

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БЕЗОПАСНОСТИ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ В КАЧЕСТВЕ МАРКИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

М.И. Тулепов^{1,2*}, Ж. Бексултан¹, Ш.Е. Габдрашова^{1,2},
Д.А. Байсейтов^{1,2}, И.А. Пустовалов³, С. Алешкова³

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. ал-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

³Экспертно-сертификационный центр взрывчатых материалов,
ул. Бальзака, 8, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Исследования были выполнены с капсулечувствительным эмульсионным взрывчатым веществом, представляющим собой концентрированную дисперсию водных растворов – окислителей в среде углеводов, содержащих добавку эмульгатора и сенсibilизатора – мелкодисперсного алюминия. Приведены краткие сведения о применяемых эмульсионных взрывчатых веществах и результаты испытаний критериев безопасности эмульсионных взрывчатых веществ, содержащих в своем составе маркирующие добавки – органические красители, а так же выводы о воздействии маркирующих добавок на безопасность процессов изготовления и использования эмульсионных взрывчатых веществ в промышленных целях. Определены взрывотехнические параметры эмульсионных взрывчатых веществ как чувствительность к удару 500 мм, чувствительность к трению 235,36 МПа и критическая плотность 1,18 г/см³, соответствующие нормативным показателям заводов изготовителей.

Ключевые слова: Эмульсионные взрывчатые вещества, красители, маркирующие добавки, чувствительность к удару, аммиачная селитра

1. Введение

Эмульсионные взрывчатые составы (рис. 1) в последние 20 лет занимают приоритетное место на рынке буровзрывных работ участников Евразийского экономического союза. В последнее время диапазон их использования расширился от применения в качестве простых смесевых гранулированных составов (тяжелое ANFO) до капсулечувствительных составов в изделиях с малыми критическими диаметрами (промежуточные детонаторы), а по своей мощности и разрушающему действию эмульсионные составы приблизились к тротил-содержащим взрывчатым веществам [1].

Эмульсионные взрывчатые составы, основываясь на практически идентичном принципе приготовления, насчитывают множество вариаций рецептурных композиций, что в значительной степени расширяет возможность введения в их состав различного рода маркирующих добавок без изменения эксплуатационных и взрывчатых свойств конечного продукта.

Одним из важнейших приоритетов при выборе маркирующих добавок для эмульсионных взрывчатых составов, является изучение вопросов их влияния на безопасность в процессе изготовления и использования взрывчатых составов.

*Ответственный автор
E-mail: tulepov@rambler.ru (М.И. Тулепов)



Рис. 1. Виды эмульсионных взрывчатых составов ((а) – тяжелое ANFO; (б) – капсулочувствительный эмульсионный состав).

Исследование предполагает проведение испытаний критериев безопасности капсулочувствительного эмульсионного взрывчатого вещества, содержащего в своем составе маркирующие добавки – органические красители.

Целью проведения исследования является практическое определение показателей, необходимых для оценки безопасности капсулочувствительного эмульсионного взрывчатого вещества, содержащего в своем составе маркирующие добавки – органические красители, проведение сравнительного анализа с аналогичными показателями этого-же капсулочувствительного эмульсионного взрывчатого вещества, не содержащего в своем составе посторонние примеси.

2. Экспериментальная часть

В рамках проведения работы в лабораторно-полигонных условиях были проведены физико-химические исследования критериев безопасности эмульсионных взрывчатых веществ, содержащих в своем составе маркирующие добавки – органические красители:

- красители органические жирорастворимые, имеющие в своем составе n -количество молекул $C_nH_nN_nO_n$, а также $C_nH_nN_n$;

- красители-люминофоры, представляющие собой сложную химическую структуру $(SrAl_2O_4):Eu,Dy,Y$ [2], внешний вид последних представлен на рис. 2.

Исследования были выполнены с капсулочувствительным эмульсионным взрывчатым веществом, представляющим собой концентрированную дисперсию водных растворов – окислителей в среде углеводородов, содержащих добавку эмульгатора и сенсибилизатора – мелкодисперсного алюминия [3]. В состав этого эмульсионного взрывчатого вещества на стадии его производства были введены маркирующие добавки на основе красителей: $(SrAl_2O_4):Eu,Dy,Y$ (люминофор); $C_{29}H_{24}N_6$ (нигрозин); $C_{16}H_{19}N_3$ (4-Диэтиламиноазобензол); $C_{18}H_{18}N_4O$ (5-гидрокси-3-метил-4(2,4-диметилфенилазо)-1-фенилпиразол); $C_{32}H_{30}N_2O_2$ (1,4-бис (1,3,5-триметилфениламино) антрахинон).

Для равномерного распределения порошкообразных красителей в составе взрывчатого вещества, красители были растворены в органическом растворителе, содержащем: толуол – 50%; бутанол – 15%; бутилацетат – 10%; этиловый спирт- 10%; ацетон – 7%; этилцеллюлоза – 8%.

Данный растворитель имеет значения летучести по этиловому эфиру в диапазоне от

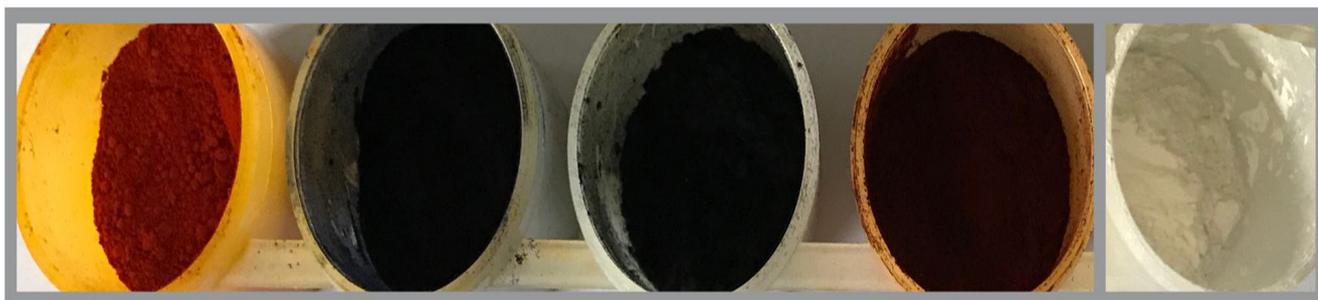


Рис. 2. Маркирующие добавки содержащие в своем составе органические красители: органические жирорастворимые красители и краситель-люминофор.

8 до 15, что создает комфортные условия для полного растворения красителей и ввода их смеси в состав горючей жидкой фазы эмульсионного взрывчатого вещества (рис. 3), после чего остатки растворителя улетучиваются, тем самым играя роль транспортного агента [4]. Визуальное отличие не маркированного эмульсионного взрывчатого вещества от маркированного показано на рис. 4.

Массовая доля компонентов в составе эмульсионного взрывчатого вещества представлена в таблице 1.

В качестве испытуемого взрывчатого вещества было определено эмульсионное капсулечувствительное, так как данный состав по своей компонентной структуре содержит вещества, применяемые для изготовления как всех видов эмульсионных взрывчатых веществ, так и простейших смесей типа ANFO и гранулитов, а по критерию безопасности является составом, наиболее чувствительным к внешним воздействиям [5].

3. Результаты и обсуждение

Для определения критерии безопасности взрывчатых веществ при их разработке необходимо было провести следующие виды испытаний: чувствительность к удару; чувствительность к трению; критический диаметр детонации; минимальный инициирующий импульс; объем вредных газов в продуктах взрыва и критическая плотность. Эти параметры аналогичны описанным в Приложении 6 к техническому регламенту Таможенного союза «О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе» (ТРТС 028/2012).

Исследования были проведены в аккредитованной испытательной лаборатории и на



Рис. 3. Смесь красителей, растворенных в органическом растворителе.

специализированном полигоне ТОО «Экспертно-сертификационный центр взрывчатых материалов».

Испытания проведены по гостированным методам и методическим пособиям [6]. Чувствительность к удару определена с использованием копра Каста-Козлова (падающий груз 2 и 10 кг с высоты до 500 мм).

Испытание взрывчатого вещества на чувствительность к удару проведено следующим образом: предварительно определили начальную высоту падения груза, применяя данные завода-изготовителя на испытываемое взрывчатое вещество. Первоначальную высоту падения груза выставили 300 мм с постепенным доведением до 500 мм.

Далее взрывчатое вещество подпрессовали до давления 290 МПа при помощи гидравлического пресса, муфту накрыли дополнитель-

(а)



(б)

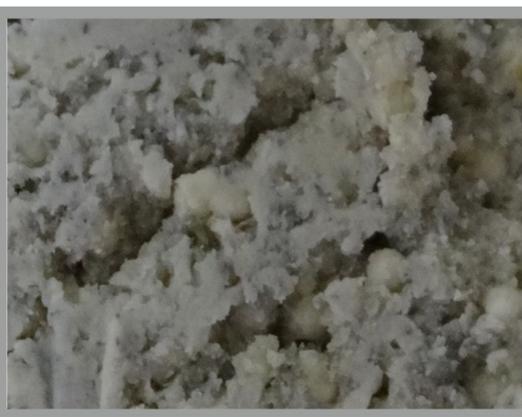


Рис. 4. Капсулечувствительное эмульсионное взрывчатое вещество: (а) – не маркированное; (б) – маркированное.

Таблица 1 – Массовая доля компонентов в составе эмульсионного взрывчатого вещества

Наименование компонентов	Нормативное значение, %
Состав окислителя	
Аммиачная селитра кристаллическая или гранулированная	57-60
Перхлорат натрия моногидрат	5-8
Стабилизатор кислотности	0,2-0,4
Вода	5-7
Состав горючего	
Парафин+воск	3-4
Эмульгатор	1-2
Дополнительные компоненты	
Аммиачная селитра пористая	18-20
Алюминиевый порошок	4,6-5,0
Газогенерирующая добавка	0,2-0,3
Маркирующая добавка	0,01 (сверх 100%)

ным поддоном, а прибор перевернули и затем установили его на наковальню копра. На ранее установленной высоте падения груза зафиксировали спускной механизм, при достижении которого происходило падение груза массой 10 кг с заданной высоты [7].

Подобным образом было осуществлено 20 повторных испытаний, во всех случаях признаков детонации или подгорания образцов капсуле чувствительного эмульсионного взрывчатого вещества, содержащего в своем составе маркирующие добавки – органические красители не зафиксировано.

Испытание взрывчатого вещества по показателю чувствительность к трению проведено на приборе К-44-3 по СТ РК ГОСТ Р 50835-2010. Давление прижатия навески, согласно данных завода-изготовителя на испытываемое взрывчатое вещество, довели до 235,36 МПа [8].

Было проведено 25 испытательных циклов, во всех случаях признаков детонации или подгорания образцов капсуле чувствительного эмульсионного взрывчатого вещества, содержащего в своем составе маркирующие добавки – органические красители не зафиксированы.

Определение критического диаметра детонации и критической плотности проводили в сопоставлении с данными завода изготовителя. Согласно данным завода-изготовителя на испытываемое взрывчатое вещество, его критический диаметр составляет 18 мм – наименьший диаметр цилиндрического заряда взрывчатого вещества, при котором возмож-

но распространение детонации, а критическая плотность – 1,18 г/см³.

Определение критического диаметра детонации и критической плотности капсуле чувствительного эмульсионного взрывчатого вещества, содержащего в своем составе маркирующие добавки – органические красители провели путем подрыва серии цилиндрических зарядов в твердой полимерной оболочке толщиной 3 мм (рис. 5). Длина каждого заряда – 200 мм. Плотность заряжения по всей длине заряда – 1,18 г/см³.

Гильзы с зарядом взрывчатого вещества устанавливали горизонтально на ровной площадке и проводили инициирование с использованием капсулей-детонаторов систем не электрического инициирования.

О полноте детонации зарядов судили по наличию или отсутствию остатков гильзы и взрывчатого вещества, а также по наличию следов взрыва на грунте [9].

Таким образом, было проведено 3 подрыва, во всех случаях признаков не полной детонации (остатков фрагментов гильзы и самого взрывчатого вещества) образцов капсуле чувствительного эмульсионного взрывчатого вещества, содержащего в своем составе маркирующие добавки – органические красители, не зафиксировано, в грунте четко видны следы детонации зарядов в виде углублений.

Определение минимального инициирующего импульса проведено на испытательном полигоне для оценки чувствительности



Рис. 5. Определение критического диаметра детонации и критической плотности взрывчатого вещества на испытательном полигоне.

эмульсионного взрывчатого вещества, содержащего в своем составе маркирующие добавки – органические красители, к стандартным средствам инициирования и взрывания (электродетонатору, ниткам детонирующего шнура) и лучу огня.

Образцы испытываемого взрывчатого вещества были помещены в цилиндрические гильзы с твердой полимерной оболочкой толщиной 3 мм и внутренним диаметром 18 мм. Длина каждого заряда – 200 мм. Плотность заряжения по всей длине заряда – $1,2 \text{ г/см}^3$.

Гильзы с зарядом взрывчатого вещества устанавливали горизонтально на ровной площадке и проводили инициирование с использованием капсулей-детонаторов систем не электрического инициирования, детонирующего и огнепроводного шнуров (рис. 6).

Отрезок детонирующего шнура помещали в заряд по всей его длине, отрезок огнепроводного шнура на глубину 5 см.

О полноте детонации зарядов судили по наличию или отсутствию остатков гильзы и взрывчатого вещества, а также по наличию следов взрыва на грунте.

Всего было проведено 6 экспериментов (по два образца на один вид инициатора), в случаях инициирования зарядов при помощи капсуля-детонатора и детонирующего шнура признаков не полной детонации (остатков фрагментов гильзы и самого взрывчатого вещества) образцов капсулечувствительного эмульсионного взрывчатого вещества, содержащего в своем составе маркирующие добавки



Рис. 6. Определение минимального инициирующего импульса взрывчатого вещества на испытательном полигоне: (а) – к капсулю-детонатору; (б) – детонирующему шнуру; (в) – огнепроводному шнуру.

– органические красители, не зафиксировано, в грунте четко видны следы детонации зарядов в виде углублений. При использовании огнепроводного шнура (луча огня) в обоих образцах произошло естественное затухание огнепроводного шнура без воспламенения основного заряда образцов капсулечувствительного эмульсионного взрывчатого вещества, содержащего в своем составе маркирующие добавки – органические красители.

Таблица 2 показывает, что по полученным данным в результате испытаний и сравнительные технические данные завода изготовителя демонстрируют, что испытанное эмульсионное взрывчатое вещество, содержащее в своем составе маркирующие добавки – органические красители по критериям безопасности соответствует требованиям завода-изготовителя и ТРТС 028\2012.

4. Заключение

Таким образом маркирующие добавки на основе красителей: $(\text{SrAl}_2\text{O}_4)_2\text{Eu,Dy,Y}$ (люминофор); $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_6$ (нигрозин); $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (4-Диэтиламиноазобензол); $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ (5-гидрокси-3-метил-4(2,4-диметилфенилазо)-1-фенилпиразол); $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ (1,4-бис(1,3,5-триметилфениламино) антрахинон), вводимые в состав взрывчатых веществ при помощи органического растворителя 646 по ГОСТ 18188-72, не оказывают влияния на безопасность изготовления и использования этих взрывчатых веществ.

Таблица 2 – Результаты испытаний эмульсионного взрывчатого вещества, содержащего в своем составе маркирующие добавки – органические красители и данные завода-изготовителя этого взрывчатого вещества без введения маркирующих добавок

№	Наименование параметров	Данные завода-изготовителя или ТРТС 028\2012	Данные, полученные по результатам испытаний
1	Чувствительность к удару	не менее 100 мм	500 мм
2	Чувствительность к трению	не менее 200 МПа	235,36 МПа
3	Критический диаметр детонации	18 мм	18 мм
4	Минимальный инициирующий импульс	капсюль-детонатор КД8-по ГОСТ 6254-85	капсюль-детонатор КД8-по ГОСТ 6254-85
5	Объем вредных газов в продуктах взрыва	30 л/кг	28 л/кг
6	Критическая плотность	1,18 г/см ³	1,18 г/см ³

Установлено, что в составе взрывчатого вещества восприимчивого к первичным средствам инициирования, данные красители можно использовать и для менее чувствительных к внешним воздействиям взрывчатых веществах как эмульсионных, так и простейших смесевых.

Авторами предлагается использование органических красителей по химическому составу аналогичных: (SrAl₂O₄):Eu,Dy,Y (люминофор); C₂₉H₂₄N₆ (нигрозин); C₁₆H₁₉N₃ (4-Диэтиламиноазобензол); C₁₈H₁₈N₄O (5-гидрокси-3-метил-4(2,4-диметилфенилазо)-1-фенилпиразол); C₃₂H₃₀N₂O₂ (1,4-бис(1,3,5-триметилфениламино) антрахинон) для безопасного маркирования (мечения) смесевых промышленных взрывчатых веществ, в том числе капсулечувствительных, содержащих в своем рецептурном составе жидкий горючий компонент.

Литература

- [1]. Колганов Е.В., Соснин В.А. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества. 1-я книга (Составы и свойства) – Дзержинск: ГосНИИ «Кристалл», 2009. – 592 с.
- [2]. Паспорт безопасности химической продукции «SIM-K» СТ ТОО 141140001438-001-2015 – Алматы: ТОО «ЭСЦВМ», 2015. – 18 с.
- [3]. Стандарт организации: СТ АО 39302496-003-2009. Вещества взрывчатые промышленные Senatel Magnum, Fortel Plus 65 – Усть-Каменогорск: АО «Орика Казахстан», 2009. – 31 с.
- [4]. Филатов В.В. Реставрация настенной масляной живописи. – М.: «Изобразительное искусство», 1995. – 248 с.
- [5]. Колганов Е.В., Соснин В.А. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества. 2-я книга (Технология и безопасность) – Дзержинск: ГосНИИ «Кристалл», 2009. – 336 с.
- [6]. Методические рекомендации по определению

показателей, необходимых для оценки безопасности взрывчатых веществ при их разработке. Под общей редакцией Б.Н. Кутузова. – М.: ООО «Глобал Майнинг Эксплозив – Раша», 2015. – 50 с.

- [7]. ГОСТ 4545-88. Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару. – Введ. 1989-01-07 – М: Издательство стандартов, 1988.
- [8]. СТ РК ГОСТ Р 50835-2010. Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к трению при ударном сдвиге. – Введ.2012-01-01 – «Казстандарт», 2012.
- [9]. Дубнов Л.В., Бахаревиц Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1988. – 358 с.

References

- [1]. Kolganov E.V., Sosnin V.A. (2009). Emulsion industrial explosives. 1st book (Compositions and properties) [Jemul'sionnye promyshlennye vzryvchatye veshhestva. 1-ya kniga (Sostavy i svoystva)]. Crystal, Dzerzhinsk, Russia. (in Russian)
- [2]. Safety data sheet for chemical products «SIM-K» ST LLP 141140001438-001-2015 [Pasport bezopasnosti himicheskoy produkcii]. Almaty, Kazakhstan, 2015. (in Russian)
- [3]. Organization standard: ST AO 39302496-003-2009. Industrial explosives Senatel Magnum, Fortel Plus 65 [Veshhestva vzryvchatye promyshlennye Senatel Magnum, Fortel Plus 65]. Ust'-Kamenogorsk, Kazakhstan, 2009. (in Russian)
- [4]. Filatov V.V. (1995). Restoration of wall oil painting [Restavracija nastennoj masljanoj zhivopisi]. Izobrazitel'noe iskusstvo, Moscow, Russia. (in Russian)
- [5]. Kolganov E.V., Sosnin V.A. (2009). Emulsion

- industrial explosives. 2nd book (Technology and safety) [Jemul'sionnye promyshlennye vzryvchatye veshhestva. 2-ja kniga (Tehnologija i bezopasnost'). Crystal, Dzerzhinsk, Russia. (in Russian)]
- [6]. Guidelines for the determination of indicators required for assessing the safety of explosives in their development (2015). [Metodicheskie rekomendacii po opredeleniju pokazatelej, neobhodimyh dlja ocenki bezopasnosti vzryvchatyh veshhestv pri ih razrabotke.]. Under the general editorship of B.N. Kutuzov. Moscow, Russia. (in Russian)
- [7]. GOST 4545-88. Explosives, blasting agents. Methods for determining the characteristics of impact sensitivity [GSI. Veshhestva vzryvchatye brizantnye. Metody opredelenija harakteristik chuvstvitel'nosti k treniju pri udarnom sdvige]. Moscow, Russia 1988. (in Russian)
- [8]. ST RK GOST R 50835-2010. Explosives, blasting agents. Methods for Determining the Characteristics of Shock Shear Friction Sensitivity [GSI. Veshhestva vzryvchatye brizantnye. Metody opredelenija harakteristik chuvstvitel'nosti k treniju pri udarnom sdvige]. Almaty, Kazakhstan, 2012. (in Russian)
- [9]. Dubnov L.V., Bakharevich N.S., Romanov A.I. (1988). Industrial explosives [Promyshlennye vzryvchatye veshhestva]. Nedra, Moscow, Russia, 1988. (in Russian)

Experimental determination of safety indicators for emulsion explosives containing organic dyes as a marking additive

M.I. Tulepov^{1,2}, Zh. Beksultan¹, Sh.E. Gabdrashova^{1,2}, D.A. Baiseitov^{1,2}, I.A. Pustovalov³, S. Aleshkova³

¹Al-Farabi Kazakh National University, ave. Al-Farabi 71, Almaty, Kazakhstan

²Institute of combustion problems, Bogenbay Batyr str. 172, Almaty, Kazakhstan

³Expert certification center for explosive materials, Balzak, 8, Almaty, Kazakhstan

Abstract

Brief information about the used emulsion explosives and the results of tests of safety criteria for emulsion explosives containing marking additives – organic dyes, as well as conclusions about the impact of marking additives on the safety of manufacturing processes and the use of emulsion explosives for industrial purposes are given.

Keywords: Emulsion explosives, colorants, marking additives, impact sensitivity, ammonium nitrate

Таңбалаушы қоспа ретінде органикалық бояғыштары бар эмульсиялық жарылғыш заттардың қауіпсіздік көрсеткіштерін эксперименттік анықтау

М.И. Тулепов^{1,2}, Ж. Бексұлтан¹, Ш.Е. Габдрашова^{1,2}, Д. А. Байсейитов^{1,2}, И.А. Пустовалов³, С. Алешкова³

¹әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, әл-Фараби даңғ. 71, Алматы қ., Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы қ., Қазақстан

³Жарылғыш материалдарды сараптау-сертификаттау орталығы, Бальзак к., 8, Алматы қ., Қазақстан

Аңдатпа

Қолданылатын эмульсиялық жарылғыш заттар туралы қысқаша мәліметтер және құрамында таңбалаушы қоспалар – органикалық бояғыштар бар эмульсиялық жарылғыш заттардың қауіпсіздік критерийлерін сынау нәтижелері, сондай-ақ таңбалаушы қоспалардың эмульсиялық жарылғыш заттарды өнеркәсіптік мақсаттарда дайындау және пайдалану процестерінің қауіпсіздігіне әсері туралы қорытындылар келтірілген.

Кілт сөздер: Эмульсиялық жарылғыш заттар, бояғыштар, таңбалау қоспалары, соққыға сезімталдық, аммиак селитрасы