

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 622.217

Светлой памяти А.А. Борисова посвящается

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОКИСЛИТЕЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ ДЕТОНАЦИИ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2019 г. В. В. Лавров^{1,2*}, П. В. Комиссаров³, А. В. Михайлов⁴

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук, Москва, Россия

³Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: lavr@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 06.03.2019;

после доработки 11.03.2019;

принята в печать 22.04.2019

Исследовано влияние состава окислителя на детонационные параметры эмульсионного взрывчатого вещества (ВВ), сенсibilизированного пылями микросферами. Показано, что замена части нитрата аммония на нитраты металлов приводит к снижению скорости детонации при одинаковой плотности ВВ. Качественных изменений в структуре зоны реакции детонационной волны не обнаружено. Наилучшая корреляция между результатами расчетов, приведенными в литературе, и экспериментальными данными по определению зависимости скорости детонации от плотности, полученными в настоящей работе, наблюдается при использовании уравнения состояния ВКВ (Becker–Kistiakowsky–Wilson) с набором коэффициентов RDX.

Ключевые слова: эмульсионное ВВ, химический состав, параметры детонации, зона химической реакции, термодинамический метод расчета.

DOI: 10.1134/S0207401X19080090

ВВЕДЕНИЕ

Впервые взрывчатое вещество с эмульсионной физической структурой было предложено в работе [1] в 1969 г. Основу эмульсионных взрывчатых веществ (ЭВВ) составляет обратная эмульсия (типа “вода в масле”), в которой капельки водного раствора окислителя микронного размера диспергированы в минеральном масле. Матрица ЭВВ относится к концентрированным эмульсиям, их физическая стабильность обеспечивается поверхностно-активными добавками (эмульгаторами). Содержание окислительной фазы в эмульсионной матрице составляет не менее 90%. Эмульсионные ВВ являются не только продуктом, широко применяемым при взрывном способе добычи полезных ископаемых, но и интересным объектом для исследования явления детонации, так как относятся к малоизученным взрывчатым веществам второй группы (нитрат аммония, перхлорат аммония, их смеси с горючими добавками и др.). Отличительным свойством взрывчатых составов, относящихся ко второй группе, является обратная зависимость критического диаметра за-

ряда от его плотности [2]. Следует отметить, что детонационные процессы в этих веществах сопровождаются и другими особенностями.

Наиболее распространенными окислителями в составе ЭВВ являются нитрат аммония (НА) и его смеси с нитратами натрия (НН) и кальция (НК), а наиболее распространенным нефтепродуктом – индустриальные масла с различной вязкостью. Нитраты металлов вводятся в состав окислительной фазы с целью снижения температуры кристаллизации и энергетических затрат на приготовление водного раствора солей, так как они оказывают положительное влияние на физическую стабильность эмульсии. Вместе с тем замена части нитрата аммония на нитраты металлов может отрицательно сказываться на параметрах детонации ЭВВ вследствие уменьшения объема газообразных продуктов взрыва и снижения теплоты взрывчатого превращения.

В настоящей работе приведены данные по параметрам детонации ЭВВ, полученные при замене части нитрата аммония в составе окислителя на нитраты кальция или натрия. Проведен срав-

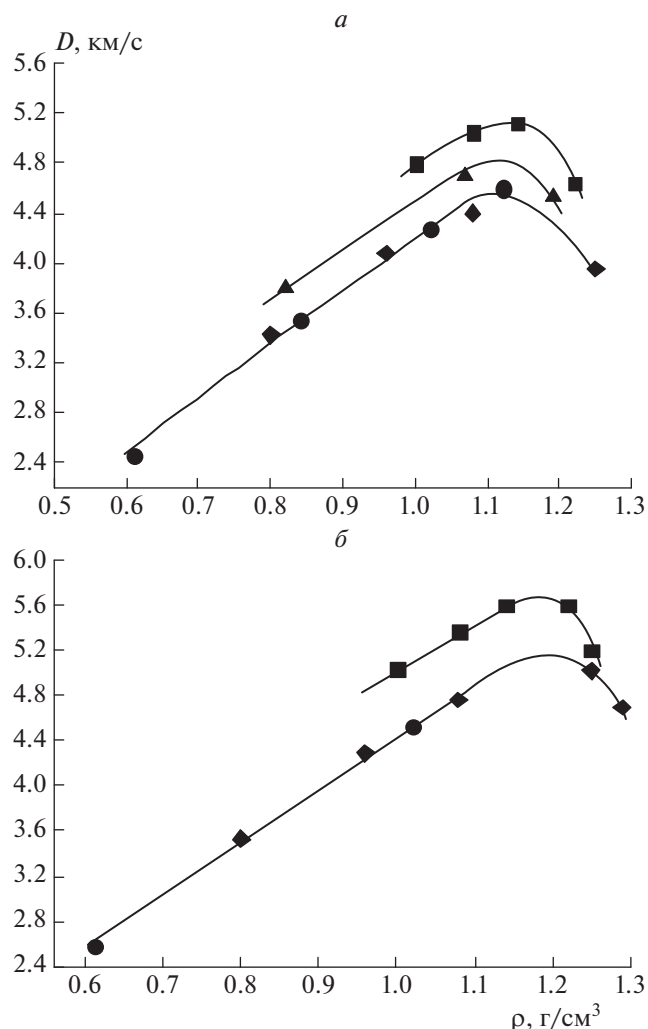


Рис. 1. Зависимости скорости детонации D от плотности ρ ЭВВ с различным составом окислителя, полученные в работах [3–6] при близких диаметрах заряда: $a - d = 19 - 25$ мм; $b - d = 46 - 52$ мм; \blacktriangle – [3], \blacksquare – [4], \blacklozenge – [5], \bullet – [6].

нительный анализ результатов наиболее известных работ, в которых представлены зависимости скорости детонации ЭВВ (D) от диаметра заряда и его плотности. Также проведено сравнение результатов экспериментов, проведенных авторами представленной статьи и описанных в литерату-

ре, с результатами термодинамических расчетов, выполненных разными авторами.

ПАРАМЕТРЫ ДЕТОНАЦИИ ЗАРЯДОВ ЭВВ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДИАМЕТРЕ

На рис. 1 приведены зависимости скорости детонации D от плотности ρ ЭВВ с различным составом окислителя, полученные в работах [3–6] при близких значениях диаметра заряда. Массовые доли компонентов окислителя в составе эмульсионной матрицы приведены в табл. 1. В качестве сенсibilизатора в этих работах использовались полые стеклянные микросферы размером от 58 до 70 мкм. Видно, что на зависимостях скорости детонации от плотности при постоянном диаметре заряда имеется максимум, положение которого различно для разных значений диаметра.

Таблица 1. Массовые доли компонентов окислителя в составе эмульсионной матрицы, собранные из различных литературных источников

Ссылка	Компонент			
	NH_4NO_3	NaNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	H_2O
[4]	77	0	0	16
[3]	72	10	0	12
[6]	67	14	0	12
[5]	66.9	0	14.6	11.4

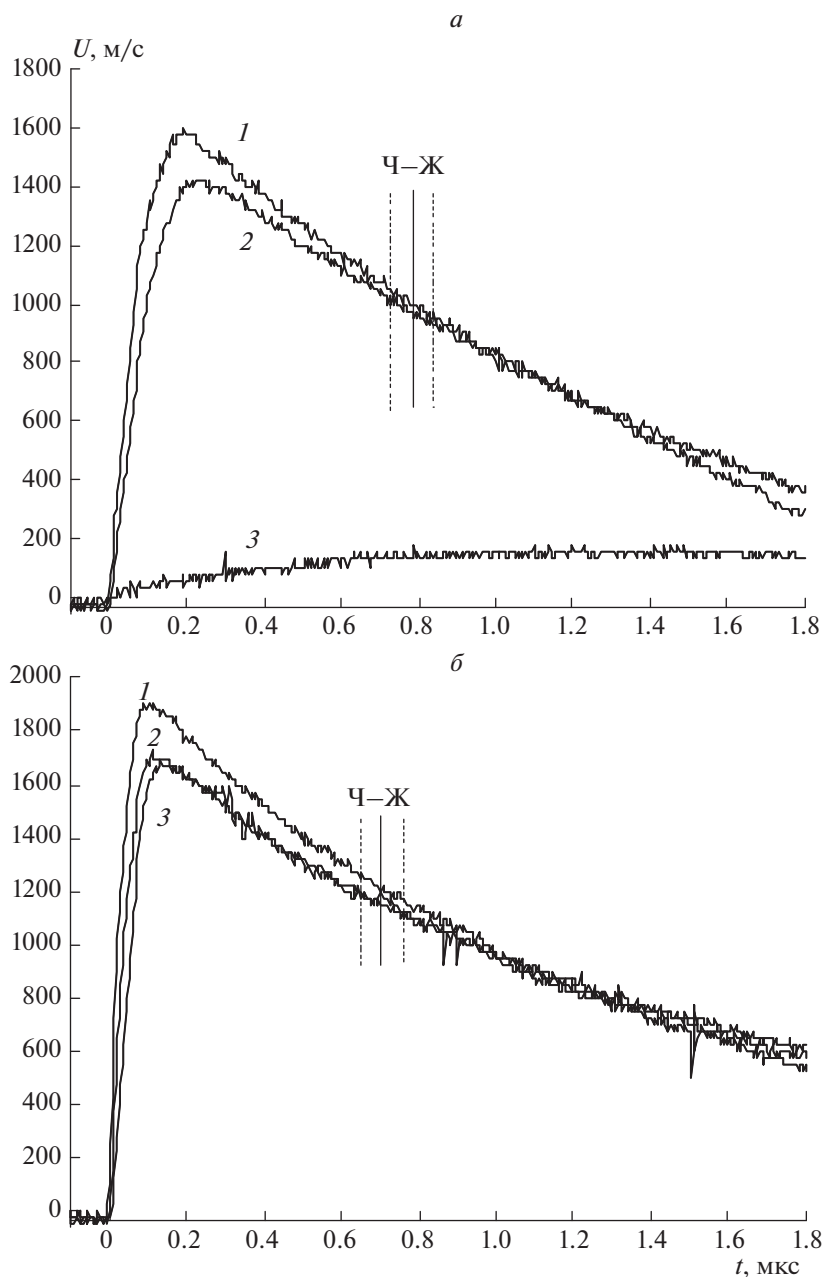


Рис. 2. Профили массовой скорости продуктов взрыва ЭВВ, полученные в настоящей работе электромагнитным методом: $a - d = 23.5$ мм (1 – окислитель НА, $D = 4.81$ км/с; 2 – окислитель НА+НН, $D = 4.37$ км/с; 3 – окислитель НА+НК, $D = 2.25$ км/с при затухающем взрывном процессе); $b - d = 36.5$ мм (1 – окислитель НА, $D = 5.23$ км/с; 2 – окислитель НА+НН, $D = 4.9$ км/с; 3 – окислитель НА+НК, $D = 4.82$ км/с).

Чем больше диаметр, тем больше плотность ЭВВ, при которой достигаются максимальные значения скорости. Такой вид зависимости характерен для всех ВВ второй группы. Замена нитрата аммония на нитраты металлов привела к снижению скорости детонации в исследуемом диапазоне значений плотности. Можно также отметить, что при замене нитрата аммония на одинаковое количество разных нитратов экспериментальные

значения подчиняются единой зависимости. Но такой эффект мог получиться случайно, так как на взрывчатые свойства ЭВВ влияет не только состав, но и размер капелек окислителя, а также свойства порообразующей добавки (микрошфер).

На рис. 2 приведены профили массовой скорости продуктов взрыва, полученные для ЭВВ в настоящей работе электромагнитным методом. Массовые доли компонентов окислителя в составе

Таблица 2. Массовые доли компонентов окислителя в составе эмульсионной матрицы

Номер состава	Компонент			
	NH ₄ NO ₃	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	H ₂ O
1	76.9	0	0	15.3
2	61.5	15.4	0	15.3
3	61.5	0	10.7	20.0

эмульсионной матрицы приведены в табл. 2. Для изготовления эмульсионной матрицы использовались те же технология и оборудование, что и в работе [7]. Методики определения параметров детонации также были аналогичны использованным в [7]. В частности, датчик был установлен в веществе на расстоянии не менее 10 калибров от инициатора. Положение плоскости Чепмена–Жуге (Ч–Ж) определялось путем поиска точки перегиба на спадающем сигнале массовой скорости. Для этого велась аппроксимация двух участков сглаженного сигнала прямыми с минимальным среднеквадратичным отклонением. Точка пересечения прямых принималась за положение плоскости Ч–Ж в пределах погрешности, обусловленной разбросом точек сигнала по амплитуде от сглаженной линии. Погрешность указана на рис. 2 штриховыми линиями. Для сенсibilизации эмульсионной матрицы использовались полые стеклянные микросферы марки С15 производства компании 3М со средним диаметром $d_{mb} = 70$ мкм и средней плотностью $\rho_{mb} = 0.14$ г/см³. Массовая доля микросфер поддерживалась постоянной и составляла 2.2% от веса эмульсионной матрицы. Плотность ЭВВ без нитратов металлов составляла (1.140 ± 0.005) г/см³, с нитратами – (1.180 ± 0.005) г/см³. Иницирование осуществлялось зарядом состава А-IX-1 насыпной плотности с диаметром, равным диаметру основного заряда, и длиной, равной полутора диаметрам. В качестве оболочек использовались тонкостенные пластиковые трубки из ПВХ различного диаметра.

Из рис. 2а видно, что в заряде малого диаметра профиль массовой скорости для состава с нитратом кальция и увеличенным содержанием воды (состав № 3 из табл. 2) имеет вид, отличный от двух других. Зарегистрированный профиль массовой скорости кардинально отличается от детонационного и характерен для затухающего взрывного процесса. Полученный результат указывает на худшую детонационную способность состава № 3 в сравнении с двумя другими. Это подтверждают результаты, полученные при определении критического диаметра с использованием критерия

“взрыв–отказ” при длине заряда, равной десяти диаметрам. Для ЭВВ без нитратов металлов он составил 9.8 мм, для состава с нитратом натрия – 13.7 мм, с нитратом кальция – 23.5 мм.

Увеличение диаметра заряда до 36.5 мм привело к тому, что профили массовой скорости для составов, содержащих нитраты металлов, практически совпали (рис. 2б). Профили для всех составов имеют одинаковую форму, заметных различий во времени химической реакции обнаружено не было. Для состава на монорастворе нитрата аммония наблюдались более высокие значения массовой скорости, что может быть обусловлено как лучшими энергетическими свойствами, так и лучшей детонационной способностью этого состава по сравнению с другими.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ ОТ ПЛОТНОСТИ

Информация о параметрах детонации ЭВВ, полученная для зарядов ограниченного диаметра, не позволяет объективно оценивать влияние состава ВВ на его энергетические свойства. Корректное сравнение потенциальных возможностей таких ВВ может быть проведено по идеальным значениям скорости детонации ($D_{i,d}$), полученным путем экстраполяции экспериментальных зависимостей скорости детонации от диаметра заряда к бесконечному диаметру заряда.

На рис. 3 приведены зависимости идеальной скорости детонации $D_{i,d}$ от плотности ЭВВ различного состава, построенные как по результатам настоящей работы для составов № 1 и № 2 из табл. 2, так и по наиболее известным данным других авторов из работ [3–9]. Первое, что необходимо отметить, это отличие полученных зависимостей от зависимостей, приведенных на рис. 1. Каждая зависимость идеальной скорости детонации от плотности описывается линейной функцией, как и для штатных ВВ. Существенное отклонение имеет только одна точка из работы [3] для заряда с плотностью $\rho = 0.82$ г/см³. Все полученные для ЭВВ значения скорости группируются вдоль двух прямых линий, идущих параллельно друг другу. При одинаковой плотности эмульсионные ВВ с высоким содержанием нитрата аммония (76.9–79%) имеют скорость детонации на 450 м/с выше, чем ЭВВ с большим содержанием нитратов металлов (10–15.4 вес.%) в составе окислителя.

Значения скорости идеальной детонации также можно использовать для оценки предсказательной способности различных теоретических моделей. К настоящему времени разработано большое коли-

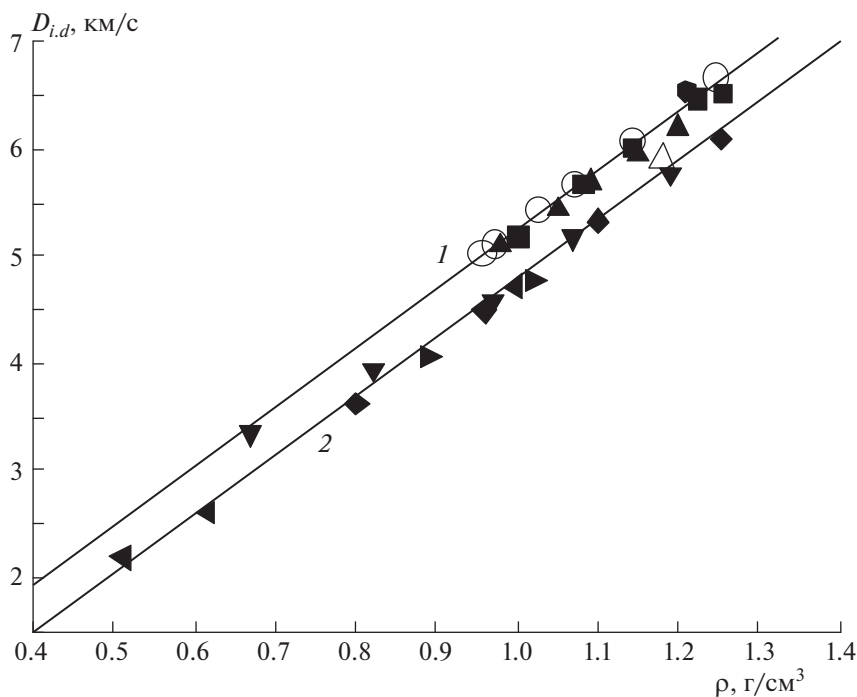


Рис. 3. Значения идеальной скорости детонации $D_{i,d}$, полученные при различной плотности ЭВВ в работах разных авторов: ● — [7], ■ — [4], ▼ — [3], ◀ — [6], ▶ — [8], ◆ — [5], ○ и △ — данные настоящей работы для составов № 1 и № 2 соответственно; 1 — $D = (-0.3) + 5.55\rho$; 2 — $D = (-0.75) + 5.55\rho$.

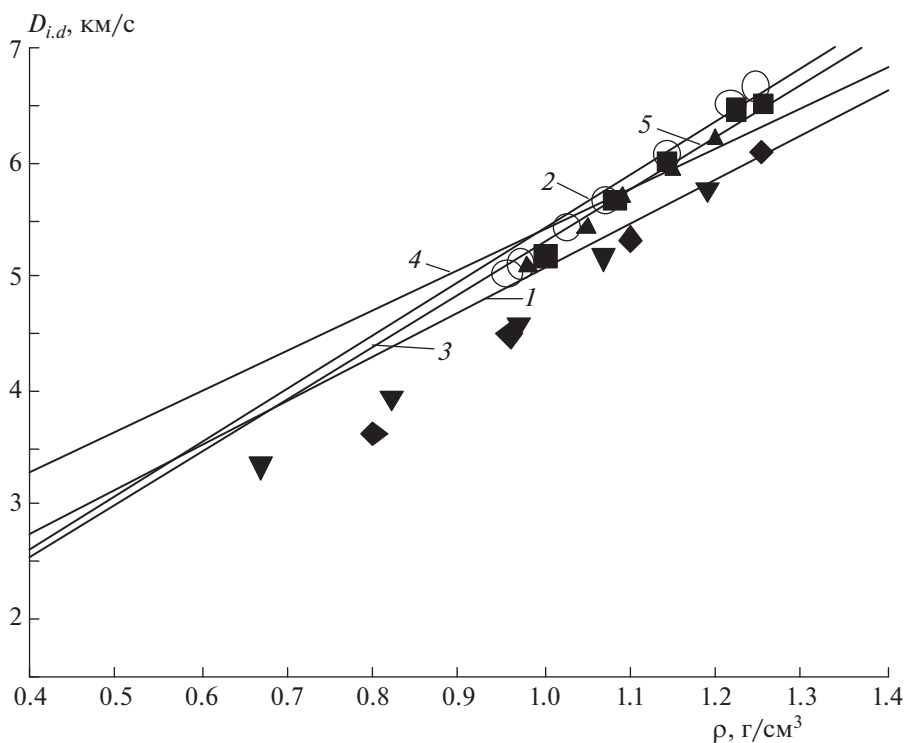


Рис. 4. Экспериментальные и расчетные зависимости идеальной скорости детонации $D_{i,d}$ от плотности ρ ЭВВ, полученные в работах разных авторов. Эксперимент: ▼ — [3], ■ — [4], ◆ — [5], ▲ — [9], ○ — состав № 1. Расчет 1 — [3], 2 — [4], 3 — [5], 4 — [9], 5 — [10].

чество термодинамических кодов, которые обладают хорошей предсказательной способностью в отношении ВВ типа CHNO военного назначения, однако попытки предсказания параметров детонации составов на основе НА оказались менее успешными. В табл. 2 из работы [10] приведены результаты расчета параметров детонации для эмульсионной матрицы на основе НА, полученные с использованием термодинамического кода и уравнения состояния ВКВ (Becker–Kistiakowsky–Wilson) с различным набором коэффициентов. Видно, что разброс значений, полученных различными методами, может достигать 15% по скорости, 25% по давлению и до 80% по температуре.

О корреляции результатов расчета и эксперимента можно судить по данным, приведенным на рис. 4. Точками обозначены значения идеальных скоростей детонации, полученные в широком диапазоне плотностей ЭВВ в разных работах, линиями – результаты расчетов, полученные с использованием термодинамических кодов, приведенных в этих работах и работе [10]. Заметно, что наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными данными наблюдается при сравнении результатов эксперимента из настоящей работы и расчетов из работы [10] с использованием модели ВКВ-RDX. Неплохая корреляция между расчетными значениями скорости и экспериментальными значениями, полученными при использовании микросфер диаметром 53 мкм, наблюдалась в работе [9]. В других случаях расхождение между расчетом и экспериментом оказалось существенным, причем оно постоянно увеличивалось при переходе от большей плотности ЭВВ к меньшей.

Необходимо отметить, что при использовании модели ВКВ-RDX удается добиваться достаточно хорошего согласия между расчетными и экспериментальными данными для взрывчатых смесей на основе нитрата аммония различного состава. Оно достигается за счет предположения о неполном реагировании компонентов в детонационной волне, как, например, это сделано в работе [10] при описании экспериментальных данных из работы [4]. В качестве физических оснований для таких предположений выдвигаются проблемы, связанные с перемещением продуктов разложения компонентов смесевых ВВ (диффузионные причины) и неполнотой химического реагирования, вследствие относительно низких температур. При этом очевидно, что использование разных термодинамических кодов, уравнений состояния, коэффициентов в одном и том же уравнении состояния будет приводить к различной степени неполноты реагирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния изменений в составе окислителя на детонационные параметры эмульсионного взрывчатого вещества, сенсibilизированного полыми микросферами. Показано, что замена части нитрата аммония на нитраты натрия и кальция приводит к снижению параметров детонации при одинаковой плотности эмульсионных ВВ. У ЭВВ с различным составом, изготовленных по одинаковой технологии, качественных изменений в структуре зоны реакции детонационной волны обнаружено не было. Заметных различий во времени химической реакции также не отмечено. Наилучшая корреляция между приведенными в литературе расчетными и экспериментальными зависимостями $D(\rho)$ наблюдается при использовании модели ВКВ-RDX из работы [10] для описания результатов, полученных в настоящей работе и работе [4].

Авторы признательны А.В. Савченко за большой вклад в подготовку и проведение экспериментов.

Работа выполнена при частичной поддержке Программой фундаментальных исследований Президиума РАН “Горение и взрыв”. Авторы также выражают благодарность Федеральному агентству научных организаций России за частичную финансовую поддержку исследований параметров детонации ЭВВ (проект № 0089-2019-0001) и скорости детонации (проект № 0082-2018-0002, регистрационный код АААА-А18-118031490034-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент США №3, 447, 978.
2. Price D. // Proc. 11th Int. Sympos. on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1966. P. 693.
3. Yoshida M., Iida M., Tanaka K. et al. // Proc. 8th Intern. Sympos. on Detonation. Albuquerque: ONR, 1985. P. 993.
4. Lee J., Sandstrom F.W., Craig B.G., Persson P.-A. // Proc. 9th Intern. Sympos. on Detonation. Portland: ONR, 1989. P. 263.
5. Lee J., Persson P.A. // Prop., Expl., Pyrot. 1990. V. 15. P. 208.
6. Сильвестров В.В., Пластинин А.В. // Физика горения и взрыва. 2009. Т. 45. № 5. С. 124.
7. Lavrov V.V., Koldunov S.A., Savchenko A.V. // Theory and Practice of Energetic Materials. 2011. V. IX. 2011. P. 536.
8. Алымова Я.В., Анников В.Э., Власов Н.Ю., Кондриков Б.Н. // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. № 3. С. 86.
9. Hirotsaki Y., Murata K., Kato Y., Itoh S. // Proc. 12th Int. Symp. Detonation. 2002. P. 263.
10. Одинов В.В., Пенекин В.И., Кутузов Б.Н. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 11. С. 79.