 0.5 ч, а затем хранили в эксикаторе. При смешивании в растворе необходимое рассчитанное количество НА и КСl постепенно добавляли в воду при 80 °С на водяной бане. После нагревания и полного растворения раствор медленно охлаждали до комнатной температуры при осторожном перемешивании. Полученные кристаллы собирали фильтрованием, а затем хранили в эксикаторе.

Морфологию частиц НА изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JSM 6360A [20, 21]. Порошкообразный образец помещали на углеродную ленту и затем методом распыления покрывали платиной.

Детонационную способность модифицированного НА проверяли методом преград международного стандарта. Схема теста показана на рис. 1. В опыте использовалась стальная труба внутреннего диаметра 40 мм, наружный диаметр  $48 \pm 2$  мм, толщина стенок трубы  $4.0 \pm 0.1$  мм, общая длина трубы 400 мм. Бустерный заряд диаметром  $50 \pm 1$  мм изготавливался из тэна и ТНТ 50/50 плотностью  $1.60 \text{ г/см}^3$ , заряд инициировался электрическим детонатором № 8. Длина ребра пластины-свидетеля составляла  $150 \pm 10$  мм, толщина —  $3.2 \pm 0.2$  мм. Толщина прокладки из стали  $1.6 \pm 0.2$  мм. Ионизационные датчики устанавливали перпендикулярно оси трубы с интервалом 50 мм. Скорость детонации вычисляли на основе расстояния между датчиками и разности времен прихода ударной волны. Эксперименты с одинаковыми условиями повторяли по два раза [22, 23].

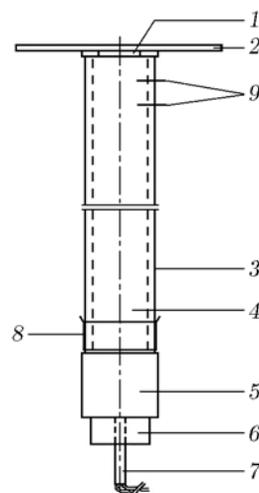


Рис. 1. Схема метода преград международного стандарта:

1 — прокладки, 2 — пластина-свидетель, 3 — стальная труба, 4 — модифицированный НА, 5 — бустерный заряд из тэна и ТНТ, 6 — держатель детонатора, 7 — детонатор, 8 — преграда из ПММА, 9 — ионизационные датчики

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Влияние добавок на скорость детонации НА

Опыты проводили методом преград. В табл. 1 приведены результаты по скорости детонации НА и его смесей с КСl и МАФ. При добавлении 10 % КСl скорость детонации составляла 1.42 км/с, при добавлении 15 % МАФ — 1.25 км/с. При увеличении содержания КСl до 15 % скорость падала до 1.29 км/с. Можно считать, что условия опытов близки к пределу устойчивой детонации, так как при увеличении содержания КСl до 20 % смесь НА—КСl не детонирует. Аналогично, скорость детонации смеси с 20 % МАФ снизилась до 1.19 км/с, а при увеличении содержания МАФ до 25 % смесь НА—МАФ не детонирует.

Добавки КСl и МАФ ведут себя как инертное вещество. Несмотря на то, что инертное вещество не реагирует в зоне химической реакции, оно может поглощать тепло. С уменьшением концентрации взрывоопасных ингредиентов (НА) в такой смеси теплота взрыва также уменьшается [24–26]. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что при достаточно высоком содержании инертного вещества смесь НА — добавка не детонирует. Тем не ме-

Таблица 1

Скорость детонации смесей НА с добавкой, полученных путем механического перемешивания

Образец	Содержание добавки, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Скорость детонации, км/с	Среднее значение, км/с
НА	—	0.90 0.90	1.81 1.75	1.77
НА—КСI	5	0.89 0.90	1.55 1.52	1.54
НА—КСI	10	0.90 0.88	1.48 1.37	1.42
НА—КСI	15	0.90 0.90	1.30 1.28	1.29
НА—КСI	20	0.90	Затухает	Затухает
НА—МАФ	15	0.90 0.90	1.28 1.24	1.25
НА—МАФ	20	0.90 0.90	1.17 1.21	1.19
НА—МАФ	25	0.90	Затухает	Затухает

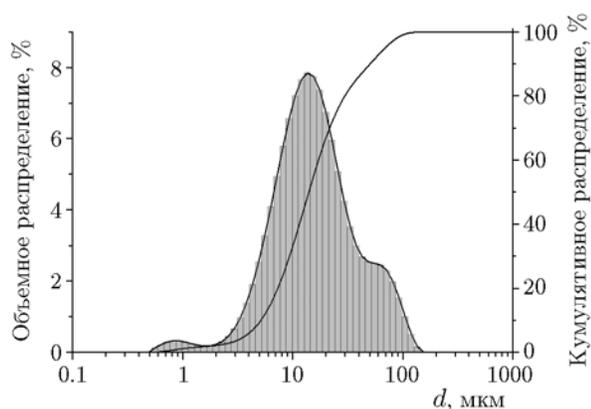


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в смеси НА — 10 % КСИ

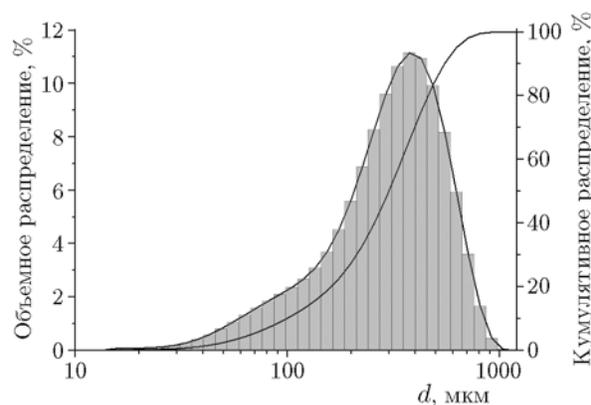


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в смеси НА — 10 % МАФ

нее следует отметить, что различные добавки по-разному воздействуют на детонацию НА.

ВВ на основе НА демонстрируют неидеальные режимы детонации. Трение и столкновения между добавкой и НА под действием ударных волн способствуют формированию горячих точек [25, 27, 28]. Температура в них достигает 400 ÷ 600 °С. Поскольку температура плавления и температура разложения добавки должна быть выше, чем температура в горячих точках, формированию последних в большей степени способствует добавка КСИ, поскольку температура плавления КСИ (773 °С) выше, чем у МАФ (190 °С).

С другой стороны, различие физических свойств добавок влияет на распределение частиц НА по размерам. Из рис. 2, 3 видно, что размер частиц НА в смеси с КСИ находится в диапазоне  $d = 10 \div 100$  мкм, а в смеси с МАФ — в диапазоне  $d = 100 \div 1000$  мкм. Различное распределение частиц по размерам в основном зависит от твердости добавок. В процессе механического перемешивания под действием внешнего напряжения и трения между НА и добавкой кристалл получает определенную степень повреждения. Твердость КСИ гораздо больше, чем твердость МАФ, поэтому смеси НА с этими добавками имеют различное распределение частиц по размерам. Общая площадь поверх-

Таблица 2

Скорость детонации смесей НА с добавкой, полученных методом смешивания в растворе

Образец	Содержание добавки, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Скорость детонации, км/с	Среднее значение, км/с
НА—КС1	5	0.90 0.89	1.92 1.81	1.86
НА—КС1	10	0.90 0.90	1.61 1.62	1.61
НА—КС1	15	0.90	Затухает	Затухает
НА—МАФ	5	0.89 0.89	1.85 1.93	1.89
НА—МАФ	10	0.90 0.89	1.99 2.02	2.00
НА—МАФ	15	0.90 0.90	2.05 1.98	2.01
НА—МАФ	20	0.90 0.88	1.70 1.62	1.66
НА—МАФ	25	0.90	Затухает	Затухает

ности увеличивается при уменьшении размера частиц, поэтому передача тепла и трение между частицами НА становятся более существенными. Взрывчатое превращение ВВ на основе НА осуществляется в режиме неидеальной детонации; размер кристаллов, зерен, гранул, образцов и т. д. оказывает большое влияние на свойства этих ВВ. Различные физические свойства добавок приводят к различным детонационным характеристикам рассматриваемых ВВ.

## 2.2. Влияние метода смешивания на скорость детонации НА

Взаимодействие между НА и добавками при различных методах смешивания, термический цикл этого процесса оказывают сильное влияние на детонационные характеристики смесового ВВ. Параметры механически перемешанных смесей приведены в табл. 1, смесей, полученных методом смешивания в растворе, — в табл. 2. Скорость детонации смешанных в растворе смесей оказалась больше, чем механически перемешанных. Более того, для смесей с добавкой 10 и 15 % МАФ она была даже выше, чем в чистом НА. Однако при увеличении содержания МАФ до 20 % скорость детонации снизилась до 1.66 км/с. Такое поведение скорости детонации смесей НА—МАФ иллюстрирует рис. 4.

При смешивании в водном растворе МАФ образует суспензию, частицы которой играют

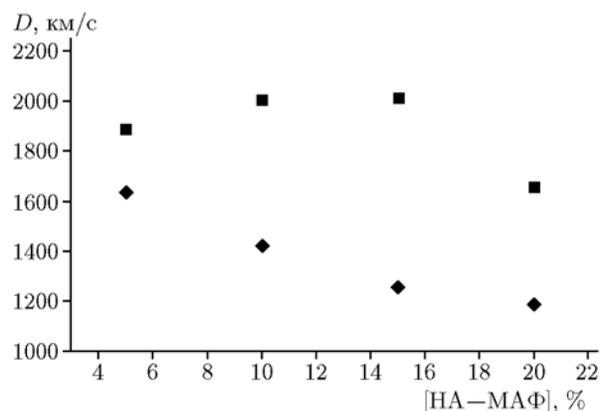


Рис. 4. Скорость детонации смесей НА—МАФ: ■ — перемешивание в растворе, ◆ — механическое

роль затравочных кристаллов в процессе перекристаллизации. После перекристаллизации частицы НА покрывают поверхность МАФ, небольшое термическое разложение МАФ при 80 °С создает микропузырьки в кристалле. Ударная волна деформирует и сжимает материал в области с микропузырьками, их адиабатическое сжатие приводит к резкому росту температуры. Микропузырьки способствуют формированию горячих точек и играют важную роль в процессе зажигания, поэтому добавление небольшого количества МАФ облегчает развитие детонации [3, 25, 29]. Несмотря на то, что МАФ может образовывать двойные

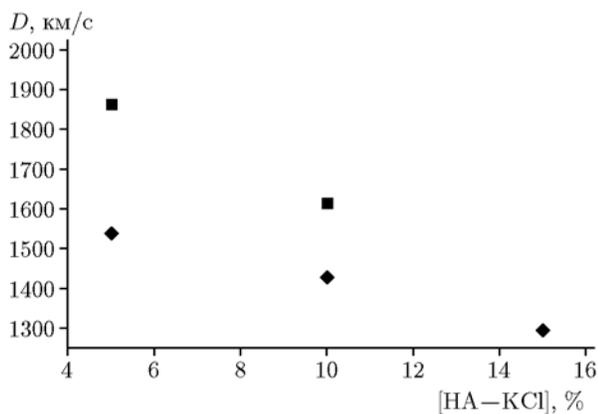


Рис. 5. Скорость детонации смесей НА—КСl:  
■ — перемешивание в растворе, ◆ — механическое

соли с НА, это не способствует окислительно-восстановительной реакции НА. Кроме того, МАФ является инертным веществом и перемешивается с НА более равномерно после рекристаллизации. При увеличении содержания МАФ до с 10 до 15 % скорость детонации не увеличивается. Это означает, что инертный эффект начинает играть важную роль в процессе детонации, ее скорость стабильна до 15 % МАФ, а при 20 % начинает уменьшаться.

Как видно на рис. 5, при добавлении КСl скорость детонации падает с увеличением добавки, в отличие от МАФ. При росте доли КСl от 5 до 25 % скорость детонации смесей уменьшается от 1.86 до 1.61 км/с. Скорость детонации смесей НА—КСl, полученных методом смешивания в растворе, была выше, чем механически перемешанных смесей. Мы считаем, что это связано в основном с размером частиц, так как КСl относительно стабилен в процессе перекристаллизации. Как видно из табл. 3, насыпная плотность смесей, приготовленных пе-

Таблица 3  
Насыпная плотность образцов,  
содержащих 5 % добавки

Образец	Метод смешивания	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>
НА	—	0.68
НА—КСl	Раствор	0.64
НА—КСl	Механический	0.76
НА—МАФ	Раствор	0.55
НА—МАФ	Механический	0.70

ремешиванием в растворе, меньше, чем смесей, полученных путем механического смешивания. Это означает, что частицы стали меньше, а пористость увеличилась. Такие структуры могут внести свой вклад в формирование детонации.

### 2.3. Влияние размера частиц на скорость детонации НА

Были приготовлены четыре образца НА с помощью различных молекулярных сит. Размеры частиц этих образцов приведены в табл. 4. Результаты измерения скорости детонации представлены в табл. 5. Скорость детонации образца 1 была самой низкой, пробития пластины-свидетеля не наблюдалось, глубина вмятины 5.45 см. С уменьшением размера частиц детонационная способность НА, смешиваемого с добавкой в растворе, усиливается, его разрушительное действие возрастает (см. образцы 2, 3). Для образца 4, несмотря на то что его плотность меньше, чем плотность образцов 1–3, в опыте достигнута скорость детонации 1.54 км/с, а диаметр отверстия в пластине равнялся 7.1 см.

Известно, что физическая структура оказывает существенное влияние на свойства взрывчатых материалов, особенно с низкими взрывными характеристиками, такими как у НА и его смесей с инертными добавками. На рис. 6 приведены изображения частиц четырех образцов, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа. Видно, что поверхности НА имеют различную форму. Поверхность и кромки образца 1 (рис. 6,а) структурированы, сглажены и занимают меньше пространства. С уменьшением размера частиц нерегулярность и пористость поверхности возрастают.

При детонации НА горячие точки играют важную роль. В них происходит воспламенение ВВ [3, 12, 18]. Образование горячих точек в основном зависит от размера зерна, пористости,

Таблица 4  
Распределение частиц по размерам в образцах

Образец	Размер зерна, мкм
1	420 ÷ 841
2	250 ÷ 420
3	177 ÷ 250
4	149 ÷ 177

Таблица 5

Скорость детонации образцов НА, различающихся размером частиц

Образец	Масса, г	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Разрушительный эффект, см	Скорость детонации, км/с	Среднее значение, км/с
1	389	0.78	Вмятина 5.5	1.17	1.17
	384	0.77	—//— 5.4	1.17	
2	390	0.78	Отверстие 3.0	1.32	1.34
	393	0.78	—//— 3.1	1.35	
3	391	0.78	Отверстие 8.1	1.63	1.61
	389	0.78	—//— 7.8	1.58	
4	353	0.71	Отверстие 7.0	1.52	1.54
	351	0.70	—//— 7.2	1.57	

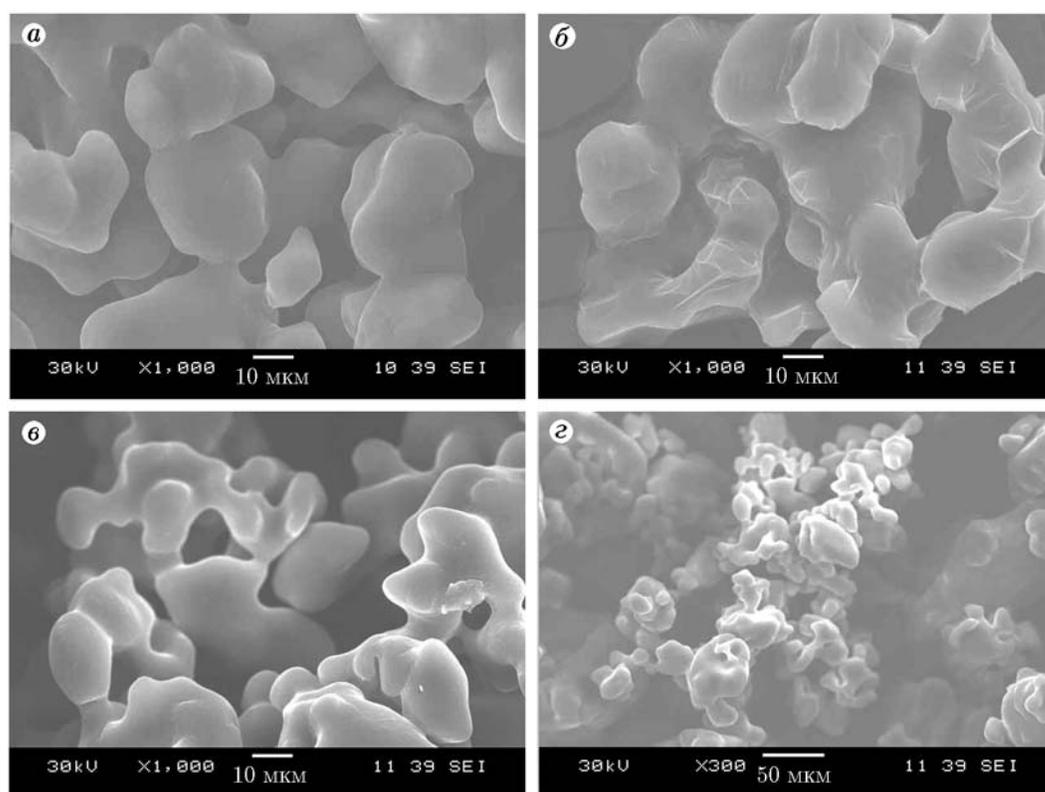


Рис. 6. Фотографии образцов 1–4 (см. табл. 4) с различными размерами частиц (а–г соответственно), полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа

морфологии поверхности и т. д. Структура образцов 3 и 4 в большей степени способствует формированию горячих точек, что согласуется с результатами измерения скорости детонации НА.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Скорость детонации смесей НА с добавками, полученных механическим перемеши-

ванием, уменьшается с увеличением добавки. Для смеси НА — 10 % КСl она понижается с 1.78 до 1.43 км/с, для смеси НА — 15 % МАФ снижается до 1.26 км/с. Физические свойства добавок оказывают большое влияние на свойства ВВ.

2. Скорость детонации НА, смешиваемого с добавкой в растворе, выше; так, для смеси НА — 5 % КСl она равна 1.86 км/с, для смеси НА — 10 % МАФ равна 2.00 км/с. Кро-

ме того, скорость детонации смесей НА—МАФ при увеличении добавки имеет тенденцию вначале возрастать, а затем уменьшаться. Смесей НА с добавками, получаемые различными методами, имеют различные размеры частиц, насыпную плотность и морфологию поверхности. Методы смешивания влияют на детонационные характеристики смесевых ВВ.

3. С уменьшением размера частиц НА структура образцов становится нерегулярной и пористой, что в большей степени способствует формированию детонации. Для образца 4, несмотря на то что его плотность равна только  $0.7 \text{ г/см}^3$ , достигнута скорость детонации  $1.54 \text{ км/с}$ , а диаметр отверстия в пластинесвидетеле составил  $7.1 \text{ см}$ . При уменьшении размера частиц увеличиваются чувствительность к удару и скорость детонации. Размер частиц оказывает большое влияние на неидеальную детонацию.

Исследование поддержано Национальным фондом естественных наук Китая (грант № 51174120).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Kirk-Othmer** Encyclopedia of Chemical Technology. — New York: Wiley, 1992. — P. 698.
2. **Ullmann's** Encyclopedia of Industrial Chemistry. — Germany: Wiley-VCH, 1989.
3. **Lu Chunxu, Liu Zuliang, Ni Ouqi**. Theory of Industrial Explosives. — Beijing: Arms Industry Press, 1994.
4. **Turcotte R., Lightfoot P. D., Fouchard R., et al**. Thermal hazard assessment of AN and AN-based explosives // J. Hazard. Mater. — 2003. — V. 101, N 2. — P. 1–27.
5. **Oommen C., Jain S. R.** Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer // J. Hazard. Mater. — 1999. — V. 63, N 3. — P. 253–281.
6. **Sutton G. P.** Rocket Propulsion Elements. — 5th ed. — New York: Wiley, 1986. — P. 296.
7. **Wu H. B., Chan C. K.** Effects of potassium nitrate on the solid phase transitions of ammonium nitrate particles // Sci. Direct. — 2008. — V. 42, N 2. — P. 313–322.
8. **Тве Е З., Денисюк А. П.** Закономерности горения баллистических порохов различного состава с нитратом аммония // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 3. — С. 39–49.
9. **Chellappa R. S., Dattelbaum D. M.** The phase diagram of ammonium nitrate // J. Chem. Phys. — 2012. — V. 137, N 6. — P. 505–520.
10. **Oommen C., Jain S. R.** Phase modification of ammonium nitrate by potassium salts // J. Therm. Anal. Calorim. — 1998. — V. 55, N 3. — P. 903–918.
11. **Herrmann M. J., Engel W.** Phase transitions and lattice dynamics of ammonium nitrate // Propell., Explos., Pyrotech. — 1997. — V. 22, N 3. — P. 143–147.
12. **Klimova I., Kaljuvee T., Turn L., Bender V., Trikkel A.** Interactions of ammonium nitrate with different additives // J. Therm. Anal. Calorim. — 2011. — V. 105, N 1. — P. 13–26.
13. **Kazuomi Kajiyama, Yu-ichiro Izato, Atsumi Miyake**. Thermal characteristics of ammonium nitrate, carbon, and copper(II) oxide mixtures // J. Therm. Anal. Calorim. — 2013. — V. 113, N 3. — P. 1475–1480.
14. **Shah K. D.** Ammonium nitrate production, storage and distribution: accidents and investigations // Proc. of the Intern. Fertilizer Soc. — UK, 2008.
15. **Biasutti G. S.** History of Accidents in the Explosives Industry. — 1980.
16. **Foulger B., Hubbard P. J.** A review of techniques examined by UK authorities to prevent or inhibit the illegal use fertilizer in terrorist devices // Proc. of the Intern. Explos. Symp. — Fairfax, Virginia, 1995. — P. 129.
17. **Tang S. L., Liu Zuliang, Zhu Guangjun, Lu Chunxu**. Effect of additives on detonation safety and heat stability of ammonium nitrate // Chem. Fertilizer Ind. — 2003. — V. 30. — P. 28–29, 32.
18. **Козак Г. Д., Старшинов А. В., Литовка О. Б., Казакова С. В.** Свойства пористых литых зарядов на основе смесей аммиачной селитры и карбамида // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 80–84.
19. **Jimmie C., Oxley J. L., Smith, Evan R., Ming Y.** Ammonium nitrate: Thermal stability and explosivity modifiers // Thermochim. Acta. — 2002. — V. 384, N 25. — P. 23–45.
20. **Argast A., Clarence F.** A Web resource for the study of alkali feldspars and perthitic textures using light microscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy // J. Geosci. Education. — 2004. — V. 52, N 3. — P. 213–217.
21. **Beane R. J.** Using the scanning electron microscope for discovery based learning in undergraduate courses // J. Geosci. Education. — 2004. — V. 52, N 3. — P. 250–253.
22. **United Nations.** Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Model regulations. — 16th ed. — New York; Geneva: United Nations Publications, 2009.
23. **United Nations.** Recommendations on the Transport of Dangerous Good. Manual of Tests and Criteria. — 5th ed. — New York; Geneva: United Nations Publications, 2009.
24. **Buczowski D., Zygmunt B.** Detonation properties of mixtures of ammonium nitrate based fertilizers and fuels // Centr. Eur. J. Energ. Mater. — 2011. — V. 8, N 2. — P. 99–106.

25. **Zygmunt B., Buczkowski D.** Influence of ammonium nitrate prills properties on detonation velocity of ANFO // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2007. — V. 32, N 5. — P. 411–414.
26. **Miyake A., Takahara K., Ogawa T.** Influence of physical properties of ammonium nitrate on the detonation behaviour of ANFO // *J. Loss Prevent. in the Process Ind.* — 2001. — V. 14, N 6. — P. 533–538.
27. **Афанасенков А. Н.** Замечания по поводу статьи А. А. Дерибаса, В. А. Симонова «Детонационные свойства аммиачной селитры» // *Физика горения и взрыва.* — 2000. — Т. 36, № 5. — С. 134–136.
28. **Wharton R. K., Royle H. J.** Factors that affect the impact sensitiveness of ammonium nitrate — fuel oil (ANFO) explosives containing aluminium // *J. Energ. Mater.* — 2006. — V. 18, N 2. — P. 177–205.
29. **Miyake A., Kobayashi H., Echigoya H.** Detonation characteristics of ammonium nitrate and activated carbon mixtures // *J. Loss Prevent. in the Process Ind.* — 2007. — V. 20, N 4. — P. 584–588.

*Поступила в редакцию 18/II 2015 г.*

---