

УДК 622.235

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ГРАНУЛ НИТРАТА АММОНИЯ НА ДЕТОНАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СМЕСЕВЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЕГО ОСНОВЕ

С. Д. Викторов¹, А. Е. Франтов¹, И. Н. Лапиков¹, В. В. Андреев²,
А. В. Старшинов³

¹Институт проблем комплексного освоения недр РАН, 111020 Москва, victorov_s@mail.ru

²Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

³ООО «Нитротехнологии. Саяны», 660099 Красноярск

Проведено исследование химического состава, физико-технических свойств, структуры и строения различных видов гранулированной аммиачной селитры (высокоплотной, пористой и «поризованной»), изготовленных в России и за рубежом. Показано, что при термической обработке гранул высокоплотной селитры ГОСТ 2-2013 происходят изменения в кристаллической структуре («поризация»), способствующие увеличению удерживающей способности по отношению к дизельному топливу. Измерена скорость детонации составов типа аммиачная селитра / дизельное топливо, изготовленных на основе «поризованной» аммиачной селитры.

Ключевые слова: нитрат аммония, кристаллическая структура, термическая поризация, стабильность состава АСДТ, скорость детонации.

DOI 10.15372/FGV20160613

Теория взрывчатых веществ интенсивно развивается начиная с 40-х годов XX столетия. В результате многочисленных исследований характеристик взрывчатых веществ установлено, что способность системы к взрыву определяется не только химической природой веществ — основных компонентов и примесей, но и характером их взаимного распределения, а также структурой заряда. Наиболее отчетливо это проявляется в такой характеристике взрыва, как критический диаметр детонации [1–6].

В конденсированных гетерогенных системах на основе твердых веществ важными параметрами структуры заряда являются размеры первичных кристаллических образований, их взаимная ориентация, плотность упаковки и др. Анализ результатов собственных экспериментальных исследований и опубликованных данных показал, что эти свойства систем ха-

рактерны и для смесей на основе нитрата аммония или, в техническом определении, аммиачной селитры (АС) с горючими веществами различной природы, в частности с дизельным топливом, — АСДТ [4, 5, 7, 8].

Стабильность АСДТ, понимаемая как постоянство состава смеси в течение всего времени ее изготовления, заряжания и детонации, определяется во многом свойствами АС (удельной поверхностью, формой и размером гранул, наличием и размерами пор и каверн в гранулах). Определяющее влияние на стабильность АСДТ оказывают влажность гранул АС, насыпная плотность, гранулометрический состав и другие показатели. Количество удерживаемого дизельного топлива возрастает с увеличением удельной поверхности гранул АС.

Нитрат аммония, как химическое вещество, характеризуется специфическими свойствами, к числу которых можно отнести его существование в нескольких зависящих от температуры кристаллических модификационных состояниях. Технические формы нитрата аммония — аммиачной селитры — характеризуются структурными особенностями (порошки, гранулы) и химическим составом (наличием технологических кондиционирующих, модифицирующих и других добавок). Гранулы АС в

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.» (соглашение № 14.607.21.0027 от 05 июня 2014 г.; уникальный идентификатор RFMEFI60714X0027).

© Викторов С. Д., Франтов А. Е., Лапиков И. Н., Андреев В. В., Старшинов А. В., 2016.

виде пористых тел (далее — ПАС) получают сразу в процессе изготовления [9, 10] или путем термической обработки в режимах, обеспечивающих протекание фазовых превращений в кристаллической структуре АС [5, 7, 8, 11, 12]. Для данного процесса в наших работах принято условное название — «поризация». Этот процесс подразумевает изменение макроструктуры отдельных частиц-гранул селитры без разделения их на части, в отличие от определения «рыхление», которое характеризует физическое отделение частиц от агломератов. «Поризация» АС на месте применения позволяет повысить безопасность взрывных работ в промышленности за счет исключения перевозок грузов с повышенным уровнем опасности, который характерен для «пористых» марок АС, но не для АС, изготовленной по ГОСТ 2-2013. Следует отметить, что явление модификационных переходов в кристаллической структуре АС хорошо известно и описано в литературе, в частности в работе [5], где оно рассматривается без привязки к смесям типа АСДТ.

Для определения влияния макрокристаллической структуры нитрата аммония на взрывчатые характеристики смеси АСДТ необходимо исследование свойств нитрата аммония, оказывающих существенное влияние на стабильность состава и детонационную способность смесевых систем. В работе исследовался химический состав, физико-технические, термические свойства, структура и строение технических продуктов (гранул АС, ПАС), изготовленных в России и за рубежом. В самостоятельную группу выделены исследования гранул высокоплотной АС (АС по ГОСТ 2-2013) и селитры, подвергнутой «поризации», называемой далее ПорАС [12]. Химический состав определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре Advant'XIntellipower ARL, для термографических исследований использовали прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter, структуру гранул изучали на электронном микроскопе JEOL 6610LV, а рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре XRD 7000 Shimadzu.

Влажность АС ГОСТ 2-2013 составляла $0.27 \div 0.3$ %. При двукратном нагреве до температуры 50 ± 2 °С продолжительностью 10 мин селитра теряет 20 % влаги на первом этапе и практически полностью — на втором. Гранулометрические составы исходной АС и ПорАС (значения в скобках) несколько раз-

личаются: <1 мм — отдельные проявления; $1 \div 2$ мм — 13.0 % (34.1 %); $2 \div 3$ мм — 86.9 % (65.7 %); >3 мм — доли процента. Диаметр гранул ПорАС, исследованных методом электронной микроскопии, составил $2.49 \div 2.55$ мм, диаметр скола — $2.6 \div 2.8$ мм. Насыпная плотность АС равна $0.98 \div 0.99$ г/см³, ПорАС — $0.93 \div 0.94$ г/см³, т. е. уменьшение в среднем на 5 % и проявлялось оно систематически.

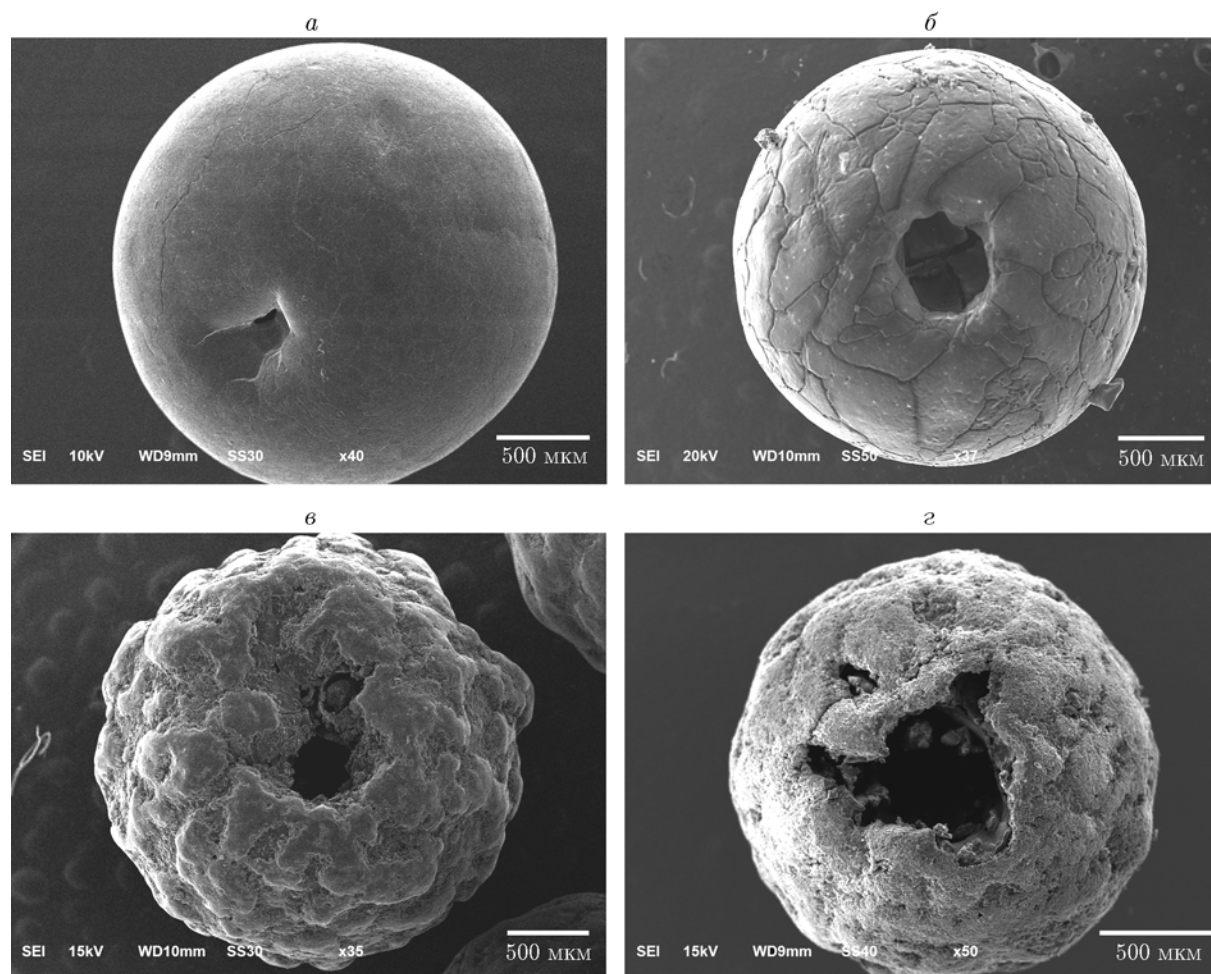
При оценке химического состава исследуемых образцов АС и ПорАС выявлены примеси ионов поливалентных металлов (кальций, магний, железо, алюминий, цинк и др.), а также анионов сульфата, фосфата и других, содержание которых различается в исследованных образцах, но соответствует общим представлениям о химии и технологии производства АС [9, 10]. При термической поризации в кристаллах АС происходят модификационные превращения, температура перехода которых зависит от наличия добавок — примесей и отличается от таковых для чистого нитрата аммония. Смещение температур фазовых переходов определяется методами термического анализа (дифференциальный термический, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический, синхронные термические анализаторы) [9, 10] и воспроизведено в наших исследованиях [12].

Рентгенофазовый анализ исходных и термообработанных (при нагревании до 50 °С) образцов АС не выявил изменений фазового состава в пробах образцов, подвергнутых термической обработке, но зафиксированы преобразования структуры их поверхности.

Изменения в кристаллической структуре образцов АС до и после термической обработки выявляются по внешним признакам, начиная с визуальных оценок и анализа фотоснимков. Более полную картину превращений с количественными оценками позволяет получить электронная микроскопия с использованием микроскопа JEOL 6610LV.

Гранулы образцов АС располагались на лабораторном столе с различной ориентацией усадочной раковины (внизу, сверху и сбоку), сколом вверх после разделения гранулы на две равные части. На рисунке показан вид внешней поверхности гранул селитры со стороны усадочной раковины.

Поверхность гранул селитры ГОСТ 2-2013 выглядит гладкой или стекловидной и представляет собой незакономерное срастание аг-



Вид внешней поверхности гранул селитры со стороны усадочной раковины:

a — АС ГОСТ 2-2013, *б* — та же АС после термообработки (ПорАС), *в* — пористая АС из Китая (ПАС-МН), *г* — пористая АС из Франции (ПАС-ГР)

регатов селитры. Границы раздела сrostков сложные, сrostки имеют вид неправильных, произвольно расположенных многоугольников размерами $50 \div 300$ мкм. Поверхность вокруг жерла усадочной раковины гранулы селитры ГОСТ 2-2013 аналогична описанной выше. Наблюдаются трещины на расстоянии $200 \div 300$ мкм, располагающиеся произвольно и частично смыкающиеся. Внутренняя поверхность усадочной раковины сходна с поверхностью гранулы.

При термообработке — «поризации» происходит изменение структуры поверхности и тела гранул. Поверхность ПорАС покрыта раскрытыми до $100 \div 150$ мкм трещинами, которые разделяют ее на блоки размерами $100 \div 500$ мкм. Блоки смещены относительно

друг друга по высоте, что приводит к исчезновению эффекта глянца и уменьшению насыпной плотности (см. выше). Расположение трещин произвольное. Крупные трещины смыкаются. Устье усадочной раковины покрыто сетью трещин с раскрытием берегов $15 \div 20$ мкм. Внутренняя структура характеризуется наличием сквозных трещин между поверхностью и усадочной раковинной.

Строение поверхности и тела гранул ПАС, полученных по специальным технологиям в процессе производства (ПАС-МН, ПАС-ГР), может быть охарактеризовано как зернистое, наблюдается срастание кристаллических блоков размером $200 \div 300$ мкм. Поверхность гранул неоднородная, бугорчатая. Поверхность раздела блоков сложная, блоки имеют вид про-

Скорость детонации составов на основе высокоплотной, поризованной и пористой АС

Тип АС	$\rho_{ВВ}$, г/см ³	Диаметр заряда, мм	Оболочка (толщина Δ , мм)	D , м/с*	Источник данных
АС ГОСТ 2-2013	0.98	95	Картон, $\Delta = 5$	Затухание на 300 мм	Данная работа
АС ГОСТ 2-2013	0.98	104	ПП, $\Delta = 3$	1 500 ÷ 1 800	—//—
АС ГОСТ 2-2013	0.98	140	АЦ, $\Delta = 15$	3 300	—//—
ПорАС	0.93	95	Картон, $\Delta = 5$	Затухание на 600 мм	—//—
ПорАС	0.93	104	ПП, $\Delta = 3$	1 600 ÷ 1 900	—//—
ПорАС	0.93	140	АЦ, $\Delta = 15$	3 400	—//—
ПАС-GR	0.72	42	ПП	2 200 ÷ 2 150	[7]
ПАС-GR	0.72	72	Картон	2 630 ÷ 2 670	—//—
ПАС-GR	0.72	90	Сталь	3 850	—//—
ПАС-GR	0.72	100	Картон	2 880 ÷ 3 030	—//—
ПАС-GR	0.72	100	АЦ	3 450 ÷ 3 640	—//—
ПАС-GR	0.72	100	Сталь	3 770 ÷ 4 030	—//—
ПАС-М**	0.9	46	ПП, $\Delta = 2$	Отказ	[13]
ПАС-М**	0.9	70	ПП, $\Delta = 2$	2 143 ÷ 1 901	—//—
ПАС-М**	0.9	104	ПП, $\Delta = 2$	2 970 ÷ 3 254	—//—

Примечание. *Данные по D сравнивать с учетом плотности заряда. **ПАС-М произведена в Китае по технологии, отличающейся от ПАС-МН, но подобной ей по структуре гранул. АЦ — асбестоцемент, ПП — пластик.

извольно расположенных тел. Поверхность вокруг жерла усадочной раковины селитры ПАС аналогична описанной выше. Гранулы могут иметь сростки агрегатов пористого строения. Поверхность усадочной раковины сходна с поверхностью гранулы. Во внутренней структуре гранулы присутствуют многочисленные округлые поверхности раздела с включением пустот, а приповерхностный слой характеризуется выходящим на поверхность губчатым строением.

Строение и структура гранул существенным образом определяют возможность изготовления однородных и физически стабильных при выдержке (хранении) смесевых взрывчатых веществ типа АСДТ. Одним из параметров оценки физической стабильности смеси АСДТ является удерживающая способность гранул АС по отношению к дизельному топливу. Удерживающую способность определяли методом выдержки образца АСДТ в цилиндрическом вертикальном сосуде и определения состава смеси через определенные интервалы времени после

смешивания: 2, 24, 48 и 72 ч. К моменту окончания испытаний содержание дизельного топлива в смеси с АС ГОСТ 2-2013 уменьшилось с 5.50 до 4.45 %, в смеси с ПорАС — до 5.33 %.

Детонационную способность смеси АСДТ оценивали по распространению взрывного процесса и скорости детонации зарядов диаметром 50 ÷ 150 мм в трубах (длиной 1 м) из различных материалов, таких как асбестоцемент, пластик, картон, сталь. Для измерения скорости детонации использовали приборы: измеритель интервалов времени ZBS-10 (КНР) на нескольких дискретных базах с ионизационными датчиками (база измерения 10 ÷ 1 000 мм, ошибка измерения скорости детонации 1 %) и регистратор Handitrap II (Канада), основанный на непрерывном измерении сопротивления в электрической цепи с реостатным датчиком (база измерения 50 ÷ 3 000 мм, вертикальное разрешение 12 бит, ошибка измерения скорости детонации 1 ÷ 1.5 %). Результаты измерений приведены в таблице. Для сравнения в ней представлены результаты испытаний

ПАС GP, ПАС-М из работ [7, 13].

Установлено, что скорость детонации заряда в цилиндрической оболочке из асбестоцемента диаметром 140 мм составляет 3 400 м/с при массовой доле дизельного топлива в смеси с ПорАС 5.4 ÷ 5.5 % (после выдержки до 72 ч). Полученные показатели удерживающей способности и скорости детонации свидетельствуют об улучшении эксплуатационных характеристик и взрывчатых параметров смеси ПорАС с дизельным топливом по сравнению с аналогичной смесью на основе исходной АС, изготовленной по ГОСТ 2-2013. Здесь важно отметить, что подобные сравнения корректны только для образцов смесей, изготовленных в одинаковых условиях и из одного исходного образца АС, вплоть до единой упаковки (мешка). При сравнении показателей по скорости детонации необходимо учитывать уменьшение плотности заряда АСДТ приблизительно на 5 % после «поризации» АС [5, 11, 12]. Погрешность измерения скорости детонации прибором ZBS-10 составила 30 м/с, прибором Handitrap II — 50 м/с, что позволяет определить различие скоростей смесей ПорАС и АС ГОСТ 2-2013 с дизельным топливом как значимое.

Сформулируем кратко основные выводы, полученные по результатам проведенных исследований.

1. Изменение микроструктуры гранул АС путем модификационных переходов при выполнении термической обработки («поризации») позволяет повысить в 1.2 раза удерживающую способность АС по отношению к дизельному топливу, что обеспечивает улучшение стабильности смеси АСДТ.

2. Электронная микроскопия поверхности гранул «поризованной» АС дает детальное представление об изменении микроструктуры гранул, а также позволяет количественно оценить размеры элементов. При «поризации» селитры ГОСТ 2-2013 поверхность гранулы разделяется трещинами на блоки 100 ÷ 500 мкм с раскрытием берегов трещин до 100 ÷ 150 мкм. Блоки имеют смещение по высоте относительно друг друга.

3. Скорость детонации «поризованной» АС в смеси с дизельным топливом составляет 3 400 м/с. Это выше, чем у аммиачной селитры ГОСТ 2-2013, скорость детонации которой в смеси с дизельным топливом 3 300 м/с,

но сопоставимо с характеристиками пористой селитры ПАС-М (скорость детонации в смеси с дизельным топливом 2 970 ÷ 3 254 м/с) и несколько уступает характеристикам пористой селитры ПАС-GP (скорость детонации в смеси с дизельным топливом 2 880 ÷ 4 030 м/с) с учетом диаметра заряда, плотности заряжания и материала оболочки.

Авторы выражают благодарность И. В. Звереву, Е. В. Копорулиной, А. В. Подгаецкому за помощь в проведении исследований в Центре коллективного пользования ИПКОН РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розинг В., Харитон Ю. Б. Прекращение детонации взрывчатых веществ при малых диаметрах заряда // Докл. АН СССР. — 1940. — Т. 26. — С. 360–361.
2. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. — М.: Оборонгиз, 1960.
3. Кондриков Б. Н., Козак Г. Д., Райкова В. М., Старшинов А. В. О детонации нитрометана. — Докл. АН СССР. — 1977. — Т. 233, № 3.
4. Демидюк Г. П. Особенности действия взрыва гранулированных ВВ в твердых породах // ВВ простейшего состава (игданиты). — М.: Углетехиздат, 1960.
5. Дубнов Л. В., Бахаревич Н. С., Романов А. И. Промышленные взрывчатые вещества. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Недра, 1988.
6. Андреев В. В. Инципирование порошковых материалов // Междунар. науч.-практ. конф. НОИВ-15. — Ялта, 2015.
7. Додух В. Г., Старшинов А. В., Черниловский А. М., Кантор В. Х., Листопад Г. Г. Влияние типа и свойств аммиачной селитры на взрывчатые характеристики сыпучих смесевых ВВ // Горн. журн. — 2003. — № 4-5. — С. 66–70.
8. Викторов С. Д., Франтов А. Е. Простейшие гранулированные ВВ местного изготовления: характеристики и направления совершенствования // Взрывное дело. № 112/69. — М.: МВК по взрывному делу при АГН, 2014. — С. 178–201.
9. Олевский В. М. Технология аммиачной селитры. — М.: Химия, 1978.
10. Кувшинников И. М. Минеральные удобрения и соли. — М.: Химия, 1987. — С. 238.
11. Понговский В., Серафинович С., Субоч Б. Некоторые особенности польской пористой аммиачной селитры // Материалы VII конф. по БВР. — Киев: ИГТМ, 1982. — С. 4.

12. **Викторов С. Д., Франтов А. Е., Старшинов А. В.** Система контроля параметров смесей на основе нитрата аммония // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. — 2015. — № 11. — С. 39–45.
13. **Qin Hu, Li Guozhong, Hua Baoling, Song Jinquan.** Study on Detonation Performance of Two Kind of ANFO. — Beijing, P. R. China: BGRIMM, 2004. — P. 784–787.

*Поступила в редакцию 14/XII 2015 г.,
в окончательном варианте — 21/III 2016 г.*
