

В.А. Соснин, Р.Х. Габдуллин

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЭМУЛЬСИИ ПОРЭМИТА

Приведены результаты исследования термической стойкости эмульсии порэмита. Показаны безопасные температурно-временные условия переработки и хранения эмульсии порэмита, а также влияния ее на термостойкость различных материалов. Эмульсия порэмита на масле и мазутах с содержанием серы до 3,5 % и массовой долей воды в эмульсии от 10 до 17 % обладает достаточно высокой термостойкостью. Тепловыделения при температурах 90—110 °С в течение нескольких суток не происходит и разложение эмульсии начинается при 205—210 °С, а интенсивный процесс происходит при 240—250 °С. Температура самовоспламенения эмульсии находится в пределах 310—370 °С.

Одна из основных причин аварийных случаев в производстве и применении промышленных взрывчатых веществ — действие тепла, так как обычно считается, что инициирование имеет термическое происхождение. При этом изменение в веществе проходит ряд стадий: темперирование, возгорание и возникновение критического давления, приводящего к взрыву.

Новый класс промышленных взрывчатых веществ на основе обратных эмульсий раствора окислителей в нефтепродукте (в России — порэмита) изготавливается, хранится и транспортируется при повышенной температуре (до 90 °С). Поэтому важно знать термическую стойкость эмульсии в зависимости от времени выдержки, определение которой позволяет найти безопасные температурно-временные условия переработки и хранения эмульсии порэмита и влияния ее на термостойкость различных материалов.

Визуальное исследование влияния температур на физические процессы в эмульсии в нагреваемых образцах на малых навесках (1—2 г) показало, что при температуре $T = 105 \div 110$ °С наблюдается расслоение эмульсии и дальнейшее темперирование при 160—170 °С вызывает кипение образца с выделением белых паров и пузырьков. Начиная с температуры 210 °С начинается процесс разложения образца с увеличением объема, а повышение температуры до 228—230 °С приводит к бурному разложению. Воспламенение образцов без внешнего источника пламени происходит при 233—235 °С.

Более детальное исследование процесса темперирования порэмита массой более 1 кг проводили при непрерывном контроле качества по показателю емкости. При этом было определено, что при нагревании образцов до 100 °С эмульсия сохраняет свое качество в пределах 150—220 пФ в течение длительного времени (более 48 ч). При повышении температуры образца до 110 °С наблюдается снижение качества эмульсии по емкости со 180 до 380 пФ, а при $T = 120$ °С — до 560 пФ с выделением капелек окислителя (роса). Темперирование эмульсии при $T = 160$ °С приводит к ее разрушению, и она расслаивается на 2 слоя через 1,5 ч темперирования.

Образцы эмульсии порэмита исследовались далее с целью сравнительной оценки их термической стойкости в зависимости от компонентного состава. Состав образцов указан в табл. 1. Использовались различные методы, применяемые для исследования термической стойкости взрывчатых материалов:

метод определения времени задержки теплового самовоспламенения (взрыва) в герметичных условиях;

методика определения температуры вспышки (самовоспламенения);

газоманометрический метод изучения стойкости на измерительно-вычислительном комплексе (ИВК) «Вулкан»;

Т а б л и ц а 1

Номер образца	Компонентный состав эмульсии порэмита, %					
	Аммиачная селитра	Натриевая селитра	Вода	Масло И-30А	Мазут	Эмульгатор ПТ
1	67	14	12	5	—	3
2	67	14	12	—	5	3
3	67	14	12	—	5	3
4	67	14	12	—	5	3
5	67	14	12	—	5	3
6	61	16	15	—	5	3
7	61	16	15	5	—	3
8	61	16	10	5	—	3
9	61	16	15	5	—	3
10	61	16	15	—	5	3
11	61	16	10	—	5	3
12	66	16	10	5	—	3
13	59	16	17	5	—	3
14	66	16	10	—	5	3
15	59	16	17	—	5	3
16	54	16	20	7	—	3
17	52	16	20	9	—	3
18	43	16	20	20	—	3

П р и м е ч а н и е. Образцы 2, 6, 10, 11, 14, 15 на мазуте марки 40, г. Асбест. Образцы 3, 5 на мазуте марки 100, г. Кстово. Образец 4 на мазуте с 3,5 % серы Шугуровского месторождения.

совмещенный термический анализ (дифференциально-термический и термогравиметрический) на термоанализаторе «Дериватограф-Q».

Определение температуры вспышки заключается в установлении температуры, при которой время задержки теплового самовоспламенения (вспышки) испытуемых образцов (масса 0,1 г) равно 60 с (ОСТ 84-1582-78). По данной методике самовоспламенение эмульсий порэмита, характеризующее обычно звуковым или световым эффектом с интенсивным газовыделением, до температур 300—350 °С не наблюдается для всех образцов.

Проведенный на дериватографе термический анализ в динамическом режиме нагрева (2,5—3,0 град/мин) на образцах массой 0,05 г также

Т а б л и ц а 2

Образец	Температуры термоанализа, °С			
	По кривым ДТА		По кривым ТГА	
	Начало экзотермического эффекта	Интенсивное разложение	Диапазон температур	Потеря массы, %
1	203—206	260—265	25—161	7,8
			155—265	16,3
2	205—208	261—266	25—157	7,9
			160—265	21,2
5	195—205	260—265	25—160	6,3
			160—265	38,9
6	200—206	245—255	25—155	9,6
			160—255	23,9
7	179—180	250—255	25—155	9,4
			160—255	27,7
10	160—165	255—260	25—155	10,5
			160—255	16,5
14	165—170	260—265	25—155	7,4
			155—270	30,9
15	155—160	260—265	25—155	12,7
			160—260	33,0

Таблица 3

Образец	Давление паров (Торр) при T , °С			
	140	150	160	170
1	700	870	1080	1350
2	655	840	1060	1310

показал отсутствие различий по термостойкости между образцами. Результаты исследований приведены в табл. 2.

На ИВК «Вулкан» было измерено давление газов в процессе термостатирования образцов эмульсии в специальных сборках: степень заполнения реакционного объема $\sim 0,04$ г/см³, масса образца 1 г, объем 28,4 см³, начальный вакуум $\sim 0,1$ Торр. Термостатирование проводилось при $T = 140, 150, 160$ и 170 °С, время выдержки при каждой температуре 3 ч, а при $T = 170$ °С 7 ч. Давление газообразных продуктов, установившееся после прогрева сборки в течение 30—35 мин, практически остается на постоянном уровне. В табл. 3 представлены усредненные значения давления из двух опытов, которое создается, вероятно, за счет упругости паров, поскольку при охлаждении сборки образцов до комнатной температуры давление снижается до начального значения. Постоянное давление устанавливается в течение 3-часового термостатирования эмульсии.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что содержание серы в мазуте до 3,5 %, воды в эмульсии до 17 % и замена мазута на масло не оказывает заметного влияния на термостабильность эмульсии порэмита, так как объемы газов, выделившиеся в процессе термостатирования, практически не различаются.

Методика оценки термической стойкости по времени задержки теплового самовоспламенения в герметичных условиях позволяет определить безопасные температурно-временные условия в наиболее жестких условиях: максимальное заполнение реакционного объема, отсутствие отвода из зоны реакции газообразных продуктов распада и, в частности, летучих примесей, что одновременно сочетается с повышенными температурами. В опытах стальная ампула объемом 10 см³ и диаметром 20 мм заполнялась эмульсией порэмита массой 10—12 г с зазором от верхней кромки 2—2,5 мм. Ампула затем герметизировалась с помощью алюминиевой прокладки (мембраны) и накидной гайки с отверстием. Подготовленная таким образом ампула с образцом помещалась в предварительно нагретую до заданной температуры термокамеру. Точность поддержания температуры составляла ± 2 °С. Температура ампулы измерялась хромель-копелевой термопарой, и полученное значение фиксировалось на электронном потенциометре КСП-4. Приготовленная таким образом ампула с образцом помещалась в специальную термокамеру и термостатировалась при $T = 230$ °С до теплового взрыва эмульсии.

Таблица 4

Образец	Температура термостатирования, °С	Время задержки теплового взрыва, мин	Образец	Температура термостатирования, °С	Время задержки теплового взрыва, мин
1	230	230—235	10	230	185—200
2	230	225—235	11	230	170—180
3	230	180—220	12	230	165—175
4	230	170—185	13	230	210—215
5	230	170—180	14	230	205—220
6	230	180—185	15	230	190—205
7	230	165—175	16	230	200—205
8	230	190—195	17	230	210—220
9	230	200—205	18	230	195—205

Таблица 5

Образец эмульсии порэмита	Температура термостатирования, °С	Время термостатирования, ч
5 % мазута, г. Кстово	90	40
	100	48
	110	36
5 % мазута, г. Асбест	90	48
	110	36
10 % мазута, г. Асбест	100	48
	110	36
15 % мазута, г. Асбест	100	48

В табл. 4 приведены полученные средние значения времени задержки теплового взрыва (за вычетом времени прогрева ампулы 35 мин).

Полученные различными методами результаты исследования образцов эмульсии порэмита, приготовленных на разном техническом сырье и при различном компонентном соотношении, позволяют сделать заключение, что термостойкость этих образцов находится на одном уровне. Замена масла на мазут также не приводит к снижению уровня термостойкости. Все образцы до температур $T = 170^\circ\text{C}$ в течение 6—7 ч непрерывного термирования термостойки. При линейном нагреве тепловыделение фиксируется при $T = 200^\circ\text{C}$, а возможность теплового самовоспламенения в условиях отсутствия газоотвода при $T = 225 \div 235^\circ\text{C}$ вероятна через 3—4 ч.

Условия исследований термостойкости порэмита в низкотемпературном диапазоне, где тепловыделение не зафиксировано, представлены в табл. 5. Дополнительно проведенные исследования этих образцов в ампулах диаметром 20 мм с алюминиевой мембраной показали, что за указанное время (1,5—2 сут) газовыделения также не происходит (мембрана не вспучивается).

Исследования кинетики тепловыделения при термостатировании образцов эмульсии порэмита проводились с целью подтверждения термической безопасности процессов ее приготовления и временного хранения, а также для сопоставления с ранее полученными результатами. Ампулы (реакционный объем $1,0\text{—}1,1\text{ см}^3$) заполнялись эмульсией с плотностью $1,3\text{—}1,35\text{ г/см}^3$ и испытания проводились при $T = 90 \div 100, 210 \div 250^\circ\text{C}$.

Полученные таким образом при нескольких постоянных температурах дифференциальные кривые «разогрев—время» (пики) затем обрабатывались с помощью специальной расчетной программы «KENT» на персональном компьютере IBM PC/AT. В результате определялись кинетические константы уравнения скорости термического разложения исследуемых образцов. Кинетические константы совместно с теплофизическими характеристиками материала служат исходными параметрами для расчетной оценки безопасных и критических условий использования этого материала в различных температурно-временных режимах с учетом реального размера исследуемой системы (программа «ТЕПЛО»).

Тепловыделение при терморазложении образцов эмульсии по методике ОСТ В84-2048-82 было зафиксировано при $T > 210^\circ\text{C}$, поэтому изучение кинетики тепловыделения проводилось в диапазоне $T = 210 \div 250^\circ\text{C}$. Подробно (при нескольких температурах) были изучены образцы 1, 2 и 6. Полученные кинетические кривые тепловыделения обрабатывались с помощью программы «KENT».

Температурная зависимость скорости терморазложения изученных образцов эмульсии вполне удовлетворительно описывается уравнением автокатализа 2-го порядка следующего вида:

$$W = K_{01} \exp(-E_1/RT) \cdot (1 - n) + K_{02} \exp(-E_2/RT) \cdot (1 - n)^2,$$

где W — скорость разложения (тепловыделения), $1/\text{с}$; K_{01} , K_{02} , E_1 , E_2 — кинетические константы первичной и автокаталитической стадий разло-

жения; K_{01}, K_{02} — предэкспонента, 1/с; E_1, E_2 — энергия активации, кал/моль; T — температура, К; R — газовая постоянная; n — глубина разложения.

Изученные образцы практически мало отличаются по термостойкости, и кинетические константы уравнения имеют следующие значения:

Образец	$K_{01}, \frac{1}{с}$	$E_1, \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	$K_{02}, \frac{1}{с}$	$E_2, \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	$Q, \frac{\text{кал}}{\text{г}}$
1	$2,53E^{16}$	51 300	$4,15E^6$	24 400	820
2	$1,32E^{15}$	49 600	$6,80E^7$	25 200	790
6	$7,17E^{15}$	50 400	$1,55E^6$	23 900	800

По полученным уравнениям скорости тепловыделения проведены расчеты критических условий возможного самовоспламенения эмульсии порэмита в накопителе установки приготовления эмульсии. Расчеты выполнены для системы эмульсии в стальном цилиндре диаметром 2,8 м при теплоемкости эмульсии $0,55 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{град})$ и теплопроводности $0,01 \text{ кал}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{град})$ на граничные условия 1-го рода.

Прогнозирование теплового состояния системы при $T = 80 \div 100 \text{ }^\circ\text{C}$ подтвердило отсутствие (с точностью до $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$) саморазогрева эмульсии порэмита (рис. 1). Тепловое самовоспламенение в накопителе эмульсии возможно, например, при $T \geq 170 \text{ }^\circ\text{C}$ через 8—10 сут, хотя ее разогрев на $5\text{—}7 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит через 5—6 сут. Разогрев массы при $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 7 сут не более $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ при глубине разложения 0,0001.

Достоверность полученной модели прогнозирования термической безопасности подтверждается достаточно точным совпадением расчетных результатов с экспериментальными, полученными при испытаниях образцов в герметичных ампулах (диаметр 20 мм) в диапазоне $T = 210 \div 250 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2). В табл. 6 показаны результаты определения времени задержки теплового самовоспламенения образцов эмульсии порэмита в герметичных ампулах при $T = 230$ и $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Из представленных данных можно сделать вывод, что значительного различия по термостойкости между образцами не наблюдается. Уменьшение времени задержки высушенного образца соответствует снижению его термостойкости всего на $4\text{—}5 \text{ }^\circ\text{C}$, что при имеющейся термостабильности эмульсии не оказывает существенного влияния на этот показатель.

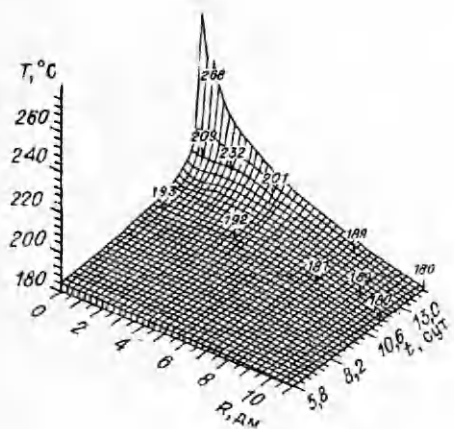


Рис. 1. Расчетные температурные поля в эмульсии порэмита в аппарате. Граничные условия 1-го рода; температура поверхности аппарата $180 \text{ }^\circ\text{C}$; начальная температура эмульсии $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (R — радиус аппарата).

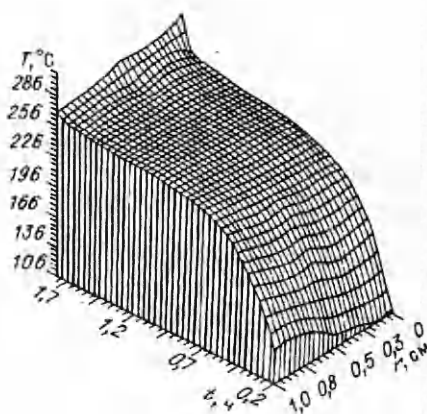


Рис. 2. Экспериментальные температурные поля в эмульсии порэмита в испытательной ампуле. Граничные условия 3-го рода; температура среды $250 \text{ }^\circ\text{C}$; начальная температура массы $25 \text{ }^\circ\text{C}$; r — радиус ампулы.

Т а б л и ц а 6

Образец эмульсии порэмита	Время задержки теплового самовоспламенения (мин) при T, °C	
	230	250
5 % мазута, г. Кстово	180—220	80—100
5 % мазута, г. Асбест	180—210	75—95
10 % мазута, г. Асбест	160—175	70—80
15 % мазута, г. Асбест	155—165	70—85
Высушенный образец	50—60	—

Дополнительно для подтверждения полученных результатов по термостабильности проводили терпирование эмульсии массой 1 кг при $T = 190^\circ\text{C}$ в течение 100 ч. Эмульсия в процессе нагревания расслоилась, а полученная смесь оказалась термостабильной, так как значительного тепловыделения не обнаружено.

Определение температуры вспышки по ОСТ В84-1582 проведено в диапазоне $T = 290 \div 340^\circ\text{C}$, так как при более низких температурах вспышка для образцов массой 0,05—0,1 г не отмечается и находится ниже критической температуры теплового самовоспламенения. Практически по этой методике определяется температура вспышки высушенной пробы, поскольку перед воспламенением отмечается интенсивное испарение воды. Образцы различного приготовления воспламеняются при 330°C с задержкой 15—25 с, при 300°C — с задержкой 30—60 с. Воспроизводимость опытов недостаточно удовлетворительна из-за влияния процесса испарения воды из эмульсии.

Исследования некоторых образцов проводились также с применением дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Эти испытания выполнены как дополнительные, поскольку изучение по этой методике возможно только на микрообразцах в несколько миллиграмм. Эксперименты проводились на образцах в герметичных ячейках при скорости нагрева ~ 3 град/мин. Результаты испытаний по этой методике представлены в виде кривой тепловой поток — время, на которой определялись затем температуры тепловых эффектов, представленных на рис. 3.

Начало тепловыделения (медленное) при разложении эмульсии порэмита зафиксировано при $T = 205 \div 210^\circ\text{C}$, интенсивное разложение начинается при достижении $T = 240 \div 250^\circ\text{C}$. Можно отметить, что характер разложения водного раствора аммиачной и натриевой селитры практически не отличается от разложения эмульсии, приготовленной из этого же раствора.

Зарубежные исследования по термостойкости образцов эмульсионных веществ методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что критическая температура взрыва по экспериментальной экзотерме составляет 255°C . Эта величина была подтверждена в полномасштабных испытаниях процесса саморазогрева эмульсии в насосе под напором [1].

В производстве эмульсия порэмита находится в соприкосновении с различными материалами аппаратов, прокладок, смазок и т.д. Исследование

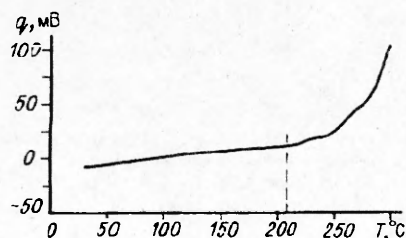


Рис. 3. Кривая термического анализа ДСК.

Т а б л и ц а 7

Наименование материалов	Температура испытания, °С	Время задержки теплового самовоспламенения, мин
Эмульсия без добавок	230	180—220
	250	75—100
Добавки:		
Алюминиевая пудра ПП-2	230	170—200
	250	60—70
Алюминиевый попошок ПА-4	230	175—180
	230	180—210
Черная резина от насоса	230	180—210
	250	70—80
Резины марок:		
2кр13а160, 30	230	140—150
2кр1а160, 10	230	130—145
2кр18а150, 30	230	145—150
2кр8а150, 30	230	140—155
ИРП-1338	230	111—120
ТМКШ	230	155—160
МБС	230	155—160
Вакуумная	230	145—150
Пенополиуретаны ППУ-СКУ-ПФП	230	160—180
Моющие растворы:		
«Неймос» с добавкой оксифоса	230	170—195
	250	60—80
ПДП-С	230	175—200
Формалин	230	140—150
Этиленгликоль	230	110—120

термической совместимости эмульсии порэмита с различными материалами, образующимися в производстве, необходимо с точки зрения безопасности процесса получения.

Исследование термической совместимости взрывчатых материалов или добавок заключается в сравнительной оценке термостойкости исходного взрывчатого материала и стойкости этого вещества в контакте с изучаемыми добавками. Испытание проводится в одинаковых условиях. Опыты проведены по методике определения времени задержки теплового самовоспламенения образцов эмульсии в герметичных ампулах (диаметр 20 мм). Результаты исследования термосовместимости представлены в табл. 7, откуда видно, что все проверенные образцы материалов практически термосовместимы с эмульсией порэмита.

Для сравнения термостойкости эмульсии порэмита с зарубежными эмульсионными веществами испытания проводили на шведских компонентах состава эмульгата фирмы «Нитро Нобель» и по ТУ. Состав эмульгата следующий, %: аммиачная селитра 62 (реакт.), натриевая селитра 16 (реакт.), вода 15 (дистилл.), масло 5 (шведское), SMO (эмульгатор) 1,9, OLDA (соэмульгатор) 0,1. Результаты исследований термической стойкости на дериватографе ИВК «Вулкан» и времени задержки теплового воспламенения отечественного и шведского образцов эмульсии приведены в табл. 8.

Проведенный на дериватографе термический анализ в динамическом режиме нагрева (2,5 град/мин) на образцах массой 0,05 г также показал отсутствие практических различий по термостойкости между образцами. При определении давления газов в процессе термостатирования образцов эмульсии в специальных сборках на ИВК «Вулкан» исследуемые образцы практически не различаются по газовыделению в процессе термостатирования. По времени задержки теплового самовоспламенения (взрыва) образцы эмульсии при $T = 230$ °С практически равноценны.

Полученные различными методами результаты исследования термической стойкости образцов эмульсии порэмита, приготовленных на отечествен-

Т а б л и ц а 8

Образец эмульсии	Температуры термоанализа, °С				Давление паров (Торр) при t , °С				Время задержки теплового взрыва, мин
	По кривым ДТА		По кривым ТГА		140	130	160	170	
	Начало экзотермического эффекта	Интенсивное разложение	Диапазон температур	Потеря массы, %					
Эмульсия на масле	203—206	260—265	25—161 155—265	7,8 16,3	700	870	1080	1350	260—270
Эмульсия на мазуте	205—208	261—266	25—157 160—265	7,9 21,1	655	840	1060	1310	255—265
Шведский состав	04—207	260—265	25—160 160—265	8,2 23,6	750	900	1170	1410	260—265

ном техническом сырье и на компонентах шведского производства, позволяют сделать заключение, что термостойкость этих образцов находится на одном уровне. Замена масла на мазут также не приводит к снижению уровня термостойкости эмульсии порэмита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chan S.K. Quantitative Hazard Testing Techniques for Water based Explosives // Int. Sump. on Pyrotechnics and Explosives, Beijing, China. — 1987.

606007, г. Дзержинск,
ГосНИИ "Кристалл"

Поступила в редакцию
7/II 1994

УДК 662.215.4

Л.В. Дубнов, О.Л. Жуковский

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ УСРЕДНЕННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Предложены два подхода к оценке чувствительности ВВ к внешним воздействиям. Один из них связан с оценкой опасности той или иной технологической операции в процессе изготовления или переработки ВВ. Второй определяет обобщенную степень опасности обращения с данным ВВ. Рассмотрены методы оценки усредненной чувствительности. Дана классификация промышленных ВВ по их усредненной чувствительности.

Для оценки безопасности производства, транспортирования и хранения ВВ большое значение имеет их чувствительность к внешним воздействиям. Существуют различные физические модели возникновения и развития взрыва при локальных внешних воздействиях. Для не слишком чувствительных ВВ наибольшее признание получила тепловая модель, согласно которой механические и некоторые другие виды воздействия в результате диссипативных процессов, сопровождающих деформацию заряда ВВ, приводят к разогреву вещества. При критической величине разогрева в ВВ возникает тепловой взрыв, развивающийся по очаговому механизму. Критические размеры очага, достаточные для самораспространения взрывного процесса зависят от физико-химических и теплофизических свойств ВВ.

Имеются две основные задачи, связанные с оценкой опасности производства, транспортирования ВВ и обращения с ним. Первая сводится к определению опасности конкретной технологической операции, например

© Л.В. Дубнов, О.Л. Жуковский, 1994