Казахский национальный университет имени аль-Фараби

УДК 666:622.2

На правах рукописи

ПУСТОВАЛОВ ИГОРЬ АНАТОЛЬЕВИЧ

Физико-химические основы и технологические принципы идентификации промышленных взрывчатых смесей

6D073400 – Химическая технология взрывчатых веществ и пиротехнических средств

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
кандидат химических наук,
доцент Тулепов М.И.;

профессор Нанкинского университета Науки и технологий, Китай,
Shen Ruiqi

Республика Казахстан
Алматы, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	5
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
	ВВЕДЕНИЕ	7
1	ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1	Становление и предпосылки дальнейшего развития мирового рынка промышленных взрывчатых веществ	12
1.1.1	Суспензионные взрывчатые вещества	13
1.1.2	Эмульсионные взрывчатые вещества	14
1.2	Анализ негативных факторов, определяющих потребность в идентификации взрывчатых веществ	17
1.3	Предлагаемые в настоящее время методы маркировки взрывчатых веществ и газогенерирующих составов (в том числе замедлительных)	19
1.3.1	Маркировка взрывчатых веществ производными нитросоединений	19
1.3.2	Маркировка взрывчатых веществ тонкодисперсным порошком металлических сплавов	20
1.4	Обзор возможных методов обнаружения и идентификации взрывчатых веществ	21
1.4.1	Колориметрическое обнаружение взрывчатых веществ	21
1.4.2	Ядерные технологии обнаружения взрывчатых веществ	22
1.4.3	Рентгеновские технологии обнаружения взрывчатых веществ	22
1.5	Постановка задач исследования	22
2	ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	24
2.1	Материалы и объекты исследования	24
2.2	Исследования физико–химических свойств полиметилсилоксановых жидкостей ПМС–10 и РМХ–200	24
2.2.1	Экспериментальное определение кинематической вязкости	24
2.2.2	Экспериментальное определение температуры застывания	25
2.2.3	Экспериментальное определение температуры вспышки в открытом тигле	25
2.2.4	Экспериментальное определение летучести полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200	26
2.2.5	Экспериментальное определение растворимости полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 в жидких компонентах взрывчатых веществ	27
2.3	Физико-химические исследования маркирующих веществ и изучение методов их идентификации	27
2.3.1	Рентгенофлуоресцентный анализ	27
2.3.2	Электронно-сканирующая микроскопия	
2.3.3	Метод инфракрасной спектроскопии	28
2.3.4	Газо-жидкостная хроматография	29

2.3.5 Метод тонкослойной хроматографии 30
2.4 Методы определения соответствия маркированных взрывчатых веществ критериям безопасности 30
2.4.1 Определение чувствительности к трению при ударном сдвиге 30
2.4.2 Определение чувствительности к удару 31
3 РАЗРАБОТКА МАРКИРУЮЩЕЙ КОППОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТЕЙ, ВВЕДЕНИЕ В СОСТАВ СМЕСЕВЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И ПОСЛЕДУЮЩАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ 33
3.1 Экспериментальное исследование свойств полиметилсилоксановых жидкостей для определения возможности использования в качестве маркирующей добавки для смесевых гранулированных взрывчатых веществ 33
3.1.1 Экспериментальное определение кинематической вязкости полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 34
3.1.2 Экспериментальное определение температуры застывания полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 36
3.1.3 Экспериментальное определение температуры вспышки полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 в открытом тигле 36
3.1.4 Экспериментальное определение летучести полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 37
3.2 Разработка маркирующей композиции на основе полиметилсилоксановой жидкости РМХ-200 40
3.2.1 Маркировка полиметилсилоксановой жидкостью РМХ-200 взрывчатого вещества «ANFO» с нулевым кислородным балансом в производственных условиях 44
3.2.2 Проведение полигонных испытаний взрывчатого вещества «ANFO» с введеной в его состав маркирующей коппозиции на основе полиметилсилоксановой жидкости РМХ-200 51
3.2.3 Идентификация маркирующей коппозиции на основе полиметилсилоксановой жидкости РМХ-200 (основа скрытых идентификационных маркеров для промышленных взрывчатых веществ серии «SIM») методами хроматографического анализа и масс-спектроскопии 53
4 РАЗРАБОТКА МАРКИРУЮЩЕЙ КОППОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ, ВВЕДЕНИЕ В СОСТАВ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И ПОСЛЕДУЮЩАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ 60
4.1 Экспериментальное исследование способов формирования маркирующей композиции на основе органических красителей 60

4.2 Экспериментальное изготовление эмульсионного капсюлечувствительного взрывчатого вещества в производственных условиях и введение в его состав маркирующей коппозиции на основе органических красителей 66
4.3 Экспериментальное определение чувствительности метода маркировки взрывчатых веществ введением в их состав органических красителей, обладающих индивидуальными спектрами пропускания 70
4.4 Идентификация органических красителей методом тонкослойной хроматографии 73
4.5 Испытания образцов эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» до и после введения маркирующей композиции для определения взрывчатых свойств и на соответствие критериям безопасности 75
4.6 Спектроскопические исследования растворов красителей и образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum» с введенными в состав растворами красителей 83
5 РАЗРАБОТКА МАРКИРУЮЩЕЙ КОППОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ МЕЛКОДИСПЕРСТНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ ДЛЯ СМЕСЕВЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И ПОСЛЕДУЮЩАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ 88
5.1 Экспериментальное исследование свойств наноалюминия и железнорудного концентрата с целью определения возможности использования в качестве маркирующей добавки для смесевых взрывчатых веществ 88
5.2 Разработка маркирующей композиции на основе наноалюминия и железорудного концентрата 90
5.3 Экспериментальное введение маркирующей коппозиции на основе наноалюминия и балхашского концентрата в состав взрывчатого вещества «Гранулит М» в лабораторных условиях и введение в его состав 92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 98
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 99
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Акт испытаний взрывчатого вещества «ANFO», с введенной в его состав маркирующей композицией 107
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Акт внедрения результатов диссертационной работы 110

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В диссертационной работе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 30037-93 Вещества взрывчатые. Общие требования к проведению химических и физико-химических анализов.

ГОСТ Р 51615-2000 Вещества взрывчатые промышленные. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение.

ГОСТ 14839.0-91 Вещества взрывчатые промышленные. Приемка и отбор проб.

ГОСТ 14839.18-2013 Вещества взрывчатые промышленные. Методы определения плотности.

СТ РК ГОСТ Р 50835-2010 Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к трению при ударном сдвиге.

ГОСТ 4545-88 Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару.

ГОСТ 7.32-2001. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ANFO – взрывчатые составы на основе аммиачной селитры и жидкого горючего

АС – аммиачная селитра

ВВ – взрывчатые вещества

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГГД – газогенерирующая добавка

ГЖХ – газожидкостная хроматография

ДТ – дизельное топливо

ЖЛК – железорудный концентрат

МК – маркирующая композиция

НА – наноалюминий

НП – нефтепродукт

ПАВ – поверхностно–активные вещества

ПМС – полиметилсилоксан

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

УФ – ультрафиолетовая спектроскопия

ЭВВ – эмульсионные взрывчатые вещества

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена исследованию и разработке, ранее не используемых в производственых условиях, способов идентификации смесевых промышленных взрывчатых составов на основе аммиачной селитры, жидкого горючего и (или) эмульсионных композиций, а также промышленных газогенерирующих составов, в том числе пиротехнических замедлителей.

Проведены экспериментальные исследования органических химических веществ для определения их особых маркирующих свойств, на основе чего разработаны маркерующие композиции, которые позволят визуализировать взрывчатое вещество и установить необходимую информацию в процессе их идентификации в составе взрывчатого вещества методами хроматографического анализа, рентген- и масс-спектроскопии, а так же сканирующей микроскопии.

Опробована технология введения маркирующих добавок в составы многокомпонентных взрывчатых веществ без нарушения технологического процесса их изготовления

Проведены лабораторные и полигонные исследования критериев безопасности взрывчатых веществ, содержащих в своем составе маркирующую композицию.

Актуальность темы исследования.

Недостаточная степень контроля за оборотом промышленных взрывчатых веществ приводит к постоянно нарастающему незаконному использованию промышленных взрывчатых веществ для криминальных и террористических целей.

В настоящее время, наиболее популярные требования по контролю оборота промышленных взрывчатых веществ являются лицензирование, разрешение или иные аналогичные требования в отношении их хранения, использования, перевозки, купли продажи и других видов коммерческой деятельности. Данные требования в полной мере не обеспечивают полноценный контроль, исходя из того, что «преступные элементы», как правило, приобретают взрывчатые вещества из наиболее легко доступных и наименее рискованных источников, областями, вызывающими очевидную озабоченность, являются кража или утечка законных запасов промышленных взрывчатых веществ на этапах их производства, транспортирования, хранения и использования.

Таким образом, актуальной является задача обеспечить возможность маркирования (мечения) промышленных взрывчатых веществ на стадии их производства скрытыми маркирующими добавками, что позволит идентифицировать с помощью технических средств саму продукцию – как взрывчатое вещество и установить марку обнаруженного взрывчатого вещества, производителя и другие необходимые сведения.

Цель работы

Целью диссертационной работы является, на основе проведенных исследований, разработка химических композиций для использования их в качестве маркирующих добавок промышленных взрывчатых веществ, пиротехнических (газогенерирующих, замедлительных) составов. Разработка методов зашифровки информации в микроносителе, введение микроносителя в состав смесевых взрывчатых веществ и промышленных пиротехнических (газогенерирующих, замедлительных) составов с различной структурой и последующая идентификация качественными и количественными методами анализа.

Задачи работы

Для достижения цели были решены актуальные задачи:

1. Исследования химических составов на основе полиметилсилоксанов для определения их маркирующий свойств;
2. Разработка маркирующих композиций на основе смесей 1,4-бис(1,3,5-триметилфениламино) антрахинона, нигрозина, 4-диэтиламиноазобензола и 5-гидрокси-3-метил-4(2,4-диметилфенилазо)-1-фенилпиразола, обладающих особыми маркирующими свойствами, который позволит визуализировать взрывчатое вещество и установить необходимую идентификационную информацию;
3. Апробация маркирующими добавками промышленных смесевых взрывчатых веществ в производственных условиях Казахстанских предприятий;
4. Идентификация взрывчатых веществ и пиротехнических составов, содержащих в своем составе маркирующие химические добавки, методами хроматографического анализа, рентген– и масс-спектроскопии, а так же сканирующей микроскопии и определение наиболее точных и эффективных физико–химических методов идентификации промышленных взрывчатых веществ, газогенерирующих составов (в том числе замедлительных составов);
5. Проведение лабораторных и полигонных исследований критериев безопасности взрывчатых веществ и пиротехнических (газогенерирующих, замедлительных) составов, содержащих маркирующие добавки.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Маркирующую композицию, содержащую информацию о взрывчатом веществе, возможно идентифицировать методами газожидкостной хроматографии, инфракрасной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа как в составе готовых смесевых взрывчатых веществ и пиротехнических составов, так и на фрагментах, оставшихся на месте взрыва.
2. Использование красителей $C_{32}H_{30}N_2O_2$, $C_{18}H_{18}N_4O$, $C_{29}H_{24}N_6$ и $C_{16}H_{19}N_3$ в качестве маркирующей композиции для смесевых взрывчатых веществ позволяет однозначно идентифицировать эти вещества как взрывчатые с использованием методов хроматографии и спектроскопии.

3. Маркирующие композиции на основе полиметилсилоксановых жидкостей РМХ-200, ПМС-10 и жирорастворимых красителей $C_{32}H_{30}N_2O_2$, $C_{18}H_{18}N_4O$, $C_{29}H_{24}N_6$, $C_{16}H_{19}N_3$ возможно вводить в составы смесевых взрывчатых веществ, при разных методах их приготовления, без нарушения технологических процессов.

Объектом исследования являются смесевые промышленные взрывчатые вещества и пиротехнические (газогенерирующие, замедлительные) составы, содержащие в своем составе нитраты аммония и натрия, перхлорат натрия, моногидраты, диамид тиоугольной кислоты, парафины, ацетатный буферный раствор, алюминиевый порошок, нитрит натрия, в том числе обладающие повышенной чувствительностью к внешним воздействиям.

Предметом исследования являются основные закономерности процессов мечения органическими веществами взрывчатых веществ и пиротехнических (газогенерирующих, замедлительных) составов на основе нитрата аммония, жидких нефтепродуктов, энергоемких металлов и эмульсионных дисперсий, а также принципы физико-химических методов последующей идентификации маркирующей композиции в составе смесевых взрывчатых веществ.

Методы исследования

При решении задач, необходимых для достижения поставленных целей, были опробованы следующие методы исследования: сканирующая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, хроматографический анализ, ИК-спектроскопия, метод определения температуры горения, термогравиметрический анализ, физико-механические методы разрушающего контроля.

Научная новизна исследования

В диссертационной работе были получены следующие инновационные результаты:

- получены комбинированные составы маркеров полиметилсилоксанов, идентифицируемые во взрывчатом составе методами фиксации длин волн в видимой и УФ областях спектра.
- установлены основные условия равномерного распределения маркирующих химических добавок от 0,01 до 0,1% в составе многокомпонентных взрывчатых смесей промышленного назначения;
- разработана маркирующая композиция на основе органических соединений, которая позволяет визуально идентифицировать вещество как взрывчатое и при помощи физико-химических методов анализа установить информацию о его происхождении;
- впервые, в производственных условиях, без изменения условий технологического процесса, было проведено скрытое маркирование (мечение)

многокомпонентных взрывчатых смесей промышленного назначения, обладающих повышенной чувствительностью к внешним воздействиям;

- разработаны эффективные методы идентификации промышленных взрывчатых веществ и пиротехнических (газогенерирующих, замедлительных) составов, замаркированных органическими веществами, основанные на интенсивности их поглощении при различных концентрациях и оптической плотности.

Теоретическая значимость

Изложены научно аргументированные критерии, определяющие выбор химических составов, обладающих маркирующими свойствами, установлены методы введения маркирующих добавок в составы взрывчатых веществ и последующей их идентификации, подтверждено отсутствие негативного влияния маркирующих добавок на эксплуатационные характеристики взрывчатых веществ и пиротехнических (газогенерирующих, замедлительных) составов, в том числе в части их безопасного использования.

Практическая значимость

Разработана технология введения маркирующих добавок в составы многокомпонентных взрывчатых веществ без нарушения технологического процесса их изготовления.

Разработанные маркирующие добавки не оказывают негативного воздействия на потребительские свойства взрывчатых и пиротехнических (газогенерирующих, замедлительных) составов, в том числе в части их безопасного использования и имеют жизненный цикл, превышающий сроки годности взрывчатых составов на основе аммиачной селитры, жидкого горючего и эмульсионных композиций.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на тематических зарубежных конференциях и международных симпозиумах:

– Конференция «26th ICDERS» (Бостон, США, 30 июля – 4 августа, 2017);

– «XV Всероссийская школа семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика Л.Г. Мержанова» (Черноголовка, Россия, 22-24 ноября, 2017);

– «Международная конференция «Carbon 2019» (Лексингтон, штат Кентукки, США 14-19 июля 2019 года).

Личный вклад автора заключается в постановке и проведении экспериментов, подготовке образцов, выборе методов анализа и путей решения поставленных практических и теоретических задач, обобщении, интерпретации и практической апробации полученных результатов, написании публикаций и отчетов.

Публикации. Основные итоги диссертационной работы были опубликованы в 15 печатных работах, из них 7 статей, входящие в базу данных Scopus, 3 публикации были опубликованы в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки РК, 5 – в сборниках международных симпозиумов и зарубежных конференций.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами

Тема представленной к защите диссертационной работы «Физико-химические основы и технологические принципы идентификации промышленных взрывчатых смесей», выполнена в рамках требований решения № 297 Коллегии ЕЭК, принятом 25 декабря 2012 г.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 123 страницах и включает 65 рисунков и 27 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, заключения и списка использованных источников из 121 наименования.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Становление и предпосылки дальнейшего развития мирового рынка промышленных взрывчатых веществ

Характерной особенностью развития добывающей промышленности в мире является непрерывный рост потребления промышленных взрывчатых веществ и пиротехники [1], обусловленный как увеличением объемов добычи полезных ископаемых, так и повышением крепости разрушаемых взрывом или генерируемыми в процессе высокоскоростного горения газами, горных пород, связанным с постепенным углублением залежей полезных ископаемых [2].

В современных реалиях ведение взрывных работ требует постоянного совершенствования применяемых взрывчатых веществ и газогенерирующих составов [3], совершенствования рецептурных составов, а также технологий их производства и применения. Данное обстоятельство в значительной степени подстегивают и такие факторы как стоимость взрывчатых веществ, мобильность и механизация пунктов приготовления взрывчатых веществ, безопасность технологий приготовления, а также самих взрывчатых веществ и газогенерирующих составов (в том числе замедлительных).

Указанным требованиям в значительной степени удовлетворяют простейшие взрывчатые смеси гранулированной аммиачной селитры и жидкого горючего компонента, получившие за рубежом название «ANFO» [4], и водосодержащие взрывчатые вещества, созданные также на основе аммиачной селитры. Эти взрывчатые составы быстро получили широкое распространение, практически вытеснив мощные, но опасные в обращении и изготовлении нитроглицериновые и тротилсодержащие взрывчатые вещества заводского изготовления.

Сейчас мировое годовое потребление промышленных взрывчатых веществ оценивается более чем в 11,22 млн. тонн. Крупнейшими производителями и потребителями промышленных взрывчатых веществ являются Китай – 37% от общего объема, США – 26%, далее Россия, Центральная и Южная Америки и Африка [5].

Например, объем потребления промышленных взрывчатых веществ и газогенерирующих составов (в том числе замедлительных) в 2011 году на Казахстагнском рынке составил 225806 тонн. Как видно из диаграммы, представленной на рисунке 1, лидерами по потреблению являются Карагандинская область с объемом потребления 73353 тонн и соответственно 32 % от общего потребления, на втором месте Костанайская область 69665 тонн и 31 %, на третьем месте Павлодарская область 34879 и 15 % и на четвертом Восточно–Казахстанская область с потреблением 28086 и 12 % соответственно [6].

По своему ассортименту мировой объем потребляемых промышленных взрывчатых веществ делится на виды: гранулированные взрывчатые вещества (преимущественно смеси типа «ANFO»), водосодержащие взрывчатые вещества

(в основном эмульсионные и водногелевые), тротилсодержащие взрывчатые вещества и нитроглициринoвые взрывчатые вещества [7].

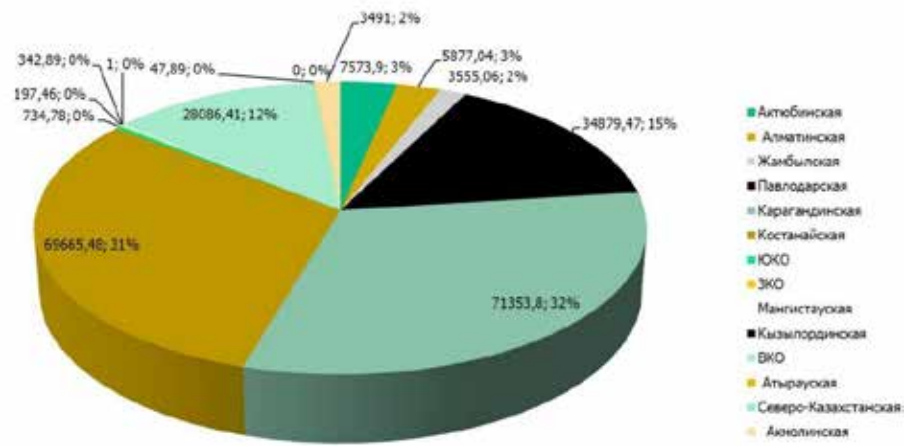


Рисунок 1 – Объем потребления промышленных взрывчатых веществ и пиротехнических составов в 2011 году по областям Республики Казахстан

Гранулированные взрывчатые вещества, применяются преимущественно на открытых горных разработках, в большинство своем представлены сбалансированными по кислородному балансу смесями из двух и более компонентов, основным из которых является гранулированная аммиачная селитра (до 95%) [8]. Аммиачная селитра используется в качестве окислителя, а в качестве горючего в большинстве случаев применяют жидкие нефтепродукты (минеральные масла), мелкодисперсный алюминий и его сплавы, древесную муку, угольный порошок и другие горючие вещества [9]. Аналогичен и принцип изготовления пиротехнических (газогенерирующих, замедлительных) составов, рецептура которых обусловлена сбалансированными по количеству кислорода веществами-окислителями и горючими компонентами [10].

Из-за доступности сырья, примитивности приготовления, простоты и безопасности использования, низкой себестоимости гранулированные взрывчатые вещества заняли лидирующие мировые позиции по масштабам потребления. Единственными недостатками таких взрывчатых составов остаются высокая гигроскопичность и пониженная энергетическая составляющая [11].

Разработка водосодержащих взрывчатых веществ началась в 50-х годах в основном для взрывания обводненных горных пород. Водосодержащие взрывчатые вещества представлены двумя основными типами: суспензионными и эмульсионными [12].

1.1.1 Суспензионные взрывчатые вещества

Суспензионные взрывчатые вещества состоят из двух рецептурных частей – жидкой окислительной в роли которой выступают загущенные водные растворы нитратов [13]. Жидкую окислительную составляющую обычно смешивают в соответствующих пропорциях с твердым окислителем и разного

рода горючими веществами, способными придавать взрывчатой смеси дополнительную чувствительность и энергетику. С целью достижения гидрофобного эффекта в суспензионные взрывчатые составы дополнительно вводят вещества-структурообразователи. Окислителями чаще всего служат нитраты щелочных металлов и азотные удобрения. Данные вещества улучшаю сбалансированность взрывчатых составов по кислороду, повышают плотность и термическую стабильность [14]. Основными сенсибилизаторами являются гранулотол и мелкодисперсный алюминий. Загустителями выступают гуаргам, полиакриламид. Структура суспензионных взрывчатых веществ образуется за счет добавления в жидкую фазу солей хрома, железа и др. [15]. Дополнительно в качестве горючей фазы в составы суспензионных взрывчатых веществ могут вводить мелкодисперсные частицы угля и природной серы, битум, жидкие нефтепродукты [16].

В таблице 1 приведены некоторые составы суспензионных взрывчатых веществ, применяемых в странах дальнего и ближнего зарубежья.

Таблица 1 – Составы некоторых суспензионных взрывчатых веществ

Наименование компонентов	Наименование суспензионных взрывчатых составов		
	«Гидромекс»	«ВЖВВ»	«Ифзанит»
NH_4NO_3	30-35	50,0-80,0	66,0-74,0
$NaNO_3$	17-22		
$C_7H_5N_3O_6$	17-21	20,0-30,0	20,0
Алюминий	4-8		
H_2O	16,4-17,5	10,0-30,0	6,0-14,0
Загуститель	0,5	0,5-0,8	
Кремний	4,6-6,7		
Гликоль			
Дополнительная горючая добавка			

1.1.2 Эмульсионные взрывчатые вещества

Взрывчатые эмульсионные составы являются разновидностью водосодержащих взрывчатых веществ и основаны на эмульсионных матрицах типа «вода в масле» [17]. На эмульсионные взрывчатые вещества выдано свыше 500 патентов, более 70 из них пришлось уже на 1969-1983 годы.

Структура эмульсионных взрывчатых веществ представлена водным раствором неорганического окислителя – дисперсная фаза, которая равномерно распределена в составе жидкого горючего – непрерывная фаза.

В качестве окислителя применяются вещества аналогичные окислителям, используемым в суспензионных взрывчатых составах. В большинстве составов лидирующее место по объему применения занимает NH_4NO_3, как отдельно, так и в смеси с другими солями азотной кислоты. Содержание окислительной фазы в ЭВВ в большинстве случаев не более 86%, содержание воды 6-15%. В качестве

жидкого горючего компонента преимущественно используют жидкие нефтепродукты – 2-8% [18]. Чтобы повысить энергетику ЭВВ, в их составы могут добавлять твердые горючие вещества, в основном порошки алюминия и его сплавов.

Для достижения паритета при распределении микрокапель окислителя на основе нитратов в непрерывной фазе жидкого горючего применяют вещества-эмульгаторы от 0,5 до 6% [19].

Наиболее часто используемыми поверхностно-активными веществами, которые служат эмульгаторами в ЭВВ, являются неорганические соли высших алкиламинов и эфиры жирных кислот [20].

Рецептуры некоторых промышленных эмульсионных составов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Составы некоторых эмульсионных взрывчатых веществ

Исходные компоненты	Условное обозначение ЭВВ			
	А	Б	В	Г
Жидкое горючее	4,2	4,7	6,0	6,0
Аммония нитрат	65,8	67,7	58,0	38,0
Натрия нитрат	13,2	13,5	15,0	
Кальция нитрат				40,0
Вода техническая	11,1	11,5	17,0	10,0
ПАВ	2,5	1,0	2,0	2,0
Стеклянные микросферы	3,0	1,5	3,0	4,0
Аэрирующий реагент	0,2			

Эмульсионные взрывчатые вещества, также, как и суспензионные, могут изготавливаться на местах их применения. Технология приготовления эмульсионных составов заключается в следующем:

Первоначально готовится водный раствор окислителя в воде при температуре 40-110 °С [21] и параллельно смесь топлива с эмульгатором, приготовленные составы подаются в смесительный узел и интенсивно перемешиваются до образования эмульсии водного раствора окислителя в непрерывной фазе жидкого горючего. Продолжительность перемешивания зависит от конкретного состава смеси, конструкции смесителя и определяется экспериментально. После получения однородной смеси добавляются твердые компоненты: дополнительное твердое горючее, аэрирующие агенты и т.д., причем перемешивание продолжается. После достижения гомогенности состава готовая эмульсия подается в емкость для готового продукта и далее в зарядные машины.

Если эмульсионное взрывчатое вещество готовится непосредственно в смесительно-зарядной машине, то готовый продукт сразу подают в скважины на местах ведения взрывных работ. Благодаря высокой физической стабильности

потребительские свойства и энергетические характеристики эмульсионных взрывчатых веществ остаются стабильными на протяжении всего срока хранения, который обычно не превышает 12 месячный период.

Гидрофобные свойства эмульсионных взрывчатых веществ значительно превосходят остальные классы смесевых взрывчатых веществ на основе нитрата аммония, за счет того, что частицы раствора окислителя находятся внутри микроскопическом слое жидкого нефтепродукта, предохраняющей от взаимодействия гидрофильной части ЭВВ с водной средой шпуров и скважин [22].

В эмульсионных взрывчатых веществах реакционная способность аммиачной селитры значительно выше, чем у других смесевых взрывчатых составов, Из-за большей величины поверхности контакта окислителя с горючим. Поэтому степень завершенности у эмульсионных взрывчатых веществ достигает 0,97, а у суспензионных взрывчатых веществ этот показатель равен 0,5-0,7 [23].

Относительно не высокая стоимость, стабильность составов, гидрофобность, широкий диапазон варьирования рецептуры на местах использования, высокая степень механизации при использовании и безопасность являются причинами того, что эмульсионные взрывчатые вещества во всем мире признаны перспективными, а объемы и области их применения непрерывно расширяются.

Следует отметить, что водосодержащие взрывчатые вещества и хорошо сбалансированные смеси «ANFO» образуют значительно меньше токсичных газов, чем нитроглицериновые и тротилсодержащие взрывчатые вещества, а также смесевые аммиачно-селитренные составы дешевле, удобны и более безопасны в обращении [24]. Данные преимущественные факторы смесевых аммиачно-селитренных составов в значительной степени повлияли на вытеснение с мирового рынка нитроглицериновых и тротилосодержаших взрывчатых веществ.

Так, например, в Казахстане по состоянию на 2018 год потребление смесевых взрывчатых веществ собственного изготовления с 1991 года выросло на 57,7% и составляет более 279 тыс. тонн [25]. Данные по объему потребления взрывчатых веществ в Казахстане с 1993 по 2017 годы, приведен в таблице 3 и диаграмме на рисунке 2.

Таблица 3 – Объем потребления взрывчатых веществ Казахстанскими добывающими предприятиями

Объем применяемых взрывчатых веществ, тыс. тонн/год, в том числе:	1993	2000	2005	2011	2017
	60	120	150	225,806	308,914
– тротилсодержащие	40,6	32,2	30	33,871	30,891
– смесевые собственного изготовления	19,4	87,8	120	191,935	278,023

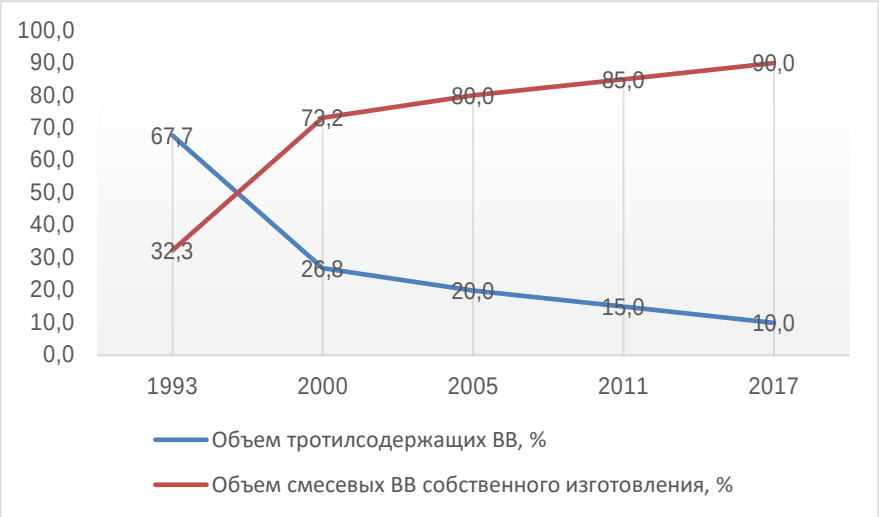


Рисунок 2 – Темпы потребления взрывчатых веществ Казахстанскими добывающими предприятиями

Опыт мировой практики использования взрывчатых материалов, в том числе в Республики Казахстан, наглядно демонстрирует, что процесс «эволюции» взрывчатых веществ протекает по принципу ценообразования, безопасности, простоты изготовления, доступности сырьевой базы и динамично движется от индивидуальных нитросоединений в сторону смесевых составов, основным компонентом которых является нитрат аммония.

Также необходимо отметить непрерывный рост потребления промышленных взрывчатых веществ и увеличение количества объектов их производства [26].

1.2 Анализ негативных факторов, определяющих потребность в идентификации взрывчатых веществ

В мире изучено большое количество способов совершенствования мощностных характеристик как индивидуальных химических веществ, так и различных смесей, способных к протеканию реакции взрывчатого превращения, обладающей разрушительным действием, за счет мгновенного расширения продуктов взрыва [27]. Данное явление эффективно используется как для военных целей, так и в народном хозяйстве. Однако, даже при использовании взрывчатых веществ в народном хозяйстве, есть и обратная сторона от энергетики взрыва, которая выражается в человеческой смертности, увечиях, уничтожении имущества в результате периодических несчастных случаев, вызванных несанкционированным инициированием взрывчатых веществ, а также в результате незаконного использования взрывчатых материалов для преступных и террористических целей [28].

Так, главными факторами, способствующими незаконному обороту аммиачно-селитренных взрывчатых веществ промышленного типа являются доступностью исходных компонентов, простота изготовления и эффективность поражающего действия [29].

Опасность простейших двухкомпонентных смесей типа «ANFO» заключается, еще и в трудности их идентификации как взрывчатого вещества, тем более в случае замены жидкого нефтепродукта, обладающего специфическим запахом, на менее приметные горючие компоненты, такие как древесная мука, сахар и т.д [30]. Такую взрывчатую смесь легко можно беспрепятственно поместить в любой автомобиль или складское помещение под видом сельскохозяйственных удобрений, использовав соответствующую фирменную упаковку. Причем, масса такова взрыва может составлять до нескольких тонн взрывчатой смеси.

Взрывной эффект при детонации смесей типа «ANFO» выражается в основном в фугасном действии, поражающими факторами которого являются воздушная ударная волна и быстролетящие элементы (осколки).

Например, реакция взрывчатого превращения смеси аммиачной селитры – 81,5% с алюминием – 18,5% протекает по уравнению [31]:

$$10{,}2NH_4NO_3+6{,}85Al \rightarrow 3{,}425Al_2O_3+20{,}4H_2O+10{,}2H_2$$

В результате протекания реакции выделяется 685 л. газообразных продуктов взрыва на 1 кг взрывчатой смеси, а начальное давление газов составляет 10650 кгс/см^2 [32].

Более мощными по своему разрушающему действию и менее визуально распознаваемыми как взрывчатые вещества являются эмульсионные и водногелевые взрывчатые составы.

Сама по себе эмульсионная матрица обладает высокой плотностью более 1,35 г/см^3 и относится классу опасности 5.1 [33]. Но после понижения ее критической плотности в процессе химической газификации или введения газонаполненных частиц, проявляются взрывчатые свойства эмульсионного состава. Такие составы несмотря на относительно не высокие значения теплоты взрыва и объема выделяемых при взрыве газов, на практике имеют довольно высокие показатели скорости детонации и давления ударной воздушной волны. В таблице 4 приведены некоторые характеристики таких составов, изготавливаемых Казахстанскими компаниями.

Таблица 4 – Технические и взрывчатые характеристики эмульсионных составов, изготавливаемых Казахстанскими компаниями

Характеристики	Нормативное значение для ЭВВ		
	Fortis Extra 70	Сабтэк Велкро	Интерит 100
Плотность, г/см^3	1,2-1,25	0,90-1,25	1,05-1,35
Кислородный баланс	минус 2,5%	минус 1,4%	минус 22,5%
Теплота взрыва, кДж/кг	2600	3328	2926
Объем газов, л./кг	900-930	975	851
Скорость детонации, м/с	выше 5000	выше 4000	выше 5000

Эмульсионные составы очень сложно визуально идентифицировать как взрывчатое вещество, так как они внешне напоминают бытовые препараты, такие как мази, гели и т.д. Данное сходство можно наблюдать на рисунке 3.



а б

а – ЭВВ «Сабтэк»; б – вазелин медицинский.

Рисунок 3 – Визуальное сходство ЭВВ «Сабтэк» и медицинского вазелина

А учитывая, что в процессе непрерывного совершенствования смесевых аммиачно–селитренных взрывчатых составов повышаются не только их мощностные характеристики, а так же и чувствительность к средствам инициирования – это позволяет осуществлять их взрывание без применения промежуточных детонаторов на основе нитросодержащих взрывчатых веществ [34], что еще больше затрудняет их обнаружение и идентификацию.

В настоящее время все более широкое распространение получают эмульсионные взрывчатые составы чувствительные к инициирующему импульсу от капсюля–детонатора, что не исключает возможности незаконного скрытого использования таких составов без заводской маркированной оболочки. Мощность таких взрывчатых веществ в тротиловом эквиваленте практически приравнивается к боевым взрывчатым составам [35].

В итоге основными из возможных опасностей, возникающих при использовании смесевых взрывчатых веществ, являются: недостаточность существующих методов контроля за их оборотом, отсутствие эффективных способов обнаружения и визуальной идентификации, в результате чего возрастает большая вероятность незаконного использования такого типа взрывчатых веществ.

1.3 Предлагаемые в настоящее время методы маркировки взрывчатых веществ и газогенерирующих составов (в том числе замедлительных)

1.3.1 Маркировка взрывчатых веществ производными нитросоединений

Вопрос скрытой маркировки взрывчатых веществ был инициирован ИКАО в 1991 году на дипломатической конференции, проведенной в Монреале с 12 февраля по 1 марта 1991 г. Принятое требование было отражено в тексте принятой конвенции, где сказано, что скрытыми маркерами могут служить химические вещества, обозначенные в таблице 5.

Таблица 5 – Маркирующие вещества

Химическая аббревиатура	Брутто формула	Молекулярная масса	Концентрация
этиленгликольдинитрат	$C_2H_4N_2O_2$	152	не менее 0,2%
2,3-диметил-2,3 динитробутан	$C_6H_{12}N_2O_4$	176	не менее 0,1%
пара-мононитротолуол	$C_7H_7NO_2$	137	не менее 0,5%
орто-мононитротолуол	$C_7H_7NO_2$	137	не менее 0,5%

Примечание – таблица взята из источника [36]

Маркирующие вещества, указанные в таблице 5, являются продуктами нитрования при производстве бризантных взрывчатых веществ [37], изготавливаются на базе специализированных предприятий оборонного комплекса различных стран и предназначены в первую очередь для маркировки пластичных взрывчатых веществ заводского изготовления с целью последующей идентификации этой продукции – как веществ первого класса опасности [38]. В каждом отдельном случае маркер вводится в состав взрывчатого вещества таким образом, чтобы он был равномерно распределен в готовом продукте [39].

К существенным недостаткам указанного метода маркировки взрывчатых веществ следует отнести: высокую токсичность соединений с учетом их летучести [40], сложность и опасность технологического процесса производства, а также отсутствие на территории Республики Казахстан сырьевой и производственной базы для изготовления нитросоединений (таблица 5).

1.3.2 Маркировка взрывчатых веществ тонкодисперсным порошком металлических сплавов

Известен способ мечения [41], когда во взрывчатый состав в качестве маркирующей добавки вводится тонкодисперсная фракция металлического сплава. Элементарный состав сплава и массовое соотношение входящих в его состав элементов соответствуют информации, необходимой для последующего установления информации об идентифицируемом продукте. Сплав основан преимущественно из алюминия с вкраплениями редкоземельных металлов, выступающих в роли основных маркеров-идентификаторов информации. При этом способе маркировки появляется возможность идентификации взрывчатого вещества по остаткам на месте его использования твердых оксидов металлов, входящих в состав сплава. Идентификация взрывчатых веществ, замаркированных таким способом, проводится методами качественного и

количественного анализа оксидов металлов, входящих в состав сплава-маркера. [42].

К существенным недостаткам данного способа маркировки следует отнести:

Из-за разности плотностей металлов и их сплавов, входящих в состав маркера и индивидуальных взрывчатых веществ, мелкодисперсные частицы металлов будут концентрироваться в самой низкой точке в плаве индивидуальных взрывчатых веществ, что сделает маркирование технически нецелесообразным [43].

Известно, что некоторые взрывчатые вещества, такие как RDX, прибывают только в кристаллической форме, и их маркировка мелкодисперсными абразивными металлическими частицами, вследствие чрезвычайной чувствительности к внешним воздействиям взрывчатых веществ данной природы, сделает процесс введения маркирующей композиции крайне опасным [44]. Кроме того, ограничена сырьевая база редкоземельных металлов, соответственно стоимость маркирующей композиции на их основе может превысить себестоимость основной продукции.

Данный способ может быть применим для маркирования газогенерирующих составов (в том числе замедлительных) [45], так как данные составы уже содержат металлические горючие компоненты [46] и при условии добавления в количестве до 0,01% порошков редкоземельных металлов возможно будет обеспечить информативность маркера при идентификации.

1.4 Обзор возможных методов обнаружения и идентификации взрывчатых веществ

1.4.1 Колориметрическое обнаружение взрывчатых веществ

Колориметрия в некоторых случаях используется как метод обнаружения взрывчатых веществ за счет изменения окраски анализируемой продукции первого класса опасности при реакции с соответствующим химическим веществом [47, 48]. Изменение цвета может быть визуализировано в видимом диапазоне или при использовании приборного спектроскопического метода [49, 50].

Колориметрический метод идентификации взрывчатых веществ базируется на законе Бугера-Ламберта-Веера [51].

Окраска происходит под действием реагентов-индикаторов, а интенсивность окраски зависит от концентрации идентифицируемого вещества в растворе [52]. Данный метод, используется приемущественно для быстрого и простого выявления взрывчатых веществ, основанных нитропроизводных соединениях, характеризуются [53]. В основном анализ основан на образовании анионных сигма-комплексах Мейзенгеймера, которые удается не только зафиксировать, а зачастую и выделить в индивидуальном состоянии [54].

1.4.2 Ядерные технологии обнаружения взрывчатых веществ

Исходя из литературных данных [55], авторами затрагиваются методы обнаружения взрывчатых веществ используя научные основы атомной и ядерной

физики. К таким методам относятся нейтронные, гамма-активационные, а также ядерный квадрупольный анализ.

Данные методы идентифмкации взрывчатых веществ базируются на определении, с помощью проникающего излучения нейтронами, молекулярного состава продукции и сравнительного анализа со средой, в которой находится анализируемое взрывчатое вещество [56].

1.4.3 Рентгеновские технологии обнаружения взрывчатых веществ

Рентгеновские методы обнаружения повсеместно используются для выявления запрещенных веществ. Эта технология осмотра имеет обеспечивают возможность детализации изображений веществ, находящихся даже внутри изделий и различного вида упаковок [57].

В методах исследования материалов на основе рентгеновского излучения обычно используют рентгеновское взаимодействие с электронами в анализируемом материале [58].

Методы обнаружения взрывных устройств обычно используют частицы для зондирования ядра целевого материала. Процедура допроса включает измерение испускаемого нейтронного или гамма-излучения [59]. Выбор подходящего детектора излучения может быть очень важной частью при чувствительности метода [51]. Тем не менее, основной недостаток метода определен тем, что разрешающая способность установки по значению атомного номера вещества недостаточна для обнаружения конкретного вещества [60], а многие взрывчатые составы не имеют отличительного внешнего вида при изображении и могут быть с большой вероятностью не идентифицированы.

1.5 Постановка задачи исследования

Проведенный в рамках диссертационной работы анализ литературных данных подтверждает, что из проанализированных методов маркирования (меченья) промышленных взрывчатых веществ практическое применение нашли лишь методы маркирования пластичных взрывчатых веществ продуктами нитрования, которые образуются в процессе производства бризантных взрывчатых веществ. Остальные рассмотренные методы маркирования взрывчатых веществ пока не прошли практическую опробацию в производственных условиях или процесс их использования и последующего определения не достаточно изучен.

В этой связи научный интерес сводится к разработке маркирующих композиций для маркирования именно смесевых взрывчатых веществ и газогенерирующих составов на основе нитрата аммония, всвязи с массовостью их использования и общедоступностью входящих в их составы компонентов.

Учитывая, что в литературе отсутствуют сведения о работах связанных с маркированием (меченьем) промышленных смесевых взрывчатых веществ и газогенерирующих составов, а также данные по их идентификации, в диссертационной работе поставлены следующие задачи:

– провести исследования химических составов на основе полиметилсилоксанов для определения их маркирующий свойств;

– разработать маркерующие композиции на основе смесей 1,4-бис(1,3,5-триметилфениламино) антрахинона, нигрозина, 4-диэтиламиноазобензолано) и 5-гидрокси-3-метил-4(2,4-диметилфенилазо)-1-фенилпиразола, обладающих особыми маркирующими свойствами, который позволит визуализировать взрывчатое вещество и установить необходимую идентификационную информацию;

– провести апробацию маркирующими добавками промышленных смесевых взрывчатых веществ в производственных условиях Казахстанских предприятий;

– провести идентификацию взрывчатых и пиротехнических веществ, содержащих в своем составе маркирующие химические добавки, методами хроматографического анализа, рентген- и масс-спектроскопии, а так же сканирующей микроскопии.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и объекты исследования

Были подобраны исходные материалы и условия исследования химических веществ для определения их особых маркирующий свойств [61], а также идентификации промышленных смесевых взрывчатых веществ, содержащих в своем составе маркирующие химические добавки [62].

В частности, для выполнения экспериментов были использованы следующие компоненты:

– полиметилсилоксановая жидкость ПМС-10 (ООО НПП «КСЕРОКОМС»);

– силиконовое масло PMX-200 (SILICONE FLUID Rexant);

– гранулы нитрата аммония марка Б (NH_4NO_3);

– дизельное топливо марки Л (ТОО «ПНХЗ»);

– краситель органический жирорастворимый ярко-синий антрахиноновый ($C_{32}H_{30}N_2O_2$);

– нигрозин ($C_{29}H_{24}N_6$);

– краситель жирорастворимый желтый «К» ($C_{16}H_{19}N_3$);

– краситель жирорастворимый желтый «Ж» ($C_{18}H_{18}N_4O$);

– органический растворитель марки 646 (ООО «ДХЗ»);

– нано порошок алюминия марки «Alex» (90-100 нм);

– железорудный концентрат, как маркирующий агент.

Методика приготовления образцов заключалась в следующем: Взвешивание → Измельчение частиц металлических сплавов → Механическое смешивание маркирующих веществ между собой, с растворителем и компонентами взрывчатых составов → Механическое смешивание компонентов взрывчатых веществ.

Компоненты взвешивали на электронных весах «Pioneer PA214» и тщательно перемешивали при помощи магнитной мешалки MS300 Hotplate Magnetic Stirrer и механической лопастной мешалки AM110W-T. Измельчение частиц металлических сплавов осуществляли в агатовой ступке.

2.2 Исследования физико-химических свойств полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и PMX-200

2.2.1 Экспериментальное определение кинематической вязкости

Для определения кинематической вязкости (сопротивления жидкости течению под действием гравитации) полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и PMX-200 была использована настольная автоматическая система измерения кинематической вязкости AKV-202 с двумя вискозиметрами в одной бане, которая показана на рисунке 4, ее работа основана на определении времени истечения через капилляр определенного объема жидкости и измерительного резервуара.



Рисунок 4 – Автоматическая система измерения кинематической вязкости нефтепродуктов AKV-202

2.2.2 Экспериментальное определение температуры застывания

Для определения температуры застывания полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200, предварительно пробы наливали в пробирки, куда далее помещали термометры ТЛС-2.

Далее заготовки были помещены в низкотемпературную камеру «Vestfrost Solution VT75», показанную на рисунке 5, с выставленной температурой 20 °С, которая понижалась в автоматическом режиме до минус 65 °С в течение двух часов. В процессе понижения температуры каждые 10 минут вели наблюдение за состоянием текучести образцов ПМС-10 и РМХ-200.



Рисунок 5 – Низкотемпературная камера Vestfrost Solution VT75

2.2.3 Экспериментальное определение температуры вспышки в открытом тигле

Температуру вспышки полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 определяли на приборе SYD-3536-1, который показан на рисунке 6, в открытом тигле. За температуру вспышки принимали температуру, при которой

на поверхности полиметилсилоксановых жидкостей появлялось первое синее пламя.



Рисунок 6 – Тестер SYD-3536-1 для определения температуры вспышки в открытом тигле

2.2.4 Экспериментальное определение летучести полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200

Исследования летучести полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200, выполнены методом ТГА анализа на приборе AND MX-50 как показано на рисунке 7. В выставленный по уровню и предварительно прогретый прибор, поочередно помещали фольгированные чашки, до середины наполненные полиметилсилоксановыми жидкостями ПМС-10 и РМХ-200 в количестве 10 г.



Рисунок 7 – Проведение ТГА анализа при помощи прибора AND MX-50

Температуру сушки устанавливали с условием ее постепенного повышения с 20 °С до 200 °С для ПМС-10 и до 300 °С для РМХ-200. Интервал измерения кратный 50 °С. После включения прибора программное обеспечение в автоматическом режиме фиксировало полученные данные.

2.2.5 Экспериментальное определение растворимости полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 в жидких компонентах взрывчатых веществ

При проведении эксперимента полиметилсилоксановые жидкости ПМС-10 и РМХ-200 поочередно вводили в состав дизельного топлива, при 25 ^{0}С, в соотношении 1:1 весовая часть ПМС-10 и РМХ-200 на 1000 весовых частей дизельного топлива.

Так же, в целях определения возможности растворения полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 в насыщенном водном растворе аммиачной селитры (1:2,7) – основного компонента эмульсионных промышленных взрывчатых составов [63], при аналогичных условиях, жидкости ПМС-10 и РМХ-200 вводили в указанный раствор.

Результаты оценивали визуально.

2.3 Физико-химические исследования маркирующих веществ и изучение методов их идентификации

2.3.1 Рентгенофлуоресцентный анализ

Экспериментальное исследование органических внществ с целью определения их элементного состава было выполнено рентгенофлуоресцентный аналитическим методом, основанным на принципе взаимодействия рентгеновских лучей с материалом для определения его элементного состава. Рентгенофлуоресцентный анализ подходит для твердых веществ, жидкостей и порошков, и в большинстве случаев является неразрушающим. Исследования были выполнены на рентгенофлуоресцентном спектрометре «ФОКУС-М 2», изображенном на рисунке 8.



Рисунок 8 – Спектрометр рентгенофлуоресцентный «ФОКУС-М 2»

Диапазон обнаруживаемых элементов варьируется в зависимости от конфигурации и настройки прибора, но обычно охватывает все элементы от натрия до урана. Принцип работы спектрометра рентгенофлуоресцентного «ФОКУС-М 2» построен на испускании от трубки рентгеновских лучей, проходящих через исследуемый образец и принуждающих атомы образца генерировать ответное флуоресцентное излучение, характерное исключительно элементам из которых образован исследуемый образец [64].

2.3.2 Электронно-сканирующая микроскопия

Экспериментальное исследование органических веществ были выполнены с использованием SEM микроскопа «NtegraTherma», который показан на рисунке 9.



Рисунок 9 – SEM микроскоп «NtegraTherma»

При помощи SEM микроскопа «NtegraTherma», который использует для получения информации сфокусированные потоки электронов, вследствие чего были получены трехмерные изображения исследуемых веществ высокого разрешения, дающие развернутую морфологическую и композиционную информацию об исследуемых веществах.

2.3.3 Метод инфракрасной спектроскопии

Исследование органических соединений в инфракрасной области были проведены при помощи ИК спектрометра «Varian Scimitar 1000 FT-IR», который изображен на рисунке 10.

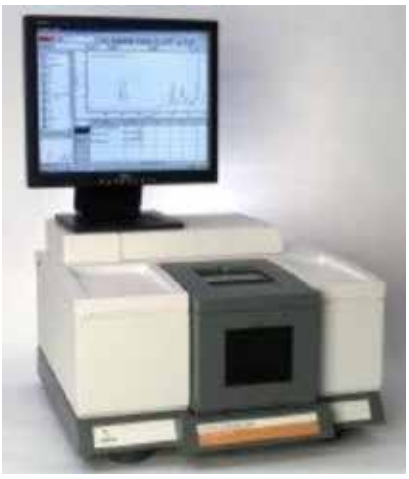


Рисунок 10 – ИК спектрометр «Varian Scimitar 1000 FT-IR»

Инфракрасный спектрометр «Varian Scimitar 1000 FT-IR» позволяет получать спектры поглощения исследуемых соединений, которые являются уникальным отражением их молекулярной структуры.

Принцип инфракрасной спектроскопии основывается на том, что молекулы имеют определенные частоты, соответствующие дискретным энергетическим уровням. Эти резонансные частоты определяются формой поверхностей молекулярной потенциальной энергии, массами атомов и связанной с ними вибронной связью. Для того чтобы колебательный режим в молекуле был ИК-активным, он должен быть связан с изменениями в постоянном диполе. Тем не менее, резонансные частоты могут быть в первом приближении связаны с прочностью связи и массой атомов на обоих ее концах. Таким образом, частота колебаний может быть связана с определенным типом связи [65].

2.3.4 Газо-жидкостная хроматография

Хроматографические исследования с целью идентификации маркирующей композиции в составе взрывчатых веществ были выполнены на приборе «Finnigan Trace GC» и хроматографе «Милихром», которые изображены на рисунке 11.



а б

а – Finnigan Trace GC; б – «Милихром».

Рисунок 11 – Хроматографы Finnigan Trace GC и «Милихром»

Газо-жидкостной хроматограф предназначен для установления структуры, определения, идентификации и количественного измерения широкого ряда органических соединений. Диапазон измеряемых масс 1-1050 а.е.м. Для идентификации используются библиотеки масс-спектров NIST05. Чувствительность при электронном ударе: сигнал/шум 100:1 для 1 пг октафторнафталина, при химической ионизации: регистрация отрицательных ионов – сигнал/шум 1000:1 для 200 фг октафторнафталина, регистрация положительных ионов – сигнал/шум 10:1 для 100 пг бензофенона [66].

2.3.5 Метод тонкослойной хроматографии

Исследования методом тонкослойной хроматографии были выполнены при помощи пластин со слоем немодифицированного силикагеля Merck Silica gel 60 F 254. Пластины для тонкослойной хроматографии Merck Silica gel 60 F показаны на рисунке 12.



Рисунок 12 – Пластины для тонкослойной хроматографии Merck Silica gel 60 F

Все виды хроматографии основаны на одном и том же принципе. Все они имеют стационарную фазу (твердое тело или жидкость, поддерживаемая на твердом теле) и подвижную фазу (жидкость или газ). Подвижная фаза протекает через неподвижную фазу и несет с собой компоненты смеси. Различные компоненты перемещаются с разной скоростью. Тонкослойная хроматография была выполнена на слое немодифицированного силикагеля – стационарной фазы, нанесенного на стеклянные пластины. В качестве подвижной фазы был подобран жидкий органический растворитель.

2.4 Методы определения соответствия маркированных взрывчатых веществ критериям безопасности

2.4.1 Определение чувствительности к трению при ударном сдвиге

Показатель чувствительности к трению является важным критерием безопасности, в особенности для взрывчатых веществ чувствительных к капсюлю-детонатору [67].

Испытания опытных образцов исследуемых взрывчатых веществ проведено на приборе К-44-3, который изображен на рисунке 13.

В качестве характеристики чувствительности взрывчатых веществ к трению обычно служит сила трения, которую необходимо приложить к испытываемому материалу, для возбуждения признаков взрывчатого превращения. При этом давление прижатия навески составляет от 300 МПа до 12000 Мпа [68].

При проведении испытания определяется наиболее низкая нагрузка, при которой произошел хотя бы один взрыв, из не менее чем 25 испытаний.



Рисунок 13 – Прибор К-44-3 для определения чувствительности к трению

Возникновение взрыва обычно связано с образованием при трении местных очагов разогрева частиц испытываемого взрывчатого вещества и дальнейшим ускорением начавшейся реакции. За взрыв принимается явление, которое сопровождается звуковым эффектом (хлопком), дымом или пламенем, потрескиванием, искрением, запахом.

2.4.2 Определение чувствительности к удару

Энергия удара, необходимая для возбуждения взрыва является характеристикой чувствительности взрывчатого вещества к удару [69]. Эту величину определяют экспериментально, подвергая небольшую навеску взрывчатого вещества удару падающим грузом в определенных условиях.

Чувствительность к удару проверяется с использованием копра Каста-Козлова, изображенного на рисунке 14.



Рисунок 14 – Копер Каста-Козлова

Копер Каста-Козлова состоит из стального цоколя, защитного ящика, наковальни, устройства удержания и падающего груза. Заданная траектория сброса падающего груза обеспечивается двумя направляющими. Фиксация разновеса в верхней позиции осуществляется удерживающим устройством.

Испытываемое взрывчатое вещество массой 0,100 ± 0,005 г. помещают в специальное устройство – роликовый прибор, где подпрессовывают до давления 290 Мпа.

В качестве характеристики чувствительности к удару взрывчатого вещества применяют минимальную энергию падения груза, при которой происходит хотя бы один взрыв из 25 испытаний [70].

3 РАЗРАБОТКА МАРКИРУЮЩЕЙ КОППОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТЕЙ, ВВЕДЕНИЕ В СОСТАВ СМЕСЕВЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И ПОСЛЕДУЮЩАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

3.1 Экспериментальное исследование свойств полиметилсилоксановых жидкостей для определения возможности использования в качестве маркирующей добавки для смесевых гранулированных взрывчатых веществ

В последние годы в химической, нефтехимической, парфюмерной авиационной и автомобильной промышленности, повышенный интерес уделяется особым физико-химическим свойствам кремнийорганических полимерных жидкостей, к которым относятся полиметилсилоксаны [71].

Полиметилсилоксановые жидкости представляют полимеры линейного строения, структурная формула приведена на рисунке 15, и разветвленного строения структурная формула приведена на рисунке 16.

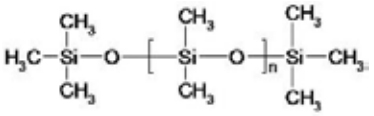


Рисунок 15 – Структурная формула полиметилсилоксанов с линейным строением

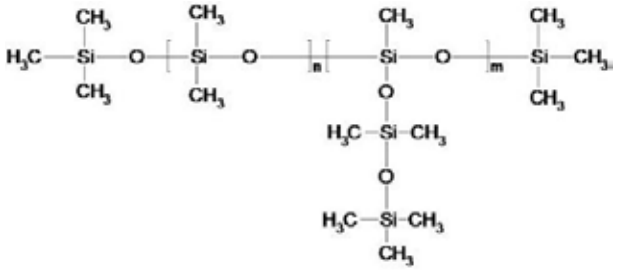


Рисунок 16 – Структурная формула полиметилсилоксанов с разветвленным строением

Как показали визуальные наблюдения и предварительные исследования исходные полиметилсилоксановые жидкости прозрачны на вид, имеют широкий диапазон вязкости и термической стойкости, обладают гидрофобными свойствами [72].

Полиметилсилоксановые жидкости достаточно термостойки, реакция термического разложения протекает с большим трудом, гидрофобны, мало стойки к различного рода агрессивным средам [73].

Известно, что полиметилсилоксановые жидкости являются хорошими электроизоляционными материалами, они обеспечивают стабильную работу приборов и механизмов даже в условиях Крайнего Севера. Хорошие

диэлектрические свойства полиметилсилоксанов позволяют использовать их в качестве рабочих жидкостей в электромеханизмах. Полиметилсилоксановые жидкости могут использоваться при повышенных температурах, не теряя при этом своих полезных свойств [74].

Учитывая индивидуальные свойства полиметилсилоксановых жидкостей, которые не характерны другим известным в настоящее время материалам, полиметилсилоксановые жидкости были выбраны в качестве маркера-идентификатора промышленных взрывчатых веществ, которые можно будет идентифицировать даже после взрыва по остаточным фрагментам грунта или других материалов с эпицентра взрыва.

При чем, учитывая различные свойства полиметилсилоксановых жидкостей линейного и разветвленного строения, для проведения эксперимента были определены полиметилсилоксановые жидкости с линейным строением.

Первоочередная задача при введении полиметилсилоксановой жидкости – маркера в состав смесевых взрывчатых веществ – это условие равномерного распределения малого количества маркера по всему составу взрывчатого вещества с целью возможности дальнейшей идентификации инструментальными методами.

Учитывая особенности рецептурного состава простейших двухкомпонентных взрывчатых смесей, в которых гранулы аммиачной селитры – 94-96 % покрыты тонким слоем жидкого горючего (дизельное топливо) – 4-6 %, наиболее целесообразно подобрать такую марку полиметилсилоксановой жидкости, чтобы ее свойства были близки со свойствами жидкого горючего компонента.

Дизельное топливо является хорошим растворителем для полиметилсилоксановых жидкостей, растворимость которых несколько изменяется в зависимости от вязкости. Полиметилсилоксановые жидкости с низкой вязкостью более полно растворяются в растворителе, чем сорта с высокой вязкостью [75]. Для приготовления исходных маркирующих составов использовалось дизельное топливо марки Л и полиметилсилоксановые жидкости марок ПМС-10 и PMX-200 SILICONE FLUID. Так как для изготовления маркирующей композиции были взяты полиметилсилоксановые жидкости ПМС-10 и PMX-200, имеющие различную вязкость, в рамках данной работы, было выполнено экспериментальное определение физических свойств полиметилсилоксановых жидкостей данных марок.

3.1.1 Экспериментальное определение кинематической вязкости полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и PMX-200

Для определения кинематической вязкости (сопротивления жидкости течению под действием гравитации) полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и PMX-200 была использована настольная автоматическая система измерения кинематической вязкости AKV-202 с двумя вискозиметрами в одной бане (рисунок 4), действие которой основано на определении времени истечения через капилляр определенного объема жидкости и измерительного резервуара.

Результаты экспериментов, приведенные в таблице 6 показали, что кинематическая вязкость при 20 °С составляет: ПМС-10 – 10,1 мм^2/с (сСт) и РМХ-200 – 200 мм^2/с (сСт) и незначительно меняется при повышении температуры до 50°С , что подтверждает обладание полиметилсилоксановыми жидкостями малым температурным коэффициентом вязкости, это приводит к незначительному изменению их эластических свойств в зависимости от температуры.

Таблица 6 – Определение кинематической вязкости от изменения температуры полиметилсилоксановых жидкостей

Полиметилсилоксановые жидкости	ПМС-10	РМХ-200
Кинематическая вязкость мм^2/с (сСт) при 20 ^{0}С	10,1	200
Кинематическая вязкость мм^2/с (сСт) при 50 ^{0}С	11,8	210

Эти свойства полиметилсилоксановых жидкостей связаны с тенденцией их молекул к свертыванию в спирали вследствие сравнительно большого размера атома кремния, в результате чего облегчается свобода вращения цепей и замещающих групп. Отсутствие этой способности у углеводородов объясняется малым размером атома углерода в сравнении с размером атома кремния [76].

Весьма важной особенностью молекул полиметилсилоксанов является их способность в монослоях свертываться в спирали и вновь обратимо развертываться. На основе этого явления может быть объяснен низкий температурный коэффициент вязкости полиорганосилоксанов, который обусловлен противоположным действием двух факторов:

– уменьшением вязкости с увеличением температуры вследствие увеличения промежутков между молекулами;

– увеличением вязкости с повышением температуры вследствие удлинения спиралевидной молекулы полиметилсилоксанов.

Первый эффект наблюдается во всех жидкостях, в то время как второй проявляется только в длинных цепевидных молекулах, свободных от стерических препятствий к свертыванию.

Метилзамещенные полисилоксаны в сравнении со всеми другими замещенными обладают наибольшей способностью к свертыванию [77].

Так же важным обстоятельством является то, что полиметилсилоксановая жидкость РМХ-200 имеет более вязкую консистенцию чем ПМС-10 и соответственно гораздо меньшую летучесть что, несомненно, может являться преимуществом при использовании в промышленных взрывчатых составах,

особенно когда в процессе дефлаграции активно происходит испарение дизельного топлива.

3.1.2 Экспериментальное определение температуры застывания полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200

Для определения температуры застывания полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200, предварительно пробы наливали в пробирки, куда далее помещали термометры ТЛС-2.

Далее заготовки были помещены в низкотемпературную камеру Vestfrost Solution VT75 (рисунок 5) с выставленной температурой 20 °С, которая понижалась в автоматическом режиме до минус 65 °С в течение двух часов. В процессе понижения температуры каждые 10 минут вели наблюдение за состоянием текучести образцов ПМС-10 и РМХ-200.

Через два часа сорок минут образец РМХ-200 при достижении температуры минус 55 °С принял желеобразное состояние и потерял текучесть, а еще через двадцать восемь минут при достижении температуры минус 60 °С желеобразное состояние с потерей текучести принял образец ПМС-10 как изображено на рисунке 17.



а б

а – образец РМХ-200 при достижении температуры минус 55 °С; б – образец ПМС-10 при достижении температуры минус 60 °С.

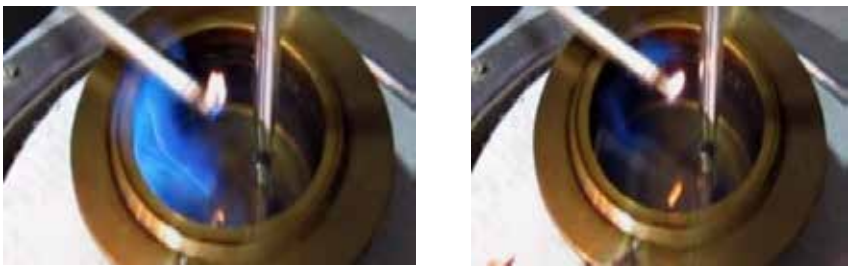
Рисунок 17 – Образцы полиметилсилоксановых жидкостей РМХ-200 и ПМС-10 после выдержки в низкотемпературной камере

3.1.3 Экспериментальное определение температуры вспышки полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 в открытом тигле

Температура вспышки – температура, при которой нагреваемые в стандартных условиях полиметилсилоксановые жидкости выделяют такое количество паров, которое на открытом воздухе способно образовывать легковоспламеняющуюся смесь.

Температуру вспышки полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 определяли на приборе SYD-3536-1 (рисунок 7) в открытом тигле.

За температуру вспышки принимали температуру, при которой на поверхности полиметилсилоксановых жидкостей появлялось первое синее пламя, как показано на рисунке 18.



а б

а – ПМС-10; б – РМХ-200

Рисунок 18 – Образование на поверхности полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 первого синего пламени

На поверхности полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10 уже при температуре 164 °С образовалось хорошо заметное первое ярко-синее пламя, в то время как на поверхности полиметилсилоксановой жидкости РМХ-200 только при температуре 316 °С заметно появление первого слабого синего пламени. Из результатов экспериментов видно, что температура вспышки полиметилсилоксановых жидкостей повышается с увеличением молекулярной массы, вязкости и плотности.

По полученным данным по температуре вспышки полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 можно судить, что температура вспышки этих жидкостей как минимум в 4 раза выше, чем у жидкого горючего компонента взрывчатого вещества типа «ANFO», что характеризует стабильность взрывоопасных свойства полиметилсилоксановых жидкостей, т.е. исключает возможность образования взрывчатых смесей их паров с воздухом при эксплуатации в условиях с повышенным температурным диапазоном.

3.1.4 Экспериментальное определение летучести полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200

Летучесть характеризовали как способность определенного объема жидкости испаряться за единицу времени при заданной температуре. Летучесть вещества пропорциональна давлению насыщенного пара или обратно пропорциональна точке кипения жидкости. Установлено, что с повышением температуры увеличивается давление насыщенного пара вещества, вследствие чего возрастает и его летучесть [78].

На рисунке 19 представлен график зависимости давления пара полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 от температуры. На графике видно, что давление насыщенного пара очень быстро увеличивается с ростом температуры.

Главная причина увеличения давления насыщенного пара с ростом температуры – увеличение массы пара.

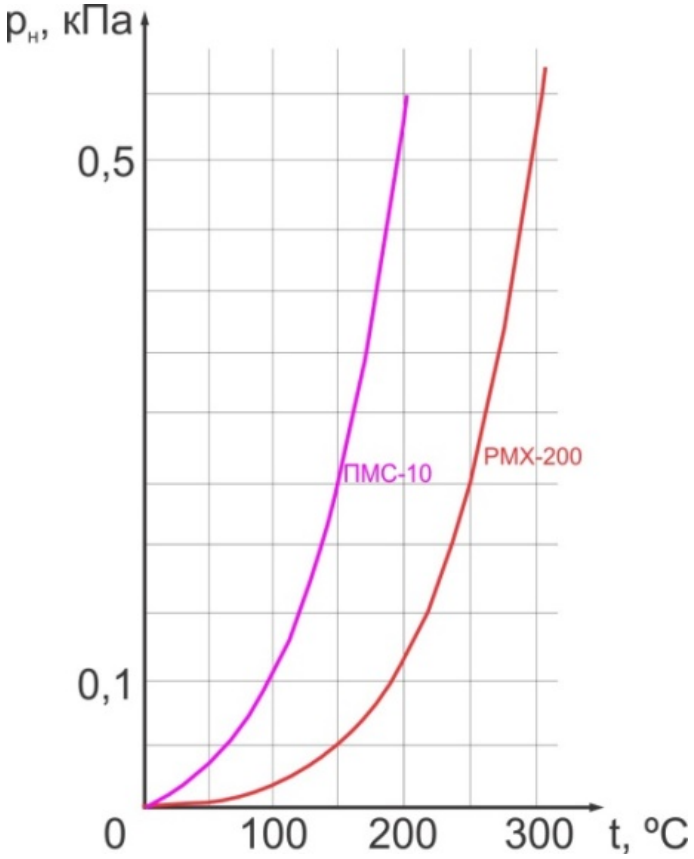


Рисунок 19 – График зависимости давления пара полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 от температуры

Полученные данные (рисунок 19), так же подтверждают результаты исследования летучести полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200, выполненные методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе AND MX-50. Полученные данные представлены в графическом виде на рисунке 20.

Из ТГА диаграммы видно, что полиметилсилоксановая жидкость ПМС-10 при достижении температуры 150 °С теряет 4,8 % от изначальной своей массы (при 20 °С), а полиметилсилоксановая жидкость РМХ-200 – только 0,9 % от изначальной своей массы при аналогичных условиях. При достижении температуры кипения 178 °С полиметилсилоксановая жидкость ПМС-10 теряет уже более 6 % от изначальной своей массы, а при достижении 200 °С происходит бурное кипение, что показано на рисунке 21, и потери массы доходят до 7,2 %.

Далее повышение температуры принимает не безопасный характер, так как температурный диапазон превышает температуру вспышки полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10.

При достижении температуры кипения 300 °С полиметилсилоксановая жидкость РМХ-200 теряет лишь 4,75 % от изначальной своей массы.

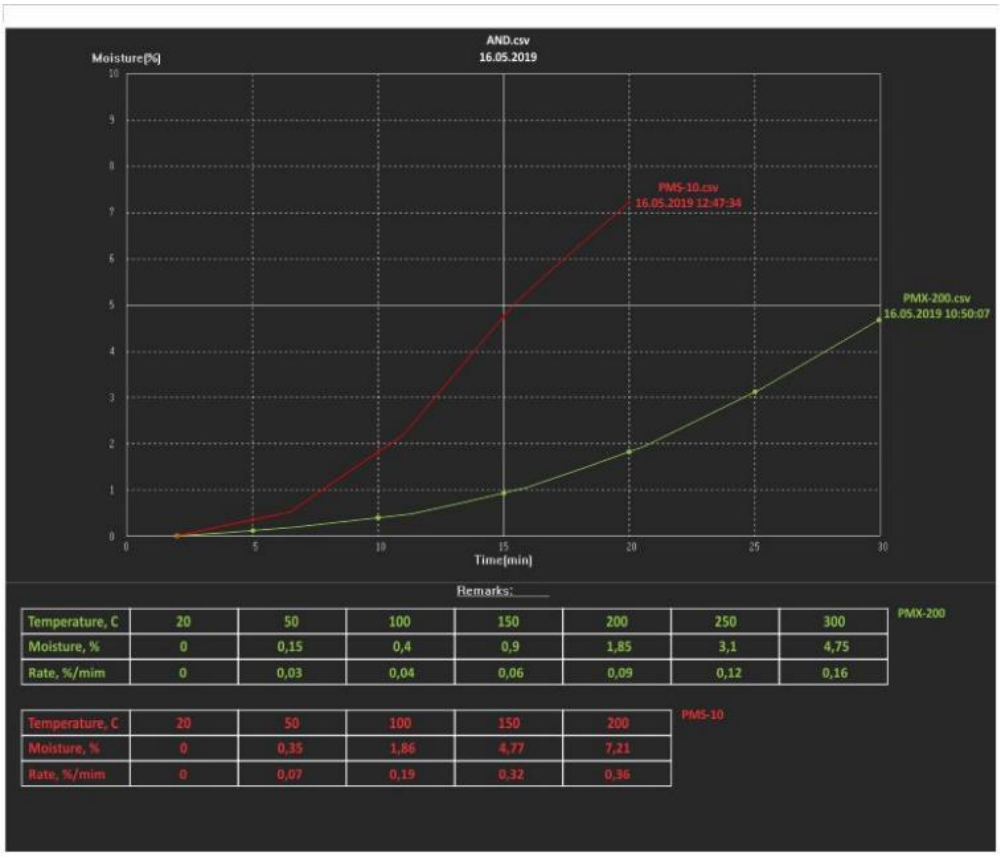


Рисунок 20 – Данные ТГА анализа полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200

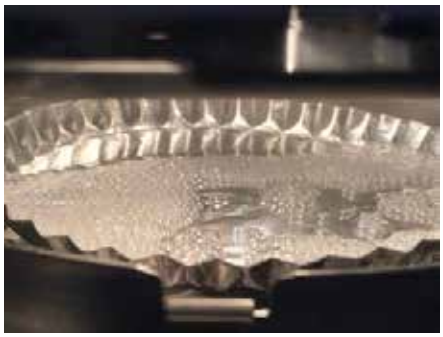


Рисунок 21 – Изображение полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10 в результате проведения ТГА анализа при достижении температуры 200 °С

Сопоставляя полученные данные сделан вывод, что полиметилсилоксановая жидкость РМХ-200 обладает более высокой энергией полярных связей –Si-O– (≈450 кДж/моль) [79] и соответственно значительно меньшей летучестью чем ПМС-10, а значит будет сохранять химическую стабильность и исключать потери при взаимодействии с компонентами взрывчатых веществ, такими как эмульсионная матрица, имеющая температуру на выходе более 80 °С.

3.2 Разработка маркирующей композиции на основе полиметилсилоксановой жидкости РМХ-200

Результаты всех проведенных экспериментов по определению физико-химических параметров полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 сведены в таблицу 7.

Таблица 7 – Результаты проведенных экспериментов по определению физико-химических параметров полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200

Наименование определяемых показателей	Показатели согласно [80]		Экспериментальные данные	
	Дизельное топливо марок:		Полиметилсилоксановые жидкости	
	Л	З	ПМС-10	РМХ-200
Кинематическая вязкость при 20 градусах, $мм^2/с$	3,0-6,0	1,8-5,0	10,1	200
Температура застывания, °С, не выше	минус 10	минус 45	минус 60	минус 55
Температура вспышки, °С, не ниже:	40 (в закрытом тигле)	35 (в закрытом тигле)	164 (в открытом тигле)	316 (в открытом тигле)
Плотность при 20 °С, $кг/м^3$, не более	860	840	935	968
Летучесть, % потери массы через 24 ч при 150 °С	100	100	10	0,5
Растворимость: в дизельном топливе	–	–	растворяется без осадка	растворяется без осадка
Растворимость: в насыщенном растворе аммиачной селитры	–	–	не растворяется	не растворяется

Из таблицы 7 видно, что физические свойства полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 (температура застывания, температура вспышки, летучесть и др.) зависят от их кинематической вязкости. Если у ПМС-10 потеря массы при 150 ^{0}С составляет 10%, то у РМХ-200 при той же температуре потеря массы меняется незначительно, всего на 0,5%, следовательно, с увеличением кинематической вязкости полиметилсилоксановых жидкостей, понижается летучесть и возрастает термостойкость исследуемых жидкостей.

В свою очередь летучесть незначительно влияет на температуру вспышки в открытом тигле, поскольку у ПМС-10 она составляет 164 ^{0}С, а у РМХ-200 она

равна 316 ^{0}C. Высокая термостойкость полиметилсилоксановых жидкостей с увеличением кинематической вязкости объясняется, прежде всего, высокой энергией связи Si-O.

Установлено, что при повышениях температуры до 175 °С с полиметилсилоксановыми жидкостями видимых преобразований не происходит. После того, как температура повышается до 200 °С начинает протекать окислительная реакция с выделением формальдегида и муравьиной кислоты. Так же при протекании реакции повышается вязкость полиметилсилоксановых жидкостей, что связано с конденсацией молекул силоксанов, от которых под действием кислорода отщепляются метильные радикалы.

При выборе нужного типа метилсиликоновой жидкости для использования в средах с экстремально высокими температурами и давлением, необходимо руководствоваться обычными правилами о зависимости между структурой вещества, физическими константами и другими их свойствами.

Исходя из данных результатов, в качестве маркирующей добавки в составе взрывчатых веществ наиболее применима полиметилсилоксановая жидкость РМХ-200 с линейными цепями, термостабильность которой обуславливается природой химических связей основной молекулярной цепи полимера. Благодаря своим свойствам полиметилсилоксановая жидкость РМХ-200 способна выдерживать более высокотемпературное воздействие чем полиметилсилоксановая жидкость ПМС-10 и соответственно будет в меньшей степени дезинтегрировать и взаимодействовать с продуктами взрыва.

Так же по результатам растворимости полиметилсилоксановых жидкостей в нефтепродуктах и водных растворах установлено, что маркирующую композицию на базе полиметилсилоксановой жидкости РМХ-200 возможно вводить в составы смесевых аммиачно-селитренных взрывчатых веществ только через жидкий горючий компонент – нефтепродукт.

Дальнейшие исследования были направлены на создание концентрированных маркирующих растворов, позволяющих осуществлять введение маркирующей добавки определенной концентрации в составы аммиачно-селитренных взрывчатых веществ без нарушения технологического процесса их изготовления и проводить различными методами анализа последующую идентификацию как готовых маркированных взрывчатых веществ, так и фрагментов (следов), оставшихся после взрыва маркированных взрывчатых веществ.

Продукт синтеза полиорганосилоксанов, чем является полиметилсилоксановая жидкость РМХ-200, представляет собой смесь полимеров с различной длиной молекулярной цепи. При этом, какой-то определенный изомер находится в данной смеси в преобладающем количестве. Типичная хроматограмма, выполненная на исследовательском жидкостном хроматографе, «не очищенной» полиметилсилоксановой жидкости РМХ-200 представлена на рисунке 22, где наглядно показано, что исследуемый продукт, состоит из множества полиметилсилоксанов с разной молекулярной массой.

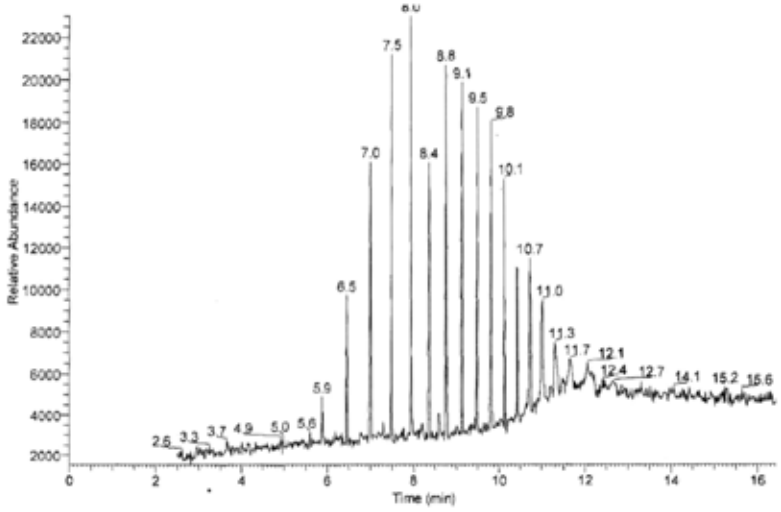


Рисунок 22 – Жидкостная хроматограмма «не очищенной» полиметилсилоксановой жидкости PMX-200

Методом препаративной жидкостной хроматографии возможно разделение полиметилсилоксановой жидкости PMX-200 на индивидуальные составляющие вещества, по разделению на индивидуальные пики по молекулярной массе можно задать определенный код маркировки неизвестному веществу. В частности, на рисунке 23 представлена хроматограмма очищенного продукта, который соответствует одному пику, т.е. одному коду маркировки.

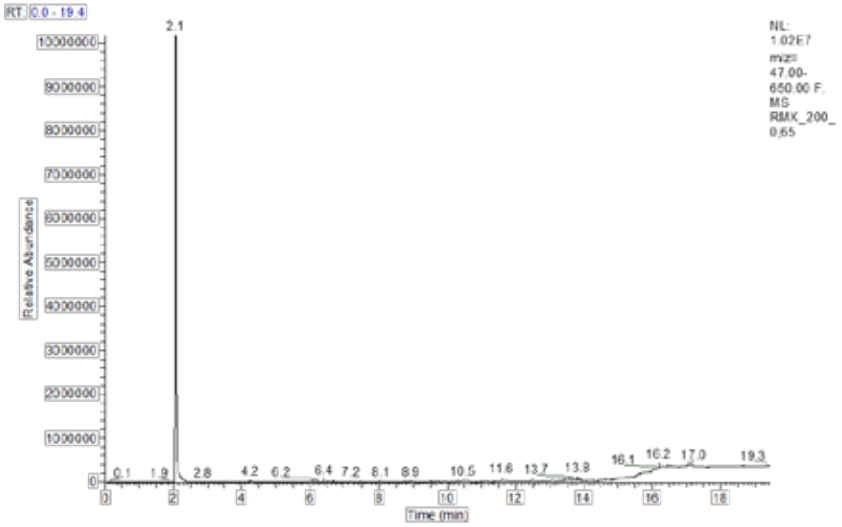


Рисунок 23 – Жидкостная хроматограмма полиметилсилоксана молекулярной массой 100, полученного методом препаративной жидкостной хроматографии при помощи газо-жидкостного хроматографа Finnigan Trace GC из полиметилсилоксановой жидкости PMX-200

Таким образом предоставляется возможность формирования методом препаративной жидкостной хроматографии из полиметилсилоксановой

жидкости РМХ-200 путем разделения получить химический код в двоичной системе исчисления [81].

Например, если необходимо закодировать параметры взрывчатого вещества таким образом, чтобы первая цифра означала марку взрывчатого вещества – 2, вторая и третья цифры – год и месяц изготовления – 12, 19, четвертая цифра номер партии – 10, то итоговый десятичный код формируется в число 2_12_19_10, который в двоичной системе счисления принимает вид химического кода: 0010_1100_10011_1010.

Если рассматривать хроматограмму замаркированного таким образом взрывчатого вещества, то в химическом двоичном коде единица будет фигурировать как фактор присутствия полиметилсилоксановой жидкости РМХ-200 в определенном времени выхода, ноль – её отсутствие. Отсюда можно сделать предположение, что если пиковые значения присущие РМХ-200 будут идентичны полиорганосилоксанам, родственным по своей структуре, но различным по длине молекулы полимера, следовательно время выхода пиковых значений РМХ-200 является строгой функцией от длины ее молекулы.

Именно эти индивидуальные составляющие вещества являются – цифровым кодом для набора информации, необходимой для идентификации смесевых взрывчатых веществ на основе аммиачной селитры (ее растворов) и жидкого нефтепродукта [82].

Учитывая вышеизложенные результаты проведенных исследований, с целью проверки возможности последующей идентификации маркирующей композиции на базе полиметилсилоксановой жидкости РМХ-200 методами хроматографического анализа, был изготовлен маркер для промышленных взрывчатых веществ «SIM» [83].

Маркер «SIM», внешний вид которого показан на рисунке 24, изготавливаемый (программируемый информационным кодом) методом препаративной хроматографии, представляет собой смесь полимеров линейной структуры.



Рисунок 24 – Скрытый идентификационный маркер «SIM»

Маркер «SIM» является информативным, в котором содержатся кодовые обозначения, согласно требованиям [84].

По физико-химическим показателям маркер «SIM» соответствует показателям, указанным в таблице 8.

Таблица 8 – Физико-химические показатели маркера «SIM», изготовленного на базе полиметилсилоксановой жидкости PMX-200

Наименование показателя	Нормативное значение
Внешний вид	бесцветная прозрачная жидкость
Содержание механических примесей	отсутствуют
Кинематическая вязкость при плюс 20 °С, сСт	от 200 и выше
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	300
Температура застывания, °С, не выше	минус 55
Реакция среды (pH водной вытяжки)	6,2-7,0
Массовая доля кремния, %	37,0-38,5
Массовая доля воды, %, не более	0,004
Вводимое количество, необходимое для корректной идентификации, мл/тонну взрывчатого вещества	от 10 до 100

Как видно, из таблицы 8, кинематическая вязкость может меняться от 100 до 1000, такой широкий спектр варьирования вязкости может объясняться зависимостью не только от температуры, но и способностью селективного разделения по молекулярной массе методом препаративной жидкостной хроматографии полиметилсилоксановой жидкости PMX-200 на индивидуальные составляющие вещества. Срок хранения маркера «SIM» – пять лет со дня изготовления.

3.2.1Маркировка полиметилсилоксановой жидкостью PMX-200 взрывчатого вещества «ANFO» с нулевым кислородным балансом в производственных условиях

Первоначально было решено провести мечение маркирующей композицией на основе полиметилсилоксановой жидкости PMX-200 взрывчатого вещества типа «ANFO», представляющего собой стехиометрическую смесь гранулированной аммиачной селитры, выполняющей роль окислителя, жидкого нефтепродукта (дизельного топлива), обладающего хорошей способностью к окислению и имеющего отрицательный кислородный баланс.

Рецептурный состав смесевых взрывчатых веществ подбирается таким образом, чтобы количество кислорода окислителя обеспечивало полное окисление горючих компонентов [85]. В этом случае кислородный баланс взрывчатого вещества будет равен нулю.

В данном случае был произведен расчет рецептурного состава взрывчатого вещества типа «ANFO», изображение которого показано на рисунке 25 с нулевым кислородным балансом, чтобы при его взрывчатом превращении

исключить дополнительное возможное взаимодействие маркирующей композиции с ядовитыми газообразными продуктами взрыва CO, NO и NO_2.

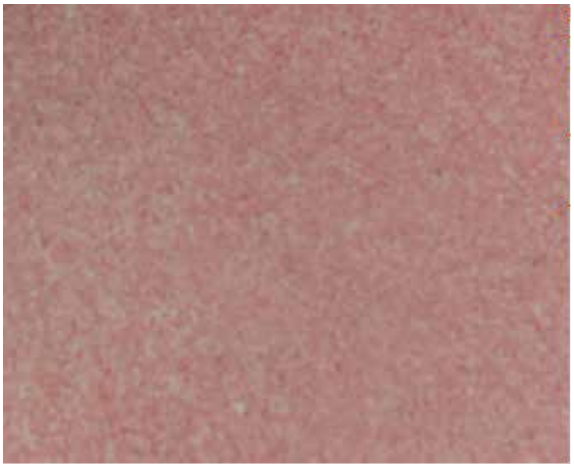


Рисунок 25– Внешний вид взрывчатого вещества типа «ANFO»

Как известно из многочисленных источников кислородный баланс аммиачной селитры равен 20%, кислородный баланс дизельного топлива марки Л по ГОСТ 305 с формулой $C_{10}H_{22}$ и молекулярной массой 142.3 г/моль определили по уравнению [86]:

$$K_б = \frac{d-(2a+\frac{b}{2})*16}{M_{вв}} * 100, \qquad (1)$$

где: a – число атомов углерода в молекуле вещества; b – число атомов водорода; d – число атомов кислорода; $M_{ВВ}$ – молекулярная масса вещества; 16 – атомная масса кислорода.

Следовательно, кислородный баланс дизельного топлива будет равен:

$$K_б = \frac{-528}{142{,}3} * 100 = -371\%$$

Далее определяли количество весовых частей аммиачной селитры для окисления одной части дизельного топлива:

$$n = \frac{(K_б ДТ)}{(K_б АС)} = \frac{371}{20} = 18{,}5$$

Содержание дизельного топлива во взрывчатом веществе рассчитали по формуле:

$$x = \frac{100}{1 + n} = \frac{100}{1 + 18{,}5} = 5{,}1\ \%$$

Соответственно, процентная доля аммиачной селитры в составе взрывчатого вещества будет равна:

$$100 - x = 100 - 5{,}1 = 94{,}9\ \%$$

Следовательно, формула взрывчатого вещества типа «ANFO» с нулевым кислородным балансом будет иметь вид:

$$94{,}1\%NH_4NO_3 + 5{,}1\%\ C_{10}H_{22}$$

Сопоставительный анализ работоспособности взрывчатых веществ типа «ANFO», применяемых в горнодобывающей промышленности позволил определить и классифицировать их среднестатистические взрывчатые и физико-химические показатели с соответствующим соотношением исходных компонентов [87], данные показатели приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Взрывчатые и физико-химические показатели взрывчатых веществ типа «ANFO» (94,1%АС + 5,1% ДТ)

Наименование показателя	Нормативное значение
Расчетные	
Кислородный баланс, %	0
Объем газов, л/кг	966
Температура взрыва, К	3048
Энергия (теплота) взрыва, кДж/кг	3800
Экспериментальные	
Полнота детонации: – в толстостенной стальной трубе при плотности заряжания 1,3 г/см^3 от промежуточного детонатора (патрон аммонита № 6ЖВ по ГОСТ 21984 массой 200 г) − в бумажной оболочке диаметром 100-120 мм от промежуточного детонатора (шашка типа Т-400Г)	полная
Массовая доля влаги, %, не более	1,0
Насыпная плотность, кг/м^3	750-900
Скорость детонации в мягкой оболочке д-м 150 мм, м/с	3000-4000
Водоустойчивость	не водоустойчив
Чувствительность к удару, Дж	более 98
Чувствительность к трению при ударном сдвиге, Н	более 352,8

Выявлены технические характеристики эксплуатационной активности, в частности, гарантийный срок хранения взрывчатых веществ типа «ANFO» составляет:

– при упаковке в мешки – 6 месяцев с даты изготовления;

– в контейнерах или емкостях машин – 10 суток с даты изготовления.

Известно [88], что по безопасности использования взрывчатые вещества типа «ANFO» относятся к классу 1, подклассу 1.5 группе совместимости D, классификационный шифр 1.5 D. Код экстренных мер при аварийных ситуациях – 24Э, код средств пожаротушения – 1. Номер по списку ООН – 0331.

Опытная партия взрывчатого вещества типа «ANFO» с рецептурным составом 94,1% аммиачной селитры + 5,1% дизельного топлива марки Л была изготовлена на промышленной установке в производственном цехе АО «Орика-Казахстан» – казахстанской компании, изготавливающей широкий ассортимент промышленных взрывчатых веществ и изделий на их основе.

В процессе проведения эксперимента, маркирующая композиция на основе полиметилсилоксановой жидкости РМХ-200 предварительно была в количестве 10 мл растворена в 1 л дизельного топлива, в соответствии с рисунком 26.

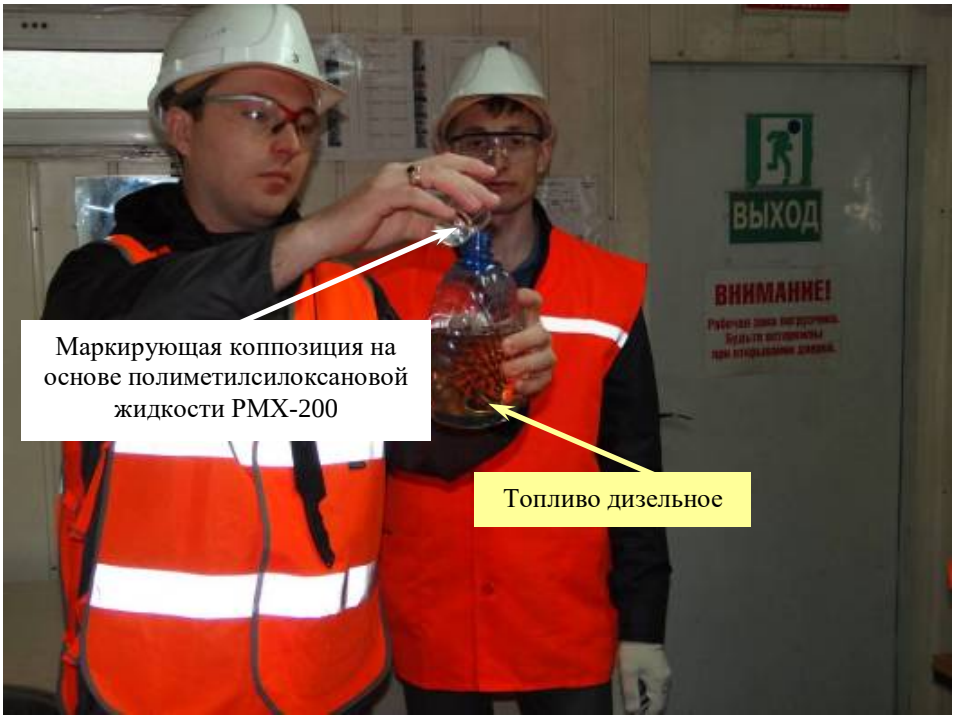


Рисунок 26 – Растворение маркирующей композиции на основе полиметилсилоксановой жидкости РМХ-200 в дизельном топливе

Количество маркера, рассчитывалась на 120 кг взрывчатого вещества «ANFO». В результате было получено достаточное количество маркирующей композиции, необходимой для капельного равномерного введения в состав опытной партии взрывчатого вещества типа «ANFO» равной 120 кг.

Далее в процессе приготовления «ANFO» на технологической установке АО «Орика-Казахстан», не нарушая технологический процесс, в состав взрывчатого вещества методом капельного распыления, как показано на рисунке 27, была введена маркирующая композиция.



Рисунок 27 – Введение маркирующей композиции в состав взрывчатого вещества типа «ANFO»

При распылении учитывалась равномерная подача маркирующей композиции на всю поверхность взрывчатого вещества.

В результате на выходе было получено замаркированное взрывчатое вещество «ANFO» путем добавки в него маркирующей композиции на основе полиметилсилоксановой жидкости PMX-200, предварительно разбавленной в дизельном топливе. Общий вид полученного взрывчатого вещества «ANFO», упакованного в мешкотару, показан на рисунке 28.



Рисунок 28 – Вещество взрывчатое «ANFO» замаркированное маркером «SIM»

При маркировке (меченье) были взяты пробы дизельного топлива и самой продукции – «ANFO» для дальнейших исследований, изображение пробы приведены на рисунке 29: образец 1 – дизельное топливо с веденным в его состав маркером «SIM», образец 2 – гранулированная аммиачная селитра замаркированная маркером «SIM» и образец 4 – «ANFO» с веденным в его состав маркером «SIM».





1 2 3

1 – Образец 1 – дизельное топливо с веденным в его состав маркером «SIM»; 2 – Образец 2 – гранулированная аммиачная селитра замаркированная маркером «SIM»; 3 – Образец 4 – «ANFO» с веденным в его состав маркером «SIM».

Рисунок 29 – Пробы, отобранные в ходе проведения испытаний для проведения дальнейших исследований

Из общего количества опытной партии замаркированного взрывчатого вещества «ANFO», масса которой составляла 120 кг, была отобрана усредненная проба в количестве 10 кг. Из отобранной пробы были сформированы два заряда из плотного картона. Диаметр каждого заряда составлял 160 мм, а вес 5 кг.

Далее экспериментально определили растворимость полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 в жидких компонентах взрывчатых веществ. Полученные результаты приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты растворимости полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 в жидких компонентах взрывчатых веществ

Жидкие компоненты взрывчатых веществ	Экспериментальные данные	
	Полиметилсилоксановые жидкости	
	ПМС-10	РМХ-200
амилацетат, бензол, циклогексан, дизельное топливо, этиловый эфир, 2-этилгексанол, бензин, гексиловый эфир, изооктан, керосин, метилэтилкетон, хлористый метилен, метиловый эфир,	Полностью растворим	Полностью растворим
минеральное герметизирующее масло, перхлорэтилен, толуол, трихлороэтилен, скипидар, ксилол	Полностью растворим	Частично растворим

Продолжение таблицы 10

Жидкие компоненты взрывчатых веществ	Экспериментальные данные	
	Полиметилсилоксановые жидкости	
	ПМС-10	РМХ-200
минеральное герметизирующее масло, перхлорэтилен, толуол, трихлороэтилен, скипидар, ксилол	Полностью растворим	Частично растворим
ацетон, бутанол, диоксан, этанол, гептадеканол и изопропанол	Частично растворим	Частично растворим
циклогексанол, диметилфталат, додеканол, этиленгликол, метанол, парафиновое масло, пропиленгликоль, вода.	Не растворим	Не растворим

Как показывают данные (таблица 10), наибольшую ценность полиметилсилоксановые жидкости представляют тем, что свободно растворяются в дизельном топливе, которое в настоящее время является основным горючим компонентом в 90% взрывчатых составах, применяемых в горнодобывающей промышленности для разрушения горных пород взрывным способом.

При проведении эксперимента полиметилсилоксановые жидкости ПМС-10 и РМХ-200 поочередно вводили в состав дизельного топлива, при 25 ^{0}С, в соотношении 1 весовая часть ПМС-10 и РМХ-200 на 1000 весовых частей дизельного топлива.

Так же, в целях определения возможности растворения полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 в насыщенном водном растворе аммиачной селитры (1:2,7) – основного компонента эмульсионных промышленных взрывчатых составов, при аналогичных условиях, жидкости ПМС-10 и РМХ-200 вводили в указанный раствор.

Визуально можно было наблюдать, что в дизельном топливе полиметилсилоксановые жидкости ПМС-10 и РМХ-200 не образуют сгустков и осадка, распределение полиметилсилоксановых жидкостей происходило равномерно, при том, что в концентрированном водном растворе аммиачной селитры полиметилсилоксановые жидкости ПМС-10 и РМХ-200 не растворялись в виду своего меньшего молекулярного веса и при перемешивании диспергировались в виде мелких шарообразных капель.

Данные результаты имеют важное значение, т.к. указывают через какой из компонентов вводить маркер в состав смесевых взрывчатых веществ и в каком количестве.

3.2.2 Проведение полигонных испытаний взрывчатого вещества «ANFO» с введенной в его состав маркирующей композиции на основе полиметилсилоксановой жидкости PMX-200

Полигонные испытания взрывчатого вещества «ANFO» с введенной в его состав маркирующей композиции на основе полиметилсилоксановой жидкости PMX-200 были проведены с целью идентификации остатков замаркированного взрывчатого вещества.

После проведения взрывных работ на полигоне провели отбор образцов грунта с места взрыва для дальнейшего определения в нем наличия маркирующей композиции. При проведении полигонных испытаний взрывчатого вещества «ANFO», с введенной в его состав маркирующей композицией на основе PMX-200, присутствовали представители компаний–недропользователей, профильные эксперты и представители изготовителя взрывчатого вещества «ANFO» – АО «Орика-Казахстан», что показано на рисунке 30. Результаты полигонных испытаний взрывчатого вещества «ANFO», с введенной в его состав маркирующей композицией на основе полиметилсилоксановой жидкости PMX-200, отражены в комиссионном акте, представленном в приложении А.



а б

а – члены комиссии на испытательной площадке полигона АО «Орика-Казахстан»; б – опытный заряд взрывчатого вещества «ANFO».

Рисунок 30 – Полигонные испытания взрывчатого вещества «ANFO» с введенной в его состав маркирующей композиции на основе полиметилсилоксановой жидкости PMX-200

Технические характеристики, определенные в результате проведения испытаний взрывчатого вещества «ANFO», замаркированного маркирующей композицией на основе полиметилсилоксановой жидкости PMX-200, представлены в таблице 11.

Таблица 11 – результаты проведенных испытаний взрывчатого вещества типа «ANFO», замаркированного маркирующей композицией на основе полиметилсилоксановой жидкости PMX-200

Наименование показателя	Характеристики ВВ до маркировки	Характеристики ВВ после маркировки
Внешний вид	Омасленные гранулы	Омасленные гранулы
Плотность, кг/м^3	700-900	900
Полнота детонации	полная	полная

На рисунке 31 показаны образцы грунта, отобранные с места взрыва опытного заряда взрывчатого вещества «ANFO».



Рисунок 31 – Опытные взрывы зарядов «ANFO», замаркированного маркирующей композицией на основе полиметилсилоксановой жидкости PMX-200 (после взрыва)

Исходя из результатов проведенных исследований (таблица 11) можно сделать заключение, что в процессе введения маркирующей композиции на основе полиметилсилоксановой жидкости PMX-200 в состав взрывчатого вещества «ANFO», технологический процесс изготовления «ANFO не был нарушен и не возникало каких–либо дополнительных угроз жизни и здоровью работников цеха АО «Орика-Казахстан».

Таким образом, как показывают визуальные наблюдения после полигонных испытании и эксплуатационные характеристики на полноту детонации взрывчатые свойства «ANFO» после введения маркирующей композицией на основе полиметилсилоксановой жидкости PMX-200 соответствуют требованием [89], а также «ANFO» по всем установленным в процессе проведения испытаний показателям соответствует требованиям промышленной безопасности Республики Казахстан.

3.2.3 Идентификация маркирующей композиции на основе полиметилсилоксановой жидкости PMX-200 (основа скрытых идентификационных маркеров для промышленных взрывчатых веществ серии «SIM») методами хроматографического анализа и масс-спектроскопии

Для идентификации маркирующей композиции были отобраны исходные образцы грунта (образец №3) с места установки заряда «ANFO» с маркером PMX-200 перед взрывом, так же пробы грунта после взрыва заряда «ANFO» с маркером PMX-200 – образец №3-А (эпицентр взрыва) и образец №3-Б (расстояние 5 м от эпицентра взрыва).

Далее все отобранные образцы были отправлены на хроматографические исследования.

3.2.3.1 Хромато-масс-спектрометрические исследования маркера «PMX-200» в чистом виде, в составе «ANFO», его компонентах и пробах грунта с мест взрыва

Дальнейшие исследования были связаны с определением технической возможности выявления характерных следов маркирующей композиции на основе PMX-200 в составе промышленного взрывчатого вещества «ANFO» и в пробах грунта с мест взрыва.

Хромато-масс-спектрометрические исследования жидкостей полидиметилсилоксановых производилось в режиме «полного ионного тока»: температура исследований варьировалась от 60 до 280 ^{0}C, скорость нагрева 10 градусов/мин, выдерживание при 280 ^{0}C в течение 15 минут, испаритель – splitless выставлялся на 250 ^{0}C, скорость газа-носителя 1,5 мл/мин, скорость азота 1,0 мл/мин, температура интерфейса 250 ^{0}C, температура ионизационной камеры 200 ^{0}C, объём вводимой пробы 0,7 мкл, диапазон отношения массы к заряду m/z = 38-1000.

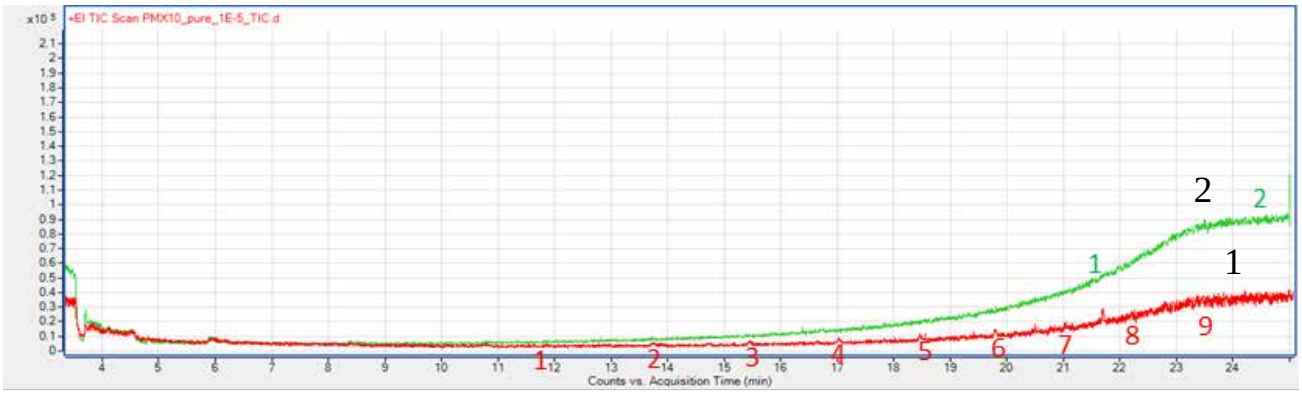
Были подготовлены следующие образцы для хроматомасспекрометрического анализа:

1) Образец №1 чистый маркер – жидкость PMX-200 – основа скрытого идентификационного маркера для промышленных взрывчатых веществ «SIM».
2) Образец №4 – скрытый идентификационный маркер в составе промышленных взрывчатых веществ «SIM».
3) Образец №3 – грунт без маркера, дата отбора пробы 25.05.2017 г. РК, г. Усть-Каменогорск.
4) Образец №3А – грунт в районе эпицентра взрыва, дата отбора пробы 25.05.2017 г. РК, г. Усть-Каменогорск.

5) Образец №3В – грунт в районе 5 метров от эпицентра взрыва, дата отбора пробы 25.05.2017 г. РК, г. Усть-Каменогорск.

Ассортимент жидкостей, применяемых в газо-жидкостной хроматографии, в настоящее время очень широк. В качестве неподвижной фазы использовали вазелиновое масло. На первом этапе хроматографических исследовании определяли чувствительность выбранного метода (газо-жидкостная хроматография), для чего 0,04 мл жидкости РМХ-200 размешали в 100 мл вазелинового масла (концентрация РМХ-200 0,0399 %об.). Дополнительно исследовали аналогичную концентрированную смесь с жидкостью ПМС-10.

Полученные результаты газо-жидкостной хроматографии исследуемых «чистых» жидкостей, представлены на рисунке 32. На хроматограмме можно было наблюдать пиковые значения характерные исследуемым жидкостям РМХ-200 и ПМС-10.

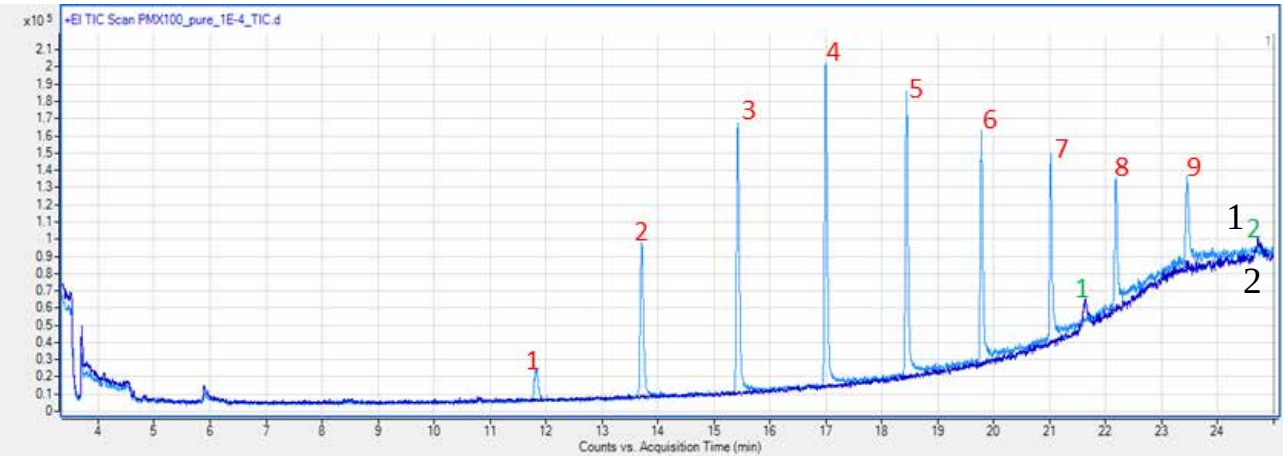


1 – ПМС-10; 2 – РМХ-200.

Рисунок 32 – ГЖ–Хроматограммы растворов чистых ПМС-10 и РМХ-200 в н–гексане, в концентрации 0,01 мкл/мл

Однако, как показывают результаты ГЖХ (рисунок 32), применение в качестве неподвижной фазы индивидуальных продуктов в виде вазелинового масла не всегда приводит к достижению эффективного разделения. На хроматограммах чистых ПМС-10 и РМХ-200 в н-гексане при концентрации 0,01 мкл/мл не было достигнуто полного разделения всех изомерных форм углеводородов C_3 и C_4. Для полного разделения названных углеводородов необходимо было изменить полярность неподвижной фазы, для этого в вазелиновое масло был добавлен растворитель в виде диметилформамида при соотношении 1:9. Предварительные хроматограммы не дали четкого разделения по пикам, в связи с этим время задержки на растворитель было увеличено до 3,2 мин. Как видно из рисунка 33, после 23 минут пиков не наблюдается, но повышается базовая линия – время выдержки при 280 градусах было сокращено до 3 минут.

Далее концентрации исследуемых полиметилсилоксановых жидкостей были увеличены в 10 раз, результаты ГЖХ можно наблюдать на рисунке 33.



1 – ПМС-10; 2 – РМХ-200.

Рисунок 33 – ГЖ–Хроматограммы растворов ПМС-10 и РМХ–200 в н–гексане, 0,1 мкл/мл

С увеличением концентрации до 0,1 мкл/мл наблюдается значительное повышение величины 9 пиков на хроматограмме ПМС-10 и двух пиков на хроматограмме РМХ-200. Как показывают результаты хроматографирования, (рисунок 33) подбор условии разделения и концентрации растворителя позволяет разделять хроматограммы по составляющим пикам.

Дополнительно были сняты МС-спектры всех 9 пиков в интервале 11,5-24,0 мин для ПМС-10 (с вычетом фона). Результаты представлены на рисунках 34 и 35.

Рисунок 34 – Пример спектра пика при 15,2 мин на хроматограмме раствора ПМС-10 в вазелиновом масле (раствор в н–гексане 1:10)

Рисунок 35 – МС-спектры 9 пиков в интервале 11,5 – 24,0 мин для ПМС-10 (с вычетом фона)

Все 9 пиков ПМС-10 и 2 пика РМХ-200 попадают в область углеводородов. Идентификация их по масс–спектрам будет представлять некоторые трудности Из-за высокого углеводородного фона: необходимо будет каждый раз иметь контрольные хроматограммы «чистых» скрытых идентификационных маркеров для промышленных взрывчатых веществ серии «SIM» на основе полиметилсилоксановых жидкостей с которыми сличать хроматограммы исследуемых образцов.

Молекулярный пик этого спектра равен m/z=355 аем – это самый правый в спектре пик с максимальной интенсивностью, т.е. это наиболее тяжелая молекула, прошедшая сквозь масс–спектрометр. В более низких областях спектра атомной единицы, в котором пик на массе 73 аем – это молекулярный ион, пик на масс 43 аем – это основной ион H_3C-C=O, который образовался при отрыве группы OH от основной молекулы в период окисления до формальдегида, пик на массе 45 – это фрагмент, образовавшийся при отрыве метильной группы H_3C от основного иона, сама эта группа образует пик на массе 147 аем, пик на массе 207 аем скорее всего принадлежит фрагменту C=O, а на массе 221 аем – это с большой вероятностью фрагмент муравьиной кислоты O=C-OH.

Крошечный пик на 191 аем не может быть принят как молекулярный пик, т.к. интенсивность его очень мала и скорее он указывает на наличие молекулы содержащей углерода. Нам необходимо при рассмотрении данного спектра выдвинуть одну или несколько гипотез, и затем пытаться подтвердить основную гипотезу. Итак, мы можем предположить, что молекула может разваливаться на фрагменты, что усложняет понимание спектра масс.

Базовый пик 221 аем – представлен с наибольшей интенсивностью, т.к. он представляет собой наиболее многочисленный образованный фрагмент молекулярного иона или потому что существует несколько возможных путей его образования или он является наиболее стабильным куском молекулы.

Интерпретация этого спектра усложнена Из-за того, что наиболее интенсивный пик (называемый базовым пиком) не находится в дальней правой части спектра, он находится по центру. По эталонным образцам, заложенным в программе масс–спектрометра, мы можем предположить группы таких

соединений как гептасилоксаны и гексадекаметил (рисунок 34), эти соединения являются производными полиметилсилоксана.

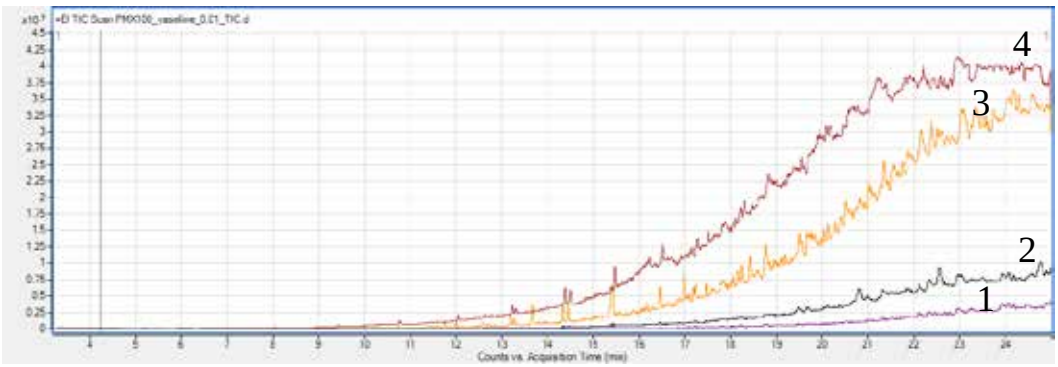
На рисунке 36 приведен спектр снятый при 5,9 мин для ПМС-10 (с вычетом фона).

Рисунок 36 – МС-спектры для пика при 5,9 мин

Так детальный анализ спектра при 5,9 минутах показывает, что основным основной базовый пик 355 аем имеет максимальную интенсивность, по основному каталогу масс–спектров мы можем предположить, что это соединение циклопентасилокссан и декаметильные группы.

Однако применение в качестве неподвижной фазы индивидуальных продуктов не всегда приводит к достижению эффективного разделения. Так, при использовании в качестве неподвижных жидкостей вазелинового масла в присутствии н–гексана различной концентрации исследование показало идентичность спектров, при повышении количества гексана спектры размывались, но картина оставалась такой же.

На рисунке 37 приведены ГЖ–Хроматограммы растворов ПМС-10 и РМХ-200 в вазелиновом масле.



1 – ПМС-10 в вазелиновом масле (раствор в н–гексане 1:100); РМХ-200 в вазелиновом масле (раствор в н–гексане 1:100); ПМС-10 в вазелиновом масле (раствор в н–гексане 1:10); РМХ-200 в вазелиновом масле (раствор в н–гексане 1:10).

Рисунок 37 – ГЖ–Хроматограммы растворов ПМС-10 и РМХ-200 в вазелиновом масле

На втором этапе хроматографического исследования представленные на исследования пробы подготавливали следующим способом:

Образец дизельного топлива с веденным в его состав маркером «SIM» по 1 мл. постепенно приливали в 50 мл. хлороформа. В ходе перемешивания получали экстракт. Остальные образцы обрабатывались аналогичным количеством хлороформа методом экстракции. Процесс экстрагирования проводили в течение пяти минут в ультразвуковой бане марки «В1510-МТ».

Все полученные экстракты, по отдельности последовательно фильтровали и упаривали на ротационном испарителе при температуре 40 ºС и остаточном давлении 20 мм. рт. ст., «до капли». Остаток в колбе испарителя омывали 3 мл. хлороформа, полученную жидкость переносили во флакон емкостью 5 мл и отсушивали на песчаной бане растворитель при температуре 50 ºС «до капли». Остаток заливали 0,2 мл. н-гексана и экстрагировали в ультразвуковой бане в течение пяти минут.

Полученные таким образом экстракты поочередно по 1 мкл. вводили в испаритель хроматографа. Расшифровки ГЖХ экстрактов представленных на исследования образцов приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты ГЖХ исследуемых образцов

Наименование образцов	Время выхода «пика»	Интенсивность «пика» при концентрации
1 РМХ-200	«21,62 мин» «24,5 мин»	710 ед. 940 ед.
3 «чистый» грунт	«21,62 мин» «24,5 мин»	0 ед. 0 ед.
3А грунт отобранный в районе эпицентра взрыва	«21,62 мин» «24,5 мин»	120 ед. 155 ед.
3Б грунт отобранный в 5 метрах от эпицентра взрыва	«21,62 мин» «24,5 мин»	60 ед. 78 ед.
4 ВВ «ANFO» в составе с маркирующей композицией на основе РМХ-200	«21,62 мин» «24,5 мин»	240 ед. 320 ед.

По итогам второго этапа хроматографического исследования были получены следующие результаты:

1) На полученных ГЖ-хроматограммах исследованных образцов можно было наблюдать пики, характерные для маркера «SIM» на основе РМХ-200. В не замаркированной пробе грунта (образец №3) характерных для скрытого

идентификационного маркера для промышленных взрывчатых веществ «SIM» на основе РМХ-200 пиков не наблюдается.

2) Полиметилсилоксановые жидкости ПМС-10 и РМХ-200 принципиально возможно использовать в качестве основы маркирующей композиции для промышленных смесевых взрывчатых веществ.

В целом полученные данные подтверждают возможность идентификации методом ГЖХ маркирующей композиции на основе полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 в образцах промышленного взрывчатого вещества «ANFO» и образцах грунта с места взрыва «ANFO».

4 РАЗРАБОТКА МАРКИРУЮЩЕЙ КОППОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ, ВВЕДЕНИЕ В СОСТАВ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И ПОСЛЕДУЮЩАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Как известно, в настоящее время разнообразие красителей составляет порядка несколько тысяч, все они обладают индивидуальными спектрофотометрическими свойствами. Охват области применения разного рода красителей ограничивается природой окрашиваемых веществ (сред) [90].

В случае с маркировкой промышленных смесевых взрывчатых веществ, как уже было ранее установлено, маркирующую композицию в их состав целесообразно вводить через жидкий горючий компонент, который равномерно обволакивает тонкодисперсной пленкой поверхность окислителя [91]. Учитывая данное обстоятельство, становится очевиден выбор жиро- и спирторастворимого типов красителей.

4.1 Экспериментальное исследование способов формирования маркирующей композиции на основе органических красителей

Известно, что в смесевых промышленных взрывчатых веществах в качестве горючего компонента используются жидкие нефтепродукты, которые могут рассматриваться в общем виде как группа нерастворимых в воде органических соединений. Учитывая особенности рецептуры смесевых взрывчатых веществ, содержание материала жидкой горючей фазы составляет меньше 1/20 от содержания материала дисперсной фазы [92].

Вследствие этого вязкость, длина цепи, молекулярная структура материала жидкой горючей фазы очень важны для образования достаточно прочной масляной пленки непрерывной фазы, способной воспрепятствовать деформации или разрыву масляной пленки при выкристаллизовывании неорганического окислителя, такого как нитрат аммония [93].

На рисунке 38 представлен двухкомпонентный взрывчатый состав из нитрата аммония, его поверхность обволакивает масляная пленка, образуемая дизельным топливом в результате механического перемешивания.



Рисунок 38 – Снимок с оптического микроскопа смесевого двухкомпонентного гранулированного взрывчатого вещества 95% - АС / 5% - НП

Принимая во внимание вышеописанные свойства материала жидкой горючей фазы и особенности ее распределения в составе смесевых взрывчатых веществ, можно сделать вывод о целесообразности введение маркирующей добавки именно в состав жидкой горючей фазы.

Как известно, процесс диспергирования пигментов заключается в дезагрегации, смачивании частиц красителя и равномерном их распределении в пленкообразователе – растворителе [94].

Поскольку в нашем случае пленкообразователь должен быть представлен в органической жидкой горючей фазе в виде раствора красителя в органическом растворителе, то процесс адсорбции осуществляется за счет взаимодействия поверхности частиц красителя с компонентами жидкой горючей фазы и растворителем.

Однако при производстве промышленных газогенерирующих составов (в том числе замедлительных) применяются в основном сыпучие компоненты: перхлората калия, аммиачная селитра, магний, алюминий, эпоксидные смолы, нано структурированная сажа и др. [95, 96].

Данные составы в сыпучем состоянии формируют в картриджи с твердой упаковкой или как показано на рисунке 39, структурируют в изделия нужной формы.

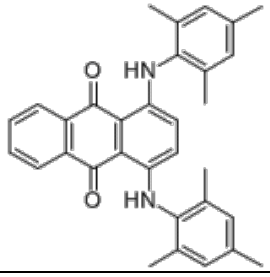
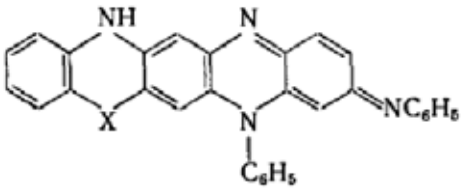
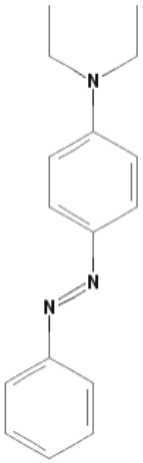
Учитывая особенности технологии производства промышленных газогенерирующих составов (в том числе замедлительных), принимая во внимание, что дисперсность порошков красителей практически аналогична дисперсности основных компонентов порошкообразных газогенерирующих составов (в том числе замедлительных) [97, 98], предположительно для последующей идентификации красителей спектральными методами анализа их количество должно быть не менее 1%.



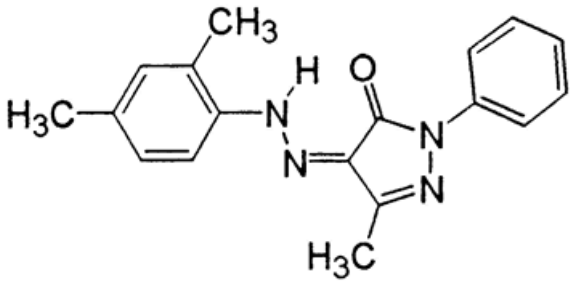
Рисунок 39 – структурированный газогенерирующий состав ЗГД

В данной работе для маркировки промышленных смесевых взрывчатых веществ и газогенерирующих составов (в том числе замедлительных) применяли маркирующие агенты, – органические красители, молекулярная структура которых приведена в таблице 13, были объединены в маркирующую композицию.

Таблица 13 – Вещества, используемые как потенциальные маркеры для промышленных смесевых взрывчатых веществ

Товарное название	Краситель органический жирорастворимый ярко-синий антрахиноновый
Молекулярная структура	
Химическое наименование	1,4-бис(1,3,5-триметилфениламино) антрахинон
Брутто формула	$C_{32}H_{30}N_2O_2$
CAS RN	116-75-6
Содержание, %	20
Товарное название	Нигрозин
Молекулярная структура	
Химическое наименование	Нигрозин
Брутто формула	$C_{29}H_{24}N_6$
CAS RN	8005-02-5
Содержание, %	20
Товарное название	Краситель жирорастворимый желтый «К»
Молекулярная структура	

Продолжение таблицы 13

Химическое наименование	4-Диэтиламиноазобензол
Брутто формула	$C_{16}H_{19}N_3$
CAS RN	2481-94-9
Содержание, %	20
Товарное название	Краситель жирорастворимый желтый «Ж»
Молекулярная структура	
Химическое наименование	5-гидрокси-3-метил-4(2,4-диметилфенилазо)-1-фенилпиразол
Брутто формула	$C_{18}H_{18}N_4O$
CAS RN	6407-78-9
Содержание, %	20

Органические жирорастворимые красители (таблица 13) для упрощения при интерпретации результатов исследований условно обозначили буквенными знаками, как указано в таблице 14.

Таблица 14 – Условные буквенные обозначения органических жирорастворимых красителей

Наименование	Молекулярная формула	Кодовое обозначение
Краситель органический жирорастворимый ярко-синий антрахиноновый	$C_{32}H_{30}N_2O_2$	A
Нигрозин	$C_{29}H_{24}N_6$	B
Краситель жирорастворимый желтый «К»	$C_{16}H_{19}N_3$	C
Краситель жирорастворимый желтый «Ж»	$C_{18}H_{18}N_4O$	D

Все четыре компонента были смешаны в одну массу, с целью установления идентичности каждого компонента. После механического смешения был снят электронный снимок полученного образца, показанный на рисунке 40.

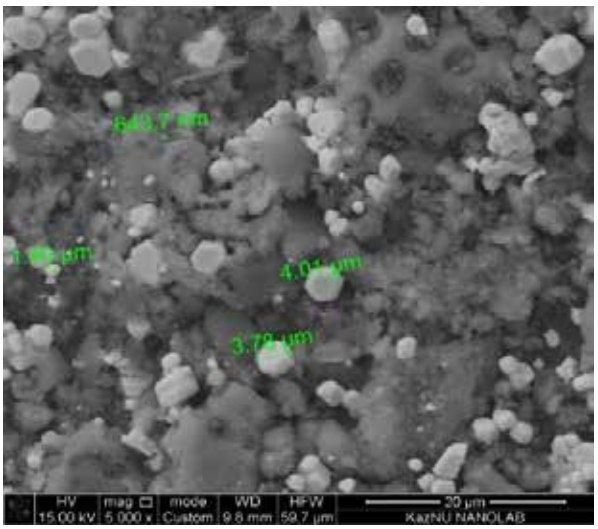


Рисунок 40 – Электронный снимок маркирующей композиции

Как видно на снимке (рисунок 40), исходные порошкообразные частицы маркирующей композиции, состоят из равных по массе частей органических красителей A, B, C и D. На электронном снимке в маркирующей композиции хорошо различимы частицы красителя желтого «К», которые имеют размер 10-16 µm и ярко выраженную пористую структуру. Так же четко различимы частицы красителя желтого «Ж», имеющие монолитную структуру и форму многогранника, размером 1-4 µm. Пространство между крупными частицами красителей желтого «К» и желтого «Ж» заполнены визуально схожими частицами красителей ярко–синего антрахинонового и нигрозина, имеющих мелкодисперсную структуру размером 400 nm – 1 µm.

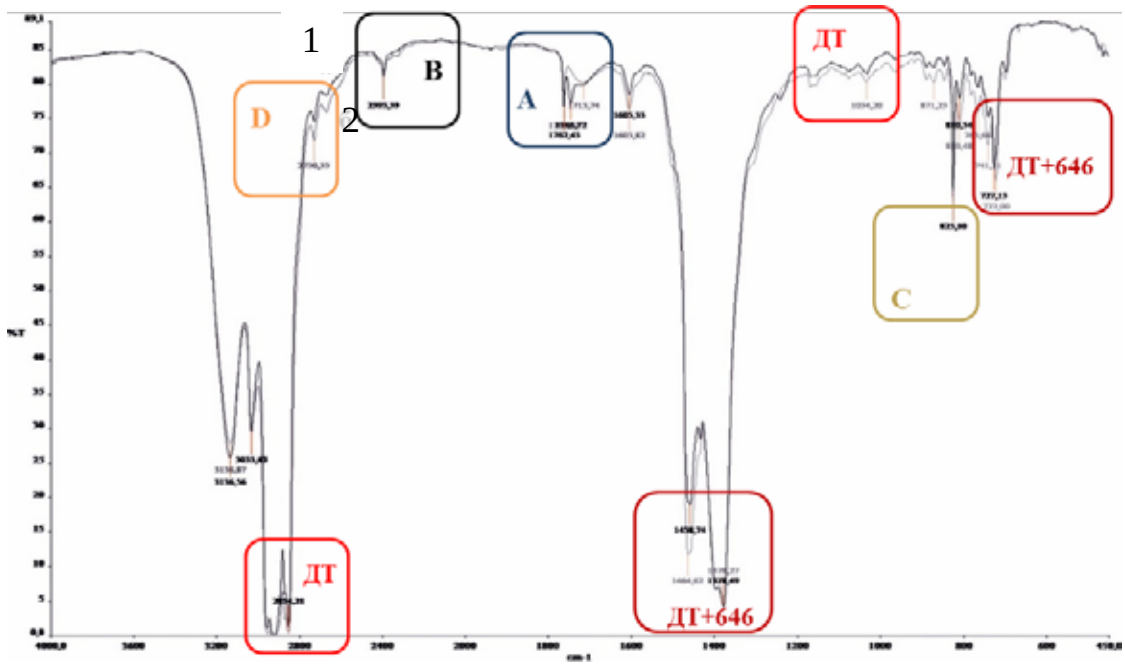
Последовательность изготовления маркирующей композиции на основе органических красителей заключалась в следующем: были подобраны 4 органических жирорастворимых красителя A, B, C и D, таким образом, чтобы некоторые из них имели разные оттенки одного цвета (желтый «К» и желтый «Ж») с целью изучения возможности их последующей идентификации в составе взрывчатых веществ. Далее смесь порошкообразных красителей A, B, C и D в равных весовых частях, из расчета 10 г на 1 т взрывчатого вещества, растворяли в 1 г органического растворителя марки 646 – транспортного агента, и далее раствор добавляли в состав жидкого горючего компонента – дизельного топлива, содержащегося в составе эмульсионного взрывчатого вещества в количестве 2%. Таким образом была получена маркирующая композиция на основе органических красителей A, B, C и D, готовая для последующего ввода в состав капсюлечувствительного взрывчатого вещества.

Очень важным требованием маркирующей композиции является устойчивость красителя в составе взрывчатого вещества на протяжении гарантийного срока хранения, который у смесевых взрывчатых веществ обычно не превышает 12 месяцев.

Одним из важнейших факторов идентификации является стабильность маркирующего агента во время производства взрывчатых веществ, хранения,

нанесения на окрашиваемый субстрат и во время эксплуатации окрашенного изделия. Краситель при этом должен быть стабилен в отношении химического воздействия (кислот или щелочей), фотохимического действия (светового), устойчив к нагреванию, влаге (стирке и другим мокрым обработкам), окислению воздухом. В этой связи были проведены анализы ИК-спектров маркирующей композиции спустя 1 час и спустя 12 месяцев (максимальный срок хранения смесевых взрывчатых веществ).

Для этого приготовили смесь жидкой горючей фазы – дизельного топлива с введенной в ее состав маркирующей композицией с использованием в качестве транспортного агента органического растворителя марки 646, образцы исследовались методом ИК-спектроскопии. Результаты показаны на рисунке 41.



1 – спустя 1 час; 2 – через 12 месяцев.

Рисунок 41 – ИК спектры растворов дизельного топлива в составе с маркирующей композицией, введенной с использованием органического растворителя марки 646 спустя 1 час и через 12 месяцев

Представленные ИК-спектры, снятые в различных промежутках времени идентичны, что говорит о стабильности приготовленного м маркирующего объекта. Спектры растворов дизельного топлива в составе с маркирующей композицией, введенной с использованием органического растворителя марки 646, имеют следующие характеристики: 1 – спустя 1 час; 2 – через 12 месяцев.

В интервале 2800-3000 $см^{-1}$ обоих спектров присутствуют пики, которые характеризуют валентные колебания связи С-Н для $–CH_2–$ и для $–CH_3$. То есть, по наличию полос поглощения в этом интервале следует, что исследуемый образец содержит в своём составе углеводороды. На ИК-спектрах также

фиксировались полосы поглощения в областях 2960 и 1380 $см^{-1}$, что характерно для CH_3–группы, области поглощения 2870 и 1440 $см^{-1}$ характерно для CH–связи алифатического характера.

Наличие полос поглощения в диапазоне частот 1370-1380 $см^{-1}$ свидетельствует о деформационных колебаниях связи С-Н для $–CH_3$ и $–CH_2–$.

Были обнаружены внеплоскостные деформационные колебания связанной гидроксильной группы – в области 769-650 $см^{-1}$ и плоскостные деформационные колебания СН в области 1034,3 $см^{-1}$.

Предполагается наличие валентных колебания С–Н характерных для ароматического кольца при 2900-3000 $см^{-1}$ и сильных поглощении в области 3000-3100 $см^{-1}$ – области валентных колебаний водорода при sp^2-гибридных углеродных атомах.

Также обнаруживаются кислородсодержащие органические жидкости по спектрам, характерных для скипидара, масел, которые имеют полосы поглощения карбонильных групп, которые выражены в интервале 1700-1800 $см^1$. Можно предположить образование сложных эфиров, глицерина и жирных кислот, имеющих полосы поглощения в интервале 1100-1300 $см^{-1}$.

Нефтепродукты, как светлые, так и масла, имеют характерные две полосы в интервале 1450-1350 $см^{-1}$.

На двух полученных спектрах (рисунок 41) содержатся интервалы полос поглощения, отвечающие за колебания связей С-Н в структурных группах CH_2 и CH_3, характерные структуре дизельного топлива, представляющей собой сложную многокомпонентную органическую систему, состоящую, в основном, из алифатических углеводородов [99].

ИК-спектры показали достаточно идентичную картину на протяжении 12 месяцев, что говорит о стабильности маркирующих композиции, достаточно гидрофобных по отношению не только к парам влаги, но и к растворителю марки 646. ИК-спектры в обоих случаях подтверждают наличие функциональных групп, характеризующих структуру маркирующей композиции. При этом, на диаграмме 2 (рисунок 41) характеризующей состав через 12 месяцев, можно наблюдать практически полное отсутствие следов растворителя, ввиду повышенной его летучести, и повышенную концентрацию функциональных групп, характерных структуре маркирующей композиции.

Таким образом красители, входящие в состав маркирующей композиции, могут быть использованы для придания различных оттенков органической жидкой горючей фазе, вводимого в состав взрывчатых компонентов [100].

4.2 Экспериментальное изготовление эмульсионного капсюлечувствительного взрывчатого вещества в производственных условиях и введение в его состав маркирующей коппозиции на основе органических красителей

Объектом исследования в произведственных условиях АО «Орика-Казахстан» был определен эмульсионный взрывчатый состав «Senatel Magnum», выпускаемый в патронированном виде и обладающий повышенной

чувствительностью к разного рода воздействиям, в том числе чувствительностью к инициирующему импульсу от стандартного капсюля-детонатора.

Основой взрывчатого вещества «Senatel Magnum» служит эмульсионная матрица, которая сенсибилизируется путем протекания химической реакции гейзенга, за счет взаимодействия азотосодержащих компонентов с $NaNO_2$ в диапазоне температур 60-90 ºС. Также в состав взрывчатого вещества «Senatel Magnum» входит пористая аммиачная селитра и тонкодисперсный алюминий.

Основные компоненты, входящие в состав Массовая доля в составе взрывчатого вещества «Senatel Magnum» приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Компонентный состав капсюлечувствительного взрывчатого вещества «Senatel Magnum»

Наименование исходных веществ	Нормативное значение
Состав окислителя:	
NH_4NO_3	57-60%
$NaClO_4 \cdot H_2O$	5-8%
стабилизатор кислотности	0,2-0,4%
H_2O	5-7%
Состав горючего:	
парафин и воск	3-4%
дизельное топливо и эмульгатор	2%
Добавочные ингредиенты	
гранулированная аммиачная селитра (пористая)	18-20%
мелкодисперсный алюминий	4,6-5,0%
натрий азотистокислый	0,2-0,3%

После механизированного смешения всех компонентов, готовым взрывчатым составом «Senatel Magnum» заполняют патроны необходимого диаметра и длины, которые на конвейерной ленте охлаждают водой и далее упаковывают в коробки их гофрированного картона.

Основные показатели, определяющие основные потребительские и взрывчатые свойства взрывчатого вещества «Senatel Magnum», представлены в таблице 16 [101].

Таблица 16 – Показатели, определяющие основные потребительские и взрывчатые свойства взрывчатого вещества «Senatel Magnum»

Наименование показателя	Нормативное значение
Кислородный баланс	минус 1,75%
Работоспособность	4433 кДж/кг
Объем газов, выделяемый при взрыве	878 л/кг

Продолжение таблицы 16

Температура реакции взрывчатого превращения	2670 ^{0}C
Скорость детонации	4500-6100 м/с
Плотность патронированного взрывчатого вещества	1,18-1,21 г/см^3
Минимально возможный диаметр патрона	не менее 20 мм
Передача детонации на расстояние между патронами	воздушный промежуток от двух до десяти см
Уровень гидрофильности в оболочке	100 %
Количество вредных газов, выделяемых при взрыве одного кг ВВ	не более 30 литров
Чувствительность к удару	более 98 Дж
Чувствительность к трению при ударном сдвиге	более 352,8 Н
Рекомендуемый производителем срок хранения	не более одного года

Для проведения практических исследований на производственном оборудовании была изготовлена опытная партия взрывчатого вещества «Senatel Magnum», в количестве 1 тонны, как показано на рисунке 42.

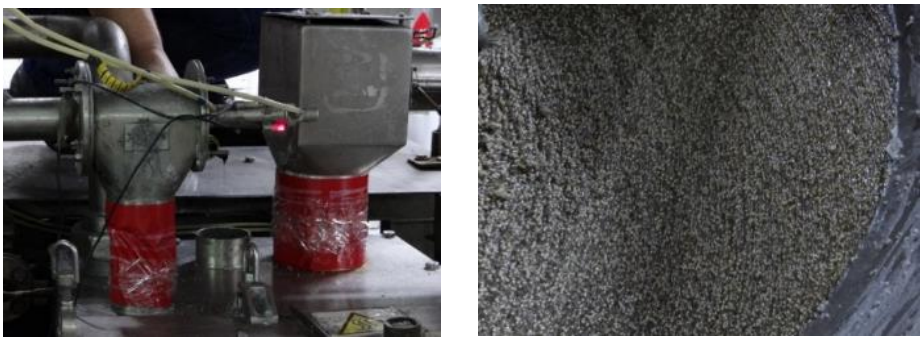


Рисунок 42 – Процесс производства опытной партии взрывчатого вещества «Senatel Magnum»

Процесс изготовления взрывчатого вещества «Senatel Magnum» заключается в перемешивании окислителя и горючего и остальных компонентов, при этом важным условием является соблюдение паритета при распределении

компонентов в взрывчатом составе, в том числе и равномерность распределения маркирующей композиции, для того, чтобы пробу взрывчатого вещества для идентификации красителей можно было извлечь из любого патрона в партии.

На первом производственном этапе приготовления эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» эмульгатор из специальной емкости самотеком по трубопроводу поступает в реактор подготовки нефтепродукта, куда насосом принудительно подается жидкий нефтепродукт из накопительной емкости. Реактор подготовки нефтепродукта оснащен перемешивающим устройством и обогревом, способным поддерживать температуру смеси в пределах 65 ^{0}C. В этот реактор, как показано на рисунке 43, капельным путем была добавлена ранее подготовленная маркирующая композиция на основе четырех органических красителей A, B, C и D.



а б

а – место введения маркирующей композиции; б – «Senatel Magnum».

Рисунок 43 – Фотоснимок процесса введения в состав «Senatel Magnum» маркирующей композиции из четырех органических красителей A, B, C и D

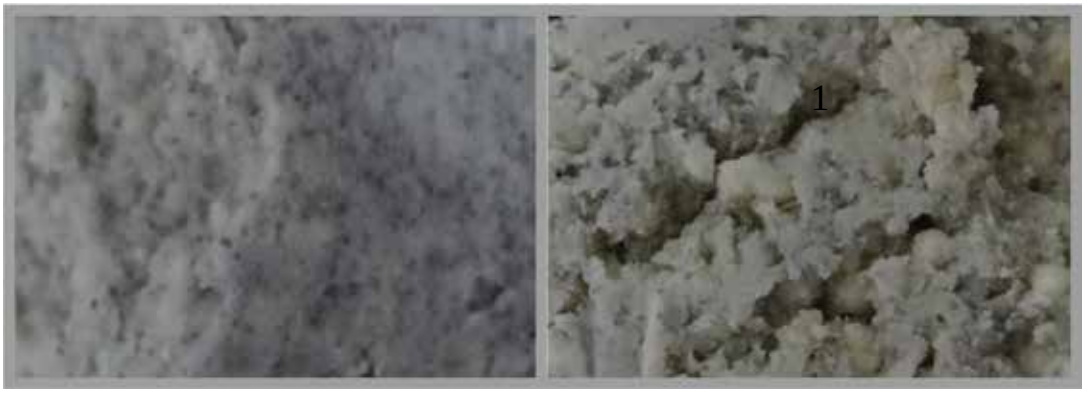
Далее маркирующая композиция растворенная в нефтепродукте подается в основной реактор, где смешивается с остальными компонентами взрывчатого вещества «Senatel Magnum», которое приобретает темно-зеленый оттенок.

Далее уже замаркированная смесь вместе с расплавом парафина проходит через систему струйных и статических смешивающих устройств. Далее все компоненты подаются в основной смеситель «AKRISON», в том числе и газогенерирующая добавка. Полученная в смесителе субстанция, еще не обладающая взрывчатыми свойствами, подается в аппарат патронирования.

В итоге готовые патроны взрывчатого вещества «Senatel Magnum», подвергаются водяному охлаждению на роликовом конвейере, в процессе остывания и в результате протекания реакции газогенерации патронированная смесь приобретает взрывчатые свойства.

На этапе упаковки опытной партии взрывчатого вещества «Senatel Magnum» были отобраны опытные образцы для дальнейших исследований.

На рисунке 44 изображены образцы готовой продукции «Senatel Magnum с маркирующей композицией в составе и без маркирующей композиции.



а б

а – «Senatel Magnum» без маркирующей композиции; б – «Senatel Magnum» в составе с маркирующей композицией.

Рисунок 44 – Фотоснимок образцов «Senatel Magnum» без маркирующей композиции и в составе с маркирующей композицией

На изображении (рисунок 44) визуально было отчетливо заметно цветовое различие образцов, что объясняется процессом диспергирования маркирующей добавки и равномерном ее распределении в составе взрывчатого вещества «Senatel Magnum».

Главную роль в диспергировании играет адсорбция жидкой маркирующей композиции на поверхности диспергируемого вещества. При этом процесс адсорбции осуществляется за счет взаимодействия частиц красителей с компонентами взрывчатого вещества. Взаимодействие и прочность связи определяются различием энергий взаимодействия маркирующая добавка – взрывчатое вещество.

4.3 Экспериментальное определение чувствительности метода маркировки взрывчатых веществ введением в их состав органических красителей, обладающих индивидуальными спектрами пропускания

При проведении исследований в качестве веществ-маркеров (идентификаторов) использовались органические красители A, B, C, D, при этом соблюдали условие, что каждый отдельный краситель – относился к определенной смысловой группе маркирующей композиции, которые не будут использованы при формировании маркирующей композиции других смысловых групп, что позволит исключить ошибки при дальнейшей идентификации.

Так при соблюдении вышеописанных условий, появляется возможность для формирования маркирующей композиции по признаку отсутствия-наличия конкретного идентификатора из красителей A, B, C, D по подобию цифрового кода 1_0_1_0, считывание которого теоретически возможно проводить на спектрофотограмме по принципу наличия или отсутствия характерных «гало» определяемого красителя путем сличения полученной спектрофотограммы с образцовой, содержащей «гало» всех предусмотренных системой маркировки идентификаторов.

С целью установления практической возможности применения вышеописанного метода идентификации взрывчатых веществ в составе с маркирующей композицией на основе органических жирорастворимых красителей A, B, C и D был использован спектрофотометр ПЭ-5400УФ, способный работать в сканирующей режиме в УФ- и видимом диапазоне оптического излучения с длиной волны от 190 до 1000 нм и шириной «спектральной щели» 4 нм.

При проведении исследований готовили концентрированные растворы органических жирорастворимых красителей A, B, C и D, для чего к навескам по 10 граммов каждого красителя добавляли растворитель таким образом, что в итоге получили растворы красителей в растворителе следующих концентраций: 0,1%, 0,01%, 0,001%, 0,0001%, 0,00001% и 0,000001%.

В качестве растворителей были использованы растворители «646» и «уайт-спирит» производства ООО «Вершина», так как данные растворители имеют органическую природу и способны в неограниченном количестве смешиваться с жидкими нефтепродуктами – горючими компонентами смесевых промышленных взрывчатых веществ, которые аналогично представлены органической средой.

В ходе проведения эксперимента наилучший эффект удалось достичь на растворителе марки «646», так как были получены наиболее концентрированные растворы красителей A, B, C и D.

Далее на спектрофотометре ПЭ-5400УФ в режиме сканирования проводили исследования полученных растворов по определению их спектральных характеристик.

Полученные спектральные характеристики растворов (в различных концентрациях разбавления) приведены в таблице 17.

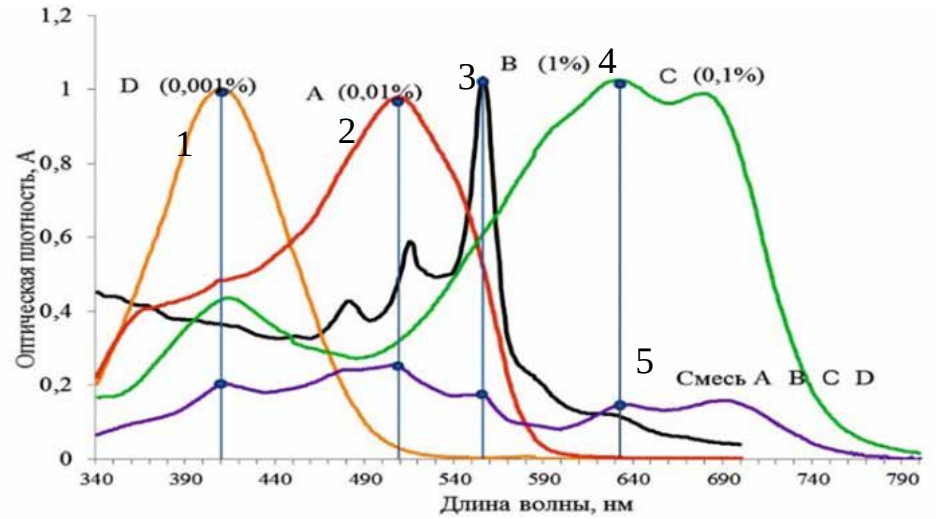
Таблица 17 – Спектральные характеристики растворов красителей в растворителе «646»

Краситель	Характерные гало, нм	Интенсивности «гало» пропускания (А), для растворов концентраций (%)						
		1%	0,1%	0,01 %	0,001 %	0,0001 %	0,00001 %	0,000001 %
A	405	>3	>3	>3	0,283	0,086	0,059	0
	585	>3	>3	>3	0,467	0,174	0,053	0
	628	>3	>3	>3	0,525	0,196	0,06	0
B	482	0,45	0,05	0,016	0	0	0	0
	516	0,75	0,09	0,027	0	0	0	0
	556	1,03	0,12	0,04	0	0	0	0
C	411	>3	>3	>3	1,022	0,323	0,269	0,06
D	409	>3	>3	>3	0,771	0,099	0,02	0

После чего, в состав взрывчатого вещества «Senatel Magnum» через дизельное топливо вводили смесь красителей A, B, C, D в концентрациях 0,01%, 1%, 0,1% и 0,001% соответственно.

Исследование с варьирование концентрации имеет важное значение, поскольку, так как по полученным пикам мы можем узнать насколько эффективна маркирующая композиция.

После чего проводили смывы с замаркированного взрывчатого вещества диэтиловым эфиром, который далее выпаривали, а жидкий остаток сканировали на спектрофотометре ПЭ-5400УФ. Результаты исследований представлены на графике, изображенном на рисунке 45.



1 – образец D ; 2 – образец A; 3 – образец B; 4 – образец C; 5 – смесь образцов A, B, C и D в составе взрывчатого вещества «Senatel Magnum».

Рисунок 45 – График зависимости оптической плотности от длины волны для смывов с замаркированного взрывчатого вещества «Senatel Magnum»

На графике видно, что полученные пиковые значения при сканировании маркирующей композиции на основе смеси образцов A, B, C и D в составе взрывчатого вещества «Senatel Magnum» полностью совпадают с аналогичными значениями индивидуальных образцов красителей A, B, C и D. При этом различаются значения их концентраций, которые как установлено, не должны быть менее 0,0001%, что количественно соответствует 10 г. Каждого индивидуального идентификатора на 1000 кг маркируемого взрывчатого вещества. В данном случае количество маркирующей композиции на основе красителей A, B, C и D должно быть не менее 40 г.

Далее, смывы замаркированного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» исследовали на жидкостном хроматографе «Милихром». На рисунке 46 приведена полученная в результате исследований спектрохроматограмма, на которой четко прослеживаются спектры составляющих смесь индивидуальных

красителей A, B, C и D, которые служили идентификаторами взрывчатого вещества «Senatel Magnum».

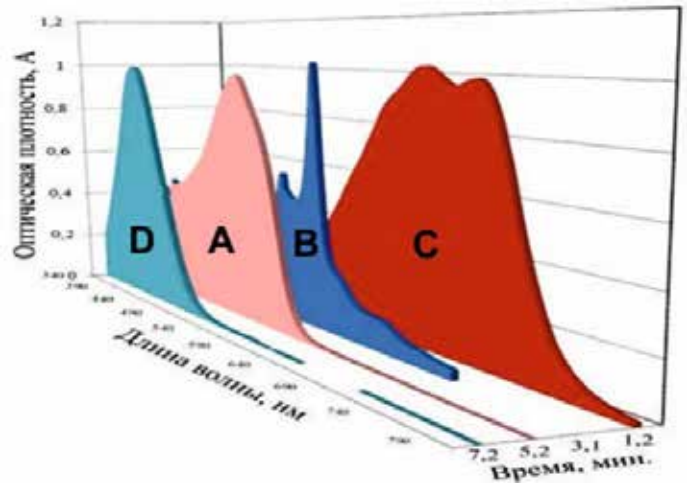


Рисунок 46 – Хроматограмма исследуемых образцов A, B, C и D, выполненная на ВЭЖ хроматографе со спектрофотометрическим детектором

Сравнивая данные, полученные в результате проведенных исследований, было сделано заключение о наилучшей эффективности метода жидкостной хроматографии для обнаружения маркирующей композиции на основе жирорастворимых органических красителей в составе взрывчатых веществ, так как вещества с близкими «гало» пропускания суммируют интенсивности пропускания в областях нахождения «гало» и искажают картину спектра пропускания.

В результате проведения хроматографических исследований, установлено, что химические соединения из класса жирорастворимых красителей, в том числе $C_{32}H_{30}N_2O_2$, $C_{18}H_{18}N_4O$, $C_{29}H_{24}N_6$ и $C_{16}H_{19}N_3$, принципиально возможно использовать в качестве основы маркирующей композиции для промышленных взрывчатых веществ, так-как в ходе проведения исследований подтверждено, что красители A, B, C и D имеют близкие «гало» пропускания но при этом обладают разной молекулярной массой.

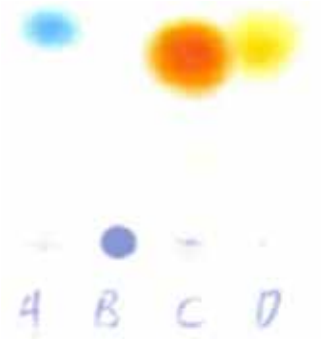
4.4 Идентификация органических красителей методом тонкослойной хроматографии

При проведении исследования маркирующую (концентрацией 10 мг/мл) композицию и отдельные ее составляющие маркеры-жиропастворимые красители разбавляли толуолом в соотношении 1:3 для $C_{32}H_{30}N_2O_2$ и $C_{18}H_{18}N_4O$ и 1:10 для $C_{29}H_{24}N_6$ и $C_{16}H_{19}N_3$.

Концентрированные растворы по 5 мкл наносили на стартовую линию пластины Merck Silica gel 60 F 254 и при 80 ^{0}C высушивали в течение 10 минут. После чего согласно требованиям [102] для проведения анализа капли растворов маркирующей композици и отдельных ее составляющих маркеров наносили на слой сорбента вблизи от края пластин Merck Silica gel 60 F 254. Затем

илюировали в хроматографической камере с 96 % этанолом. Под влиянием капиллярных сил растворитель двигался вдоль пластин, вместе с анализируемыми растворами, но с различной скоростью, тем самым разделяясь на отдельные хроматографические пятна. Далее пластины Merck Silica gel 60 F 254 просушивали в течение 15 минут при температуре 80 ^{0}C, после этого фиксировали положение хроматографических пятен.

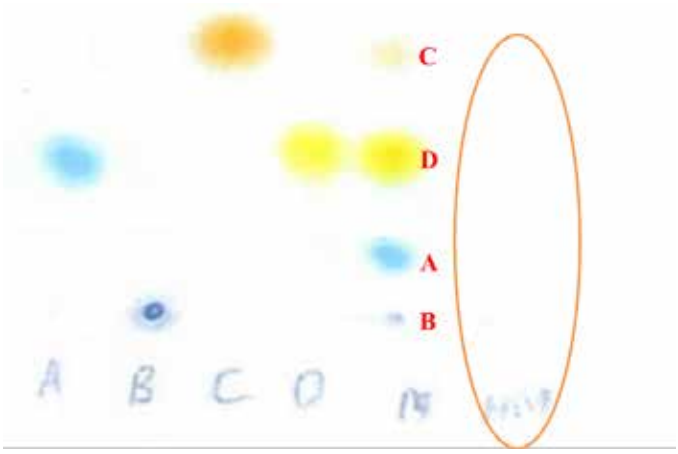
Полученная хроматограмма растворов составляющих маркирующую композицию веществ-маркеров $C_{32}H_{30}N_2O_2$, $C_{18}H_{18}N_4O$, $C_{29}H_{24}N_6$ и $C_{16}H_{19}N_3$ изображена на рисунке 47.



A – краситель $C_{32}H_{30}N_2O_2$; B – краситель $C_{29}H_{24}N_6$; C – краситель $C_{16}H_{19}N_3$; D – краситель $C_{18}H_{18}N_4O$.

Рисунок 47 – ТСХ растворов индивидуальных маркеров

На рисунке 48 представлена вторая хроматограмма растворов индивидуальных маркеров с экстрактами образцов маркированного и немаркированного взрывчатого вещества «Senatel Magnum».



A – краситель $C_{32}H_{30}N_2O_2$; B – краситель $C_{29}H_{24}N_6$; C – краситель $C_{16}H_{19}N_3$; D – краситель $C_{18}H_{18}N_4O$; M – маркированный образец ВВ «Senatel Magnum»; НМ – немаркированный образец ВВ «Senatel Magnum».

Рисунок 48 – Хроматограмма маркеров, их смеси и образцов продукции

В ходе анализа на хроматограмме (рисунок 47) было обнаружено, что в состав индивидуального маркера «А» входит 1,4-бис(1,3,5-триметилфениламино) антрахинон; в состав индивидуального маркера «В» – нигрозин; в состав индивидуального маркера «С» – 4-Диэтиламиноазобензол; в состав индивидуального маркера «D» – 5-гидрокси-3-метил-4(2,4-диметилфенилазо)-1-фенилпиразол.

На второй хроматограмме (рисунок 48) было обнаружено, что в составе замаркированного образца взрывчатого вещества «Senatel Magnum» присутствуют следы маркеров с величинами Rf свойственных для отдельных компонентов смеси: А – 0,20, В – 0,09, «С» – 0,36 и «D» – 0,23. Маркер «С» наблюдали в косо-падающем свете. В составе немаркированного образца взрывчатого вещества «Senatel Magnum» с индексом «НМ» признаков наличия маркирующих веществ обнаружено не было.

На основании результатов проведенных исследований взрывчатого вещества «Senatel Magnum» методом тонкослойной хроматографии, можно сделать выводы, что использованный метод позволяет выявить в маркированном составе представленного образца продукции присутствуют отдельные индивидуальные вещества-маркеры $C_{32}H_{30}N_2O_2$, $C_{18}H_{18}N_4O$, $C_{29}H_{24}N_6$ и $C_{16}H_{19}N_3$. Еще одним важным аспектов такой маркировки взрывчатых веществ является фиксированный минимальный порог концентрации маркирующей композиции во взрывчатом веществе, ниже которого данные не подлежат учету при идентификации, что позволяет избежать дополнительной промежуточной чистки технологического оборудования и трубопроводов при смене информационных параметров взрывчатого вещества, а остаточные следы предыдущих маркирующих композиций не смогут повлиять на точность определения зашифрованных данных о продукции.

4.5 Испытания образцов эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» до и после введения маркирующей композиции для определения взрывчатых свойств и на соответствие критериям безопасности

Испытания образцов эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum», до и после введения маркирующей композиции, для определения взрывчатых свойств и на соответствие критериям безопасности [103] проводились в лаборатории ТОО «Экспертно-сертификационный центр взрывчатых материалов».

Первоначально образцы взрывчатого вещества «Senatel Magnum» до и после введения маркирующей композиции были подвергнуты испытанию на термическую стойкость, поочередной выдержкой всех образцов в течение одного часа в сушильном шкафу при постоянной температуре 50^0С.

Изображение образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum», находящихся в сушильном шкафу, приведено на рисунке 49.



Рисунок 49 – Изображение образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum», находящихся в сушильном шкафу ES-4610

После выдержки образцов в сушильном шкафу, их вынимали и остужали до температуры окружающей среды (20 ^{0}C), после чего помещали в низкотемпературную морозильную камеру, как показано на рисунке 50, и охлаждали в течение одного часа при постоянной температуре минус 50 ^{0}C.



Рисунок 50 – Изображение низкотемпературной морозильной камеры Vestfrost Solution VT75 с образцами взрывчатого вещества «Senatel Magnum»

Далее образцы взрывчатого вещества «Senatel Magnum» извлекали и оставляли в течение двух часов на открытом воздухе при комнатной температуре, после чего на испытательном полигоне данные образцы были испытаны на способность передавать детонационный импульс от патрона к патрону на расстоянии [104] и полноту детонации [105].

При проведении испытания образцы подготавливали на испытательной площадке, как показано на рисунке 51.

На рисунке видно, что при испытании единовременно использовали по два образца, один активный с капсюлем-детонатором и второй – пассивный, расположенный на расстоянии 2 см по оси от активного. После чего проводили подрыв активного патрона и визуально определяли наличие или отсутствие на месте взрыва воронки и остатков взрывчатого вещества «Senatel Magnum».



а



б

а – до подрыва образцов; б – после подрыва образцов

Рисунок 51 – Проведение испытаний на передачу детонации от активного патрона взрывчатого вещества «Senatel Magnum» к пассивному

Результаты проведенных испытаний были сведены в таблицу 18.

Таблица 18 – Результаты испытаний замаркированных и не маркированных образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum», проведенных по показателям термической стабильности и определению взрывчатых свойств

Наименование и количество испытываемых образцов	Результаты испытаний
Патроны «Senatel Magnum» без маркировки диаметром 50 мм, длиной 500 г. в количестве 20 образцов. Изготовитель – АО «Орика-Казахстан», партии – 576, дата изготовления 30 ноября 2017 года.	Все 20 образцов после выдержки под воздействием в течение двух часов температур от -50 до +50 C^0 сработали безотказно (10 активных образцов от капсюля детонатора, 10 пассивных – от переданной на расстоянии 2 см. детонационной волны). На месте взрывов во всех случаях была зафиксирована воронка по форме зарядов, остатков взрывчатого вещества не обнаружено.
Патроны «Senatel Magnum» с маркировкой диаметром 50 мм, длиной 500 г. в количестве 20 образцов. Изготовитель – АО «Орика-Казахстан», партии – 576\1, дата изготовления 30 ноября 2017 года.	Все 20 образцов после выдержки под воздействием в течение двух часов температур от -50 до +50 C^0 сработали безотказно (10 активных образцов от капсюля детонатора, 10 пассивных – от переданной на расстоянии 2 см. детонационной волны). На месте взрывов во всех случаях была зафиксирована воронка по форме зарядов, остатков взрывчатого вещества не обнаружено.

Чувствительность к удару замаркированных образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum» определяли на копре Каста-Козлова с

использованием падающего с высоты до 500 мм груза весом 10 кг. Процесс подготовки и проведения испытания показан на рисунке 52.



Рисунок 52 – Процесс подготовки и проведения испытания на чувствительность к удару замаркированных образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum»

Испытание замаркированных образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum» на чувствительность к удару было проведено следующим образом: предварительно, применяя данные завода-изготовителя, определили начальную высоту падения груза 100 мм. Далее в муфту прибора вставляли ролик, на который помещали навеску испытуемого взрывчатого вещества массой 0,05 г. На навеску взрывчатого вещества «Senatel Magnum» установили второй ролик и, таким образом, распределяли взрывчатое вещество между роликами (рисунок 52).

При помощи гидравлического пресса образцы подпрессовывали до давления 290 МПа, муфту накрывали дополнительным поддоном, а прибор переворачивали и затем устанавливали на отведенное место. Груз массой 10 кг фиксировали при помощи механизма, и далее дистанционно сбрасывали с заданной высоты.

После проведения 25 повторных испытаний, высоту падения груза увеличили до 500 мм.

Подобным образом было осуществлено еще 25 повторных испытаний.

По данным изготовителя [101], показатель чувствительности испытываемого эмульсионного взрывчатого состава «Senatel Magnum» к удару составляет не менее 100 мм, при этом значении вероятность взрыва равна нулю.

По формуле 2 [106] была рассчитана энергия удара в Дж.

$$E = m \times g \times h, \qquad (2)$$

где: m- масса груза (кг), g- ускорение свободного падения, которое равно 9,8 м/сек^2, h- высота падения груза (м).

Таким образом расчетная безопасная энергия удара для взрывчатого вещества «Senatel Magnum» составила, не менее:

$$E = 10 \times 9{,}8 \times 0{,}1 = 9{,}8 \text{ Дж.}$$

Фактические результаты действия удара груза по навеске взрывчатого вещества, которые сведены в таблицу 19, определяли по звуковому эффекту, вспышке, дымообразованию и по обследованию остатков вещества на обугливание.

Таблица 19 – Результаты испытаний на чувствительность к удару замаркированных образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum»

№ испытания	Результат при падении груза с высоты 100 мм (О – «отказ» / В –«взрыв)	Результат при падении груза с высоты 500 мм (О – «отказ» / В –«взрыв)
1	О	О
2	О	О
3	О	О
4	О	О
5	О	О
6	О	О
7	О	О
8	О	О
9	О	О
10	О	О
11	О	О
12	О	О
13	О	О
14	О	О
15	О	О
16	О	О
17	О	О
18	О	О
19	О	О
20	О	О
21	О	О
22	О	О
23	О	О
24	О	О
25	О	О

В ходе проведения испытаний определено (таблица 19), что во всех случаях, удар груза по испытываемому взрывчатому веществу не сопровождался такими признаками как звуковой эффект, вспышка, дымообразование и наличие обугливания остатков вещества, что подтверждает недостаточность энергии удара равной 49 Дж (начальный импульс) для возбуждения взрывчатого превращения [107].

При определении чувствительности к трению при ударном сдвиге замаркированных образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum», учитывая опыт предыдущего испытания и показатели изготовителя – 200 МПа, давление прижатия навески взрывчатого вещества доводили до 235,36 МПа (2400 кгс/см^2), а угол сбрасывания маятника выставляли 73^0, что обеспечивало постоянное значение сдвига ролика на приборе К-44-3 равное 1,5 мм. Данное соотношение выставленных параметров обеспечивало условия при которых создавали скользящий удар, обеспечивающий трение между частицами самого взрывчатого вещества и нагрев за счёт разрушения его молекул в слое трения.

Результаты испытаний сведены в таблицу 20.

Таблица 20 – Результаты испытаний на чувствительность к трению замаркированных образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum»

№ испытания	Результат при давлении прижатия навески взрывчатого вещества 235,36 МПа (2400 кгс/см^2), угол сбрасывания маятника 73^0 (О – «отказ» / В –«взрыв)
1	О
2	О
3	О
4	О
5	О
6	О
7	О
8	О
9	О
10	О
11	О
12	О
13	О
14	О
15	О
16	О
17	О
18	О
19	О
20	О
21	О
22	О
23	О
24	О
25	О

Как видно из таблицы 20, в ходе проведения испытаний было определено, что из 25 испытательных циклов во всех случаях признаков детонации или подгорания замаркированных образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum» не было зафиксировано.

Проведя анализ данных, полученных в результате проведения двух вышеуказанных испытаний замаркированных образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum», было установлено, что при прямом и скользящем ударах по маркированному взрывчатому веществу, температура его нагрева не достигает температуры воспламенения.

Таким образом, на основании того, что все образцы замаркированного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» при воздействии на них в процессе испытаний кинетической энергии большей, чем заявлена производителем признаков детонации и выгорания не зафиксировано, можно полагать о некотором флегматизирующем или нейтральном влиянии органических красителей на чувствительность взрывчатого вещества к действию тепловой энергии, вызванной кинетической энергией удара. В данном случае возможное флегматизирующее действие органических красителей с определенной степенью вероятности способно подавлять фактор присутствия в составе взрывчатого вещества абразивных частиц алюминия, увеличивающих разогрев вещества при ударном сдвиге [108], и повышенного содержания микропузырьков воздуха за счет химической газогенерации состава, от ударного действия груза газообразные пузырьки мгновенно сжимаются, в следствие чего нагреваются до экстремальной температуры, что может послужить источником возгорания, прилежащего к ним слоя взрывчатого вещества [109].

Учитывая, что саморазогрев взрывчатого вещества до температуры самовоспламенения может происходить не только в результате кинетической энергии, но и вследствие экзотермических реакций между взрывчатым составом и агрессивной средой [110], которой могут оказаться конструкционные материалы, из которых изготавливается технологическое оборудование необходимое для изготовления и использования этого взрывчатого вещества, дополнительно был проведен термографический анализ. Данный анализ предусматривал возможность определения безопасного использования капсюлечувствительного взрывчатого вещества «Senatel Magnum», содержащего в своем составе маркирующую композицию на основе органических красителей в ситуациях, когда существует риск в связи с нежелательной реакцией между взрывчатым веществом и конструкционными материалами (материалы с которыми взрывчатое вещество находится в непосредственном контакте в процессе изготовления, хранения и использования).

Метод анализа заключался в проведении термогравиметрического тестирования образцов замаркированного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» с полиэтиленовой оболочкой, нержавеющей и углеродистой видами стали при помощи аппаратурно-программного комплекса термогравиметрического анализа AND и PicoLog на уровень реактивности образцов.

В ходе эксперимента образцы в течение 24 часов подвергали воздействию температуры в интервале от 20 до 100 ^{0}C, так как в процессе увеличения температуры не исключалась возможность саморазогрева взрывчатого вещества до температуры воспламенения с последующем переходом во взрыв в результате избыточного теплоприхода и недостаточного теплоотвода [111].

Результаты испытаний отражены на диаграмме зависимости температуры образцов от времени их нахождения в термогравиметре, которая приведена на рисунке 53.

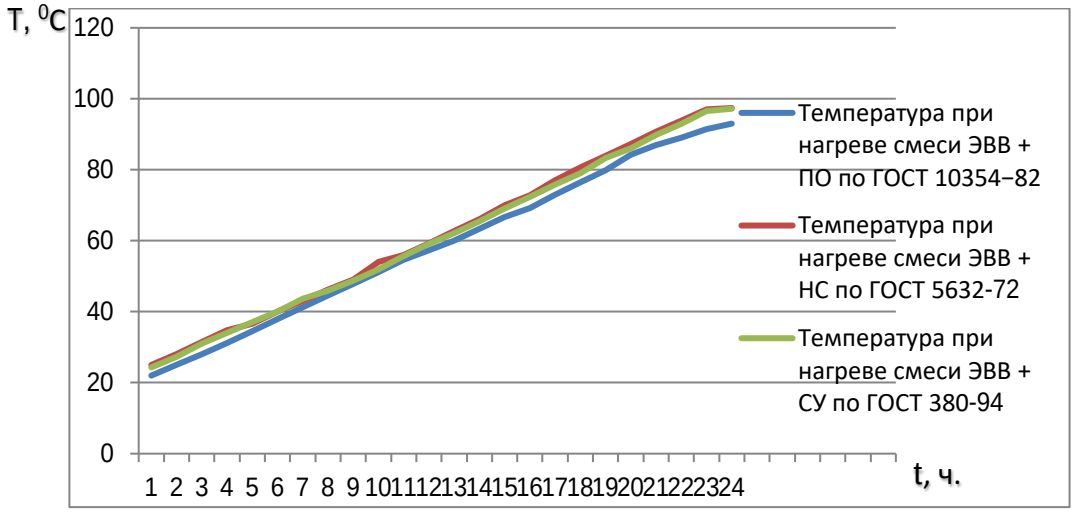


Рисунок 53 – Зависимость температуры образцов замаркированного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» от времени их нахождения в термогравиметре

Как видно из диаграммы (рисунок 53), при взаимодействии образцов замаркированного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» с полиэтиленовой оболочкой (ПО), нержавеющей (НС) и углеродистой (СУ) сталью, реактивность (резкие скачки температуры) в интервале температур от 20 до 100 ^{0}C в течение 24 часов не зафиксирована.

По итогам испытаний образцов эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» до и после введения маркирующей композиции, проведенных для определения их взрывчатых свойств и на соответствие критериям безопасности, результаты которых сведены в таблице 21, были сделаны следующие выводы:

1) Маркирующая композиция на основе красителей: $C_{32}H_{30}N_2O_2$, $C_{18}H_{18}N_4O$, $C_{29}H_{24}N_6$ и $C_{16}H_{19}N_3$, вводимых в состав взрывчатых веществ при помощи органического растворителя 646, не оказывают влияния на безопасность изготовления и использования этих взрывчатых веществ.

2) Учитывая, что практически определена безопасность использования в качестве маркирующей композиции красителей: $C_{32}H_{30}N_2O_2$, $C_{18}H_{18}N_4O$, $C_{29}H_{24}N_6$ и $C_{16}H_{19}N_3$. 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 гранулированных.

Таблица 21 – Результаты испытаний образцов эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» до и после введения маркирующей композиции для определения взрывчатых свойств и на соответствие критериям безопасности

№ п/п	Наименование показателей, ед. изм.	Полученные результаты	
		без маркера	с маркером
1	Термическая стойкость, C^0	выдерживает от -50 до +50	выдерживает от -50 до +50
2	Передача детонации между патронами ВВ через воздушный промежуток, см. Полнота детонации.	4 детонация полная, признаков отказов не обнаружено	4 детонация полная, признаков отказов не обнаружено
3	Чувствительность к удару, мм	Нижний предел чувствительности к удару на приборе №2 более 300	Нижний предел чувствительности к удару на приборе №2 более 500
4	Чувствительность к трению при ударном сдвиге, МПа	нижний предел более 235,36	нижний предел более 235,36
5	Термогравиметрическое тестирование	при взаимодействии образцов замаркированного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» с полиэтиленовой оболочкой (ПО), нержавеющей (НС) и углеродистой (СУ) сталью, реактивность (резкие скачки температуры) в интервале температур 20→100 ^{0}C в течение 24 часов не зафиксирована	

4.6 Спектроскопические исследования растворов красителей и образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum» с введенными в состав растворами красителей

В данном разделе представлены результаты спектроскопических исследований растворов красителей и образцов взрывчатого вещества «Senatel Magnum» с введенными в состав растворами красителей 1,4-бис(1,3,5-триметилфениламино) антрахинон – А и 5-гидрокси-3-метил-4(2,4-диметилфенилазо)-1-фенилпиразол – D. Исследования проведены в научно-

исследовательской лаборатории спектрального анализа Нанкинского Университета Науки и Технологии (Nanjing University of Science and Technology - NUST) г. Нанкин, Китай.

На первом этапе, для равномерного распределения порошкообразных красителей в составе взрывчатого вещества, вышеуказанные красители A_1 и D_1 были растворены в органическом растворителе, содержащем: толуол – 50%; бутанол – 15%; бутилацетат – 10%; этиловый спирт – 10%; ацетон – 7%; этилцеллозольв – 8%. Данный растворитель имеет значения летучести по этиловому эфиру в диапазоне от 8 до 15, что создает комфортные условия для полного растворения красителей и ввода их смеси в состав горючей жидкой фазы эмульсионного взрывчатого вещества, после чего остатки растворителя улетучиваются, тем самым играя роль транспортного агента [112].

Таким обоазом были подготовлены и отправлены на дальнейшее исследование образцы растворов красителей A_1 и D_1, применяемых в качестве маркера, которые изображены на рисунке 54.



Рисунок 54 – Образцы красителей A_1 и D_1

Остальную часть приготовленных растворов красителей A_1 и D_1 смешали в равных долях и получили маркирующую композицию, как изображено на рисунке 55.



Рисунок 55 – Смесь красителей A_1 и D_1, растворенных в органическом растворителе

Полученная смесь красителей, растворенных в органическом растворителе (по 1 г. красителей A_1 и D_1 смешивали с растворителем до 100 г. готового раствора маркирующей композиции) представляла собой жидкость насыщенного темно-коричневого цвета (рисунок 54), после испарения растворителя приобретает вид игольчатых кристаллов насыщенного оранжевого оттенка.

Далее при добавлении в состав взрывчатого вещества «Senatel Magnum» маркирующей композиции, уже на стадии смешения компонентов взрывчатого вещества происходило поверхностное поглощение маркирующей композиции нитратом аммония, характеризующемся исключительно высокой адсорбционной способностью. Далее в следствие диффузии происходило глубокое проникновение маркера в структуру взрывчатого состава. Оптимальным условием окрашивания так же является температура взрывчатого состава порядка 40-60 ^{0}C. В итоге эмульсионный взрывчатый состав приобретал специфический грязно-зеленый оттенок, что показано на рисунке 56.



Рисунок 56 – Образец «Senatel Magnum» в составе с маркирующей композицией на основе красителей A_1 и D_1

Далее проводили исследования оптической плотности образцов растворов красителей A_1 и D_1 при помощи спектрофотометра «Evolution 200», принцип действия которого основан на законе Бугера-Ламберта-Бера. Полученные данные по зависимости оптической плотности растворов красителей A1 и D1 от длины волны были сведены в таблицу 22.

Таблица 22 – Данные по оптической плотности растворов красителей A_1 и D_1 в зависимости от длины волны

Длина волны (нм)	Оптическая плотность растворов красителей	
	A_1	D_1
300	3,010	1,837
400	3,214	1,945
500	3,018	2,245
600	2,984	1,956
700	2,068	1,534
800	0,246	0,356
900	0,267	0,275

Исследования оптической плотности были проведены в диапазоне длин волн от 300 до 900 нм с шагом 100 нм. По результатам исследования (таблица 22) видно, что оптическая плотность красителя A_1 максимальное значение показывает при длине волны 400 нм, что соответствует значению 3,214, при этом

оптическая плотностью красителя D_1 значительно ниже, что объясняется различием молекулярной массы и наличием метильных, олеофильных производных, которые влияют на процессы светопоглощения. Так, с целью подтверждения данного суждения были проведены исследования образцов растворов красителей A_1 и D_1 по отдельности и в составе взрывчатого вещества «Senatel Magnum».

Как известно из литературных источников [113], при прохождении инфракрасного излучения через объект, в нем происходит возбуждение колебательных движений молекул. При проведении работы было исследовано влияние светового потока в инфракрасном спектре на свойства взрывчатого состава «Senatel Magnum» и проведен сопоставительный анализ растворов красителей A_1 и D_1 как по отдельности, так и в составе в составе взрывчатого вещества «Senatel Magnum».

Полученные ИК-спектры растворов красителей A_1 и D_1 приведены на рисунках 57 и 58.

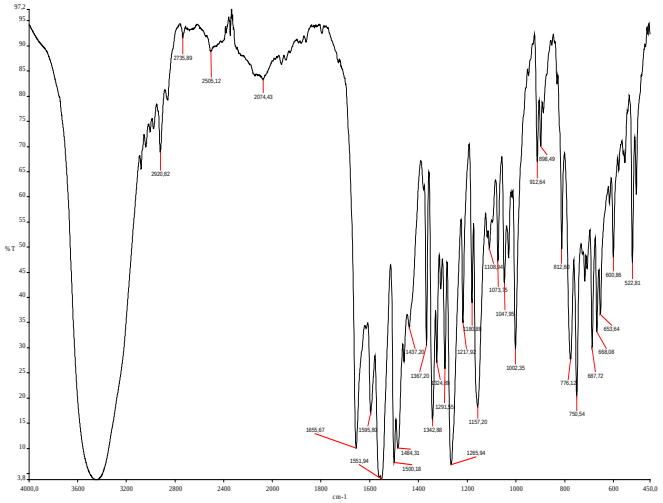


Рисунок 57 – ИК-спектр раствора красителя A_1

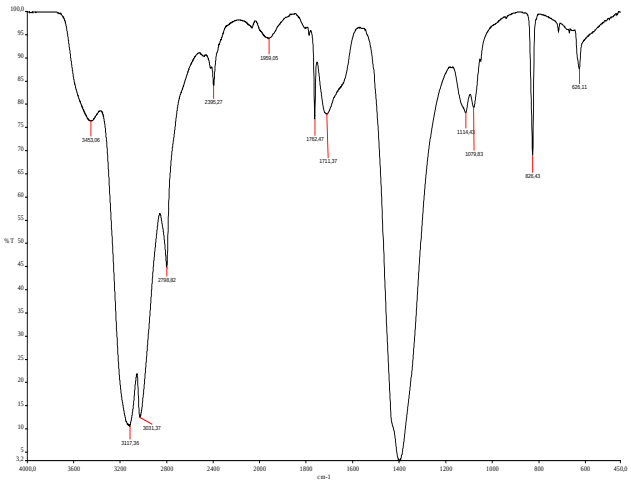
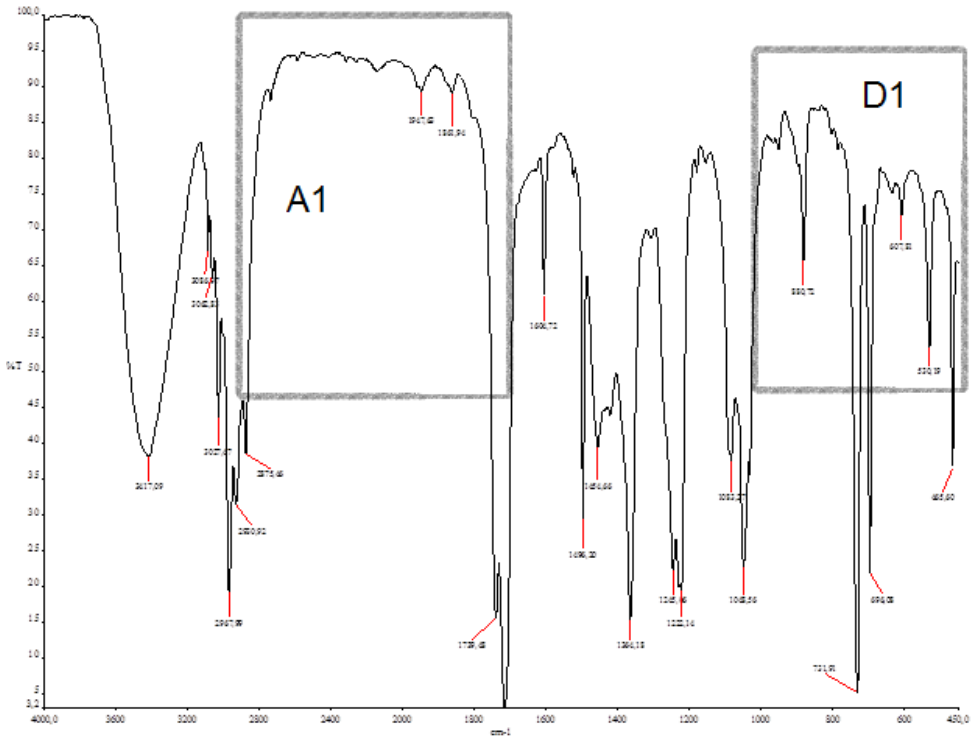


Рисунок 58 – ИК-спектр раствора красителя D_1

Спектр раствора A_1, аналогично данным, полученным при определении зависимости оптической плотности растворов красителей A_1 и D_1 от длины волны, имеет множество функциональных групп по сравнению со спектром D_1, характерных для насыщенных углеводородов метильной, олефилной и других CH- групп. Идентичные функциональные группы присутствуют и на ИК-спектрограмме образца «Senatel Magnum» с введенной в его состав маркирующей композицией на основе красителей A_1 и D_1, приведенной на рисунке 59.



A1 – функциональные группы, присущие красителю A_1; A2 – функциональные группы, присущие красителю A_2.

Рисунок 59 – ИК-спектр образца взрывчатого вещества «Senatel Magnum» с введенной в его состав маркирующей композицией

Таким образом, полученные результаты проведенных методами ИК- и УФ-спектроскопии исследований еще раз подтвердили возможность использования жирорастворимых красителей в составе маркеров смесевых взрывчатых веществ со сложной химической структурой. Маркирующая композиция на основе органических жирорастворимых красителей может быть использована как в качестве визуальных идентификаторов смесевых взрывчатых веществ, так и в качестве скрытой маркировки, идентификация которой может быть проведена методами ИК- и УФ-спектроскопии [114].

5. РАЗРАБОТКА МАРКИРУЮЩЕЙ КОППОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ МЕЛКОДИСПЕРСТНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ ДЛЯ СМЕСЕВЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И ПОСЛЕДУЮЩАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

5.1 Экспериментальное исследование свойств наноалюминия и железорудного концентрата с целью определения возможности использования в качестве маркирующей добавки для смесевых взрывчатых веществ

Известно, что количество редкоземельных металлов лимитировано, а сплавы на их основе обладают высокой стоимостью из-за сложности процесса получения [115].

По этим объективным причинам редкоземельные металлы и сплавы на их основе целесообразно использовать в малых количествах для маркировки газогенерирующих составов (в том числе замедлительных) [116], так как промышленное потребление данной продукции имеет достаточно узкую направленность – разрушение строительных объектов, небольших горных массивов, вскрытие продуктивных пластов, очистки перфорационных каналов и обработки призабойной зоны пластов продуктами сгорания газогенерирующих зарядов, удельный объем газообразных продуктов горения которых должен составлять порядка 700 л/кг [117].

Однако, при использовании редкоземельных металлов, например для пиротехнических цветных составов, содержащих $Sr(NO_3)_2$, Mg и другие вещества, дающие определенный цветовой эффект при горении [118], надо учитывать, что оксиды редкоземельных металлов, когда вступая в реакцию горения светятся. Так пиротехнический состав, в котором в качестве маркера будет присутствовать Sm_2O_3, уже при нагревании способен проявлять эффект розового свечения. Таким образом фактический визуальный цветовой эффект может отличаться от планируемого.

В настоящем разделе научной работы, Из-за массовости промышленного использования, проведены исследования по маркированию тонкодисперсными порошками металлов и их сплавов именно взрывчатых веществ. Как альтернатива редкоземельным металлам, для основы сплава предложено применять мелкодисперсный алюминий, а в качестве маркирующих добавок – железорудный концентрат. Так как, идентификация замаркированных таким образом взрывчатых веществ не представляет трудностей потому, что на месте их взрыва остаются следы окислов металлов, составляющих маркирующую композицию.

В качестве используемой маркирующей композиции нами предлагается использовать наноалюминий 95% и железорудный концентрат 5%, исходные компоненты которых были исследованы методом рентгенофлуоресцентного анализа. По результатам исследования на рентгенограмме наноалюминия, приведенной на рисунке 60, видны интенсивные пики идентификации соединении алюминия (99,52%) и железа (0,48%).

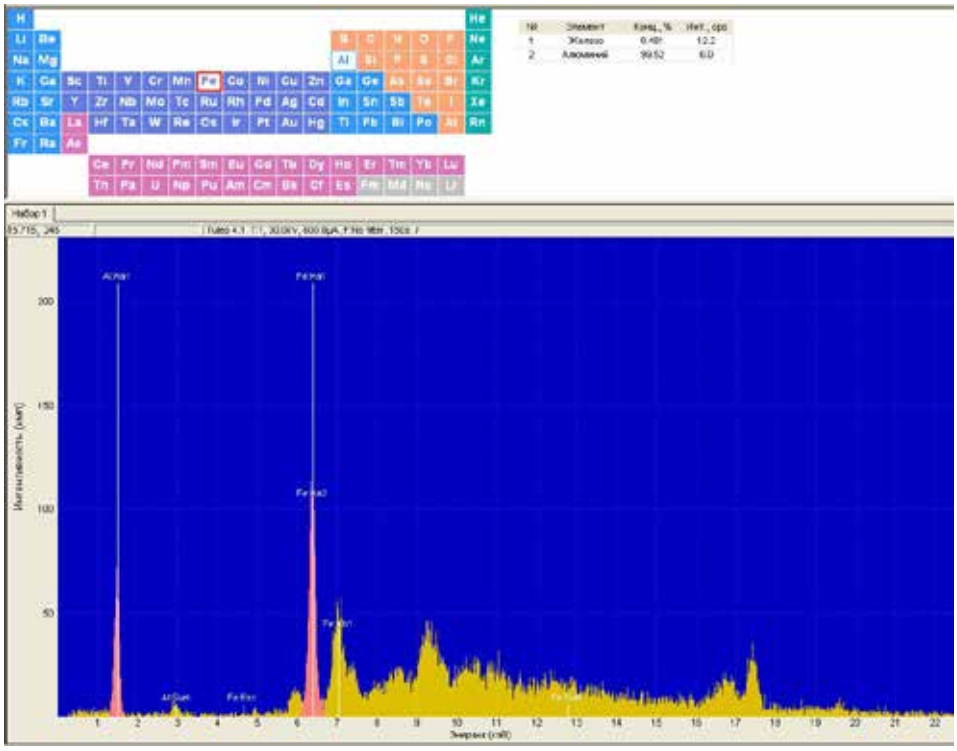


Рисунок 60 – Рентгеноспектральный анализ наноалюминия

По результатам исследования железорудного концентрата на рентгенограмме, приведенной на рисунке 61, были определены интенсивные пики идентификации соединений железа (54,84%), кальция (31,28%), марганца (1,48%), хрома (1,10%), титана (1,20%) и серы (10,10%).

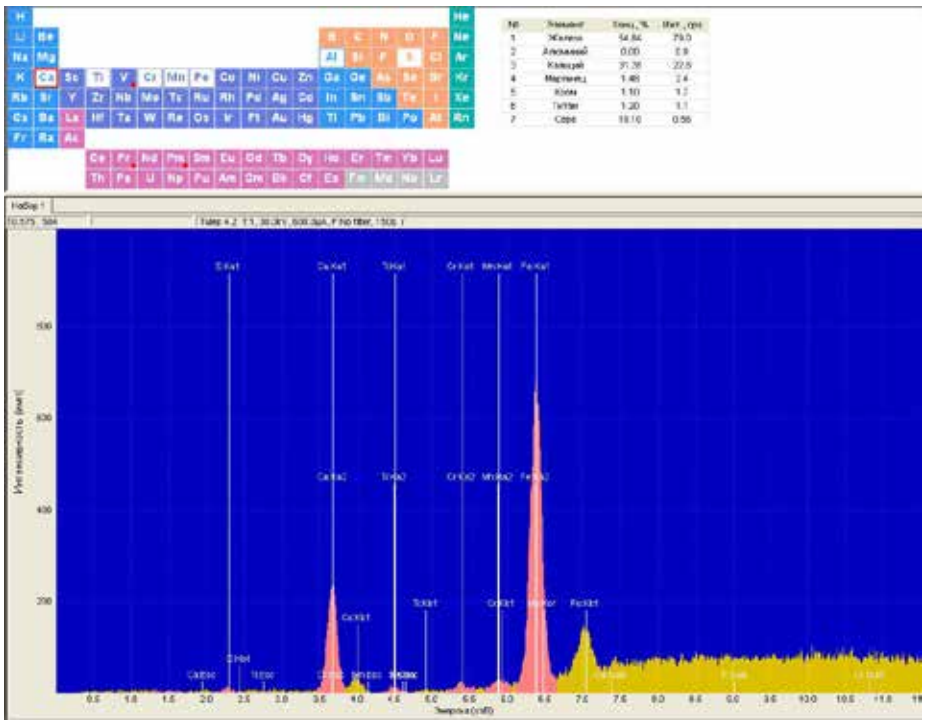


Рисунок 61 – Рентгеноспектральный анализ железорудного концентрата

Таким образом, экспериментально было установлено содержание основных элементов в составе железорудного концентрата и наноалюминия, данная информация необходима для кодировки информации и последующей идентификации взрывчатых веществ, замаркированных исследуемыми материалами.

5.2 Разработка маркирующей композиции на основе наноалюминия и железорудного концентрата

При разработке маркирующей композиции учитывали дисперсность входящих в нее веществ для равномерного их распределения по всему составу маркируемого взрывчатого вещества, химическую стойкость к компонентам взрывчатого вещества и возможность полного окисления в процессе взрывчатого превращения с образованием прогнозируемых окислов металлов, а также безопасность использования и отсутствие токсических свойств [119].

Учитывая полученные экспериментальным путем данные рентгеноспектрального анализа наноалюминия и железорудного концентрата, обнаруженные индивидуальные элементы были условно приняты за возможные идентификационные технологические параметры взрывчатого вещества и сведены в таблице 23.

Таблица 23 – Возможные идентификационные технологические параметры взрывчатого вещества зашифрованные в маркирующей композиции на основе наноалюминия и железорудного концентрата

Элемент	Концентрация, %	Идентификационные данные
Алюминий	99,52	Наименование взрывчатого вещества – «Гранулит М»
Железо	55,35	Наименование изготовителя – ТОО «Альфа»
Кальций	31,28	Наименование конечного пользователя – ТОО «Омега»
Марганец	1,48	Каждый определенный элемент условно может обозначать определенный месяц изготовления и год, а при условии постоянной концентрации – теоретически можно вывести цифровое значение номера партии продукции.
Хром	1,10	
Титан	1,20	
Сера	10,10	

Таким образом была приготовлена маркирующая композиция на основе наноалюминия – 95% и железорудного концентрата – 5%, которая была исследована методом рентгеноспектрального анализа. Результаты рентгеноспектрального анализа маркирующей композиции на основе наноалюминия и железорудного концентрата приведены на рисунке 62.

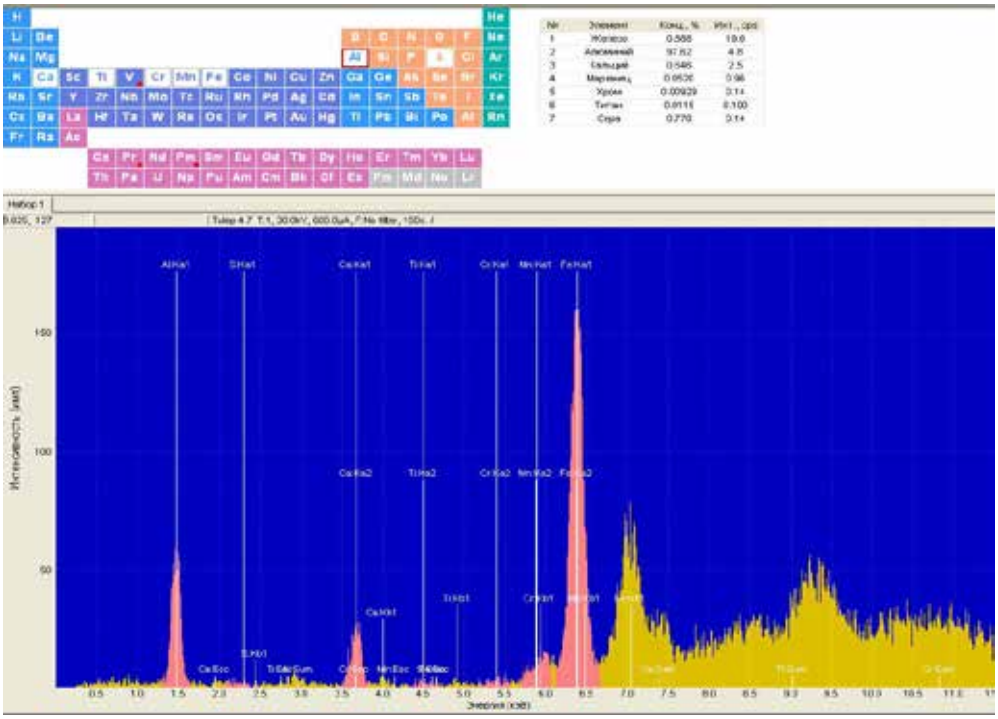


Рисунок 62 – Рентгеноспектральный анализ маркирующей композиции на основе наноалюминия и железорудного концентрата

По результатам исследования на рентгенограмме маркирующей композиции на основе наноалюминия и железорудного концентрата видны интенсивные пики идентификации следующих соединений: алюминия (97,62%), железа (0,89%), кальция (0,64%), марганца (0,05%), хрома (0,009%), титана (0,01%) и серы (0,78%). Так же можно наблюдать резкое понижение концентраций составных элементов железорудного концентрата, что может быть связано с разницей в дисперсности частиц железорудного концентрата и наноалюминия, более мелкие частицы которого могут концентрироваться (напыляться) тонким слоем на более крупные частицы сплава железорудного концентрата.

Чтобы подтвердить или опровергнуть данные выводы были проведены исследования морфологии и микроструктуры маркирующей коппозиции на основе наноалюминия и железорудного концентрата.

Таким образом, из снимков, представленных на рисунке 63, видно как мелкодисперсные частицы наноалюминия размером 106,8 nm распределены тонким слоем на поверхности частиц сплава железорудного концентрата размер которых превышает 5 μm. В результате исследования удалось подтвердить предположение, что понижение концентраций составных элементов железорудного концентрата, выявленное в результате рентгеноспектрального анализа, связано с разницей в дисперстности частиц железорудного концентрата и наноалюминия.

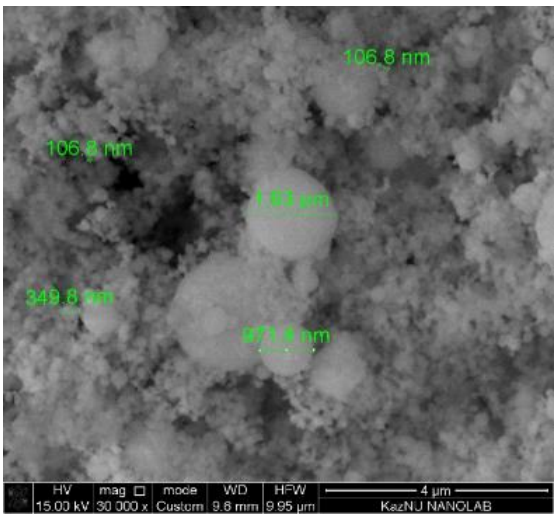


Рисунок 63 − Электронный снимок маркирующей композиции на основе наноалюминия и железорудного концентрата

Учитывая полученные данные рентгеноспектрального анализа маркирующей композиции на основе наноалюминия и железорудного концентрата было решено для данного эксперимента сократить количество условно зашифрованной информации о взрывчатом составе в маркирующей композиции. Данные представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Идентификационные технологические параметры взрывчатого вещества зашифрованные в готовой маркирующей композиции на основе наноалюминия и железорудного концентрата

Элемент	Концентрация, %	Идентификационные данные
Алюминий	97,62	Наименование взрывчатого вещества – «Гранулит М» по ГОСТ 21987–76
Железо	0,89	Наименование изготовителя – ТОО «Альфа»
Кальций	0,64	Наименование конечного пользователя – ТОО «Омега»
Марганец	0,05	месяц изготовления

5.3 Экспериментальное введение маркирующей композиции на основе наноалюминия и балхашского концентрата в состав взрывчатого вещества «Гранулит М» в лабораторных условиях и введение в его состав

Учитывая особенности промышленного изготовления смесевых взрывчатых веществ, для введения в их состав маркирующей композиции на основе наноалюминия и железорудного концентрата было рассмотрено два метода:

1) Метод «сухого введения» – когда маркирующая композиция вводится в состав взрывчатой смеси напрямую в процессе изготовления.

На примере наноалюминия, эмпирическим методом было установлено минимальное его количество, необходимое для равномерного распределения в составе взрывчатого вещества «Гранулит М» (94,5% сыпучей фазы окислителя с 5,5% жидкого нефтепродукта).

С целью сохранения кислородного баланса взрывчатого вещества близкого к нулевому, пропорционально замещали содержание жидкого нефтепродукта наноалюминием. Наноалюмий вводили в составы взрывчатого вещества в следующем порядке: при помощи механической лабораторной лопастной мешалки смешивали гранулы аммиачной селитры с жидким нефтепродуктом и далее порционно при непрерывном перемешивании вводили нужное количество наноалюминия. Далее полученная смесь отстаивалась 24 часа, после чего визуально оценивалась равномерность распределения частиц наноалюминия в составе взрывчатого вещества. Полученные данные наблюдения заносились в таблицу 25.

В результате эксперимента установлено, что маркирование смесевых взрывчатых веществ порошкообразной мелкодисперсной маркирующей композицией методом «сухого введения», в количествах достаточных для равномерного распределения в составе взрывчатого вещества (не менее 2%), приводит к изменению рецептурного состава.

Таблица 25 – Данные имперического определения минимального количества маркирующей композиции в составе взрывчатого вещества «Гранулит М», добавленной методом «сухого введения»

№ п/п	Кол-вою НА, %	Кол-во. АС, %	Кол-во. НП, %	Результаты наблюдения
1	0,1%	94,5%	5,4%	гранулы АС равномерно омаслены, на 5% гранул зафиксированы следы частиц НА
2	0,5%	94,5%	5,0%	гранулы АС равномерно омаслены, на 10–15% гранул зафиксированы следы частиц НА
3	1%	94,5%	4,5%	гранулы АС равномерно омаслены, на 30-40% гранул зафиксированы следы частиц НА
4	1,5%	94,5%	4,0%	гранулы АС омаслены не равномерно, на 70% гранул зафиксированы следы частиц НА, часть которого осела на дне емкости

Продолжение таблицы 25

5	2%	94,5%	3,5%	гранулы АС омаслены не равномерно, на 100% гранул зафиксированы следы частиц НА, более 50% которого осела на дне емкости

По нижеприведенному расчету наглядно видно как при добавлении наноалюминия изменилось суммарное количество грамм-атомов элементов в брутто формуле:

– не маркированный состав взрывчатого вещества

$$945/80\times NH_4NO_3+55/170\times C_{12}H_{26}$$
$$11{,}81\times NH_4NO_3+0{,}32\times C_{12}H_{26}$$

– замаркированный состав взрывчатого вещества

$$945/80\times NH_4NO_3+35/170\times C_{12}H_{26}+20/27\times Al$$
$$11{,}81\times NH_4NO_3+0{,}2\times C_{12}H_{26}+0{,}74\times Al$$

На основе приведенных реакции был составлен материальный баланс по элементно с количество грамм–атомов элементов в брутто формуле взрывчатого вещества «Гранулит М» до и после добавления маркирующей композиции методом «сухого введения». Данные о суммарном количестве грамм-атомов элементов в брутто формуле взрывчатого вещества «Гранулит М» до и после добавления маркирующей композиции методом «сухого введения» приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Суммарное количество грамм–атомов элементов в брутто формуле взрывчатого вещества «Гранулит М» до и после добавления маркирующей композиции методом «сухого введения»

Наименование элемента	Суммарное количество грамм–атомов элементов	
	до маркирования	после маркирования
å N	11,81×2 = 21,98	11,81×2 = 21,98
å C	0,35×12 = 4,2	0,2×12 = 2,4
å H	11,81×4 + 0,32×26 = 49,9	11,81×4 + 0,2×26 = 52,44
å O	11,81×3 = 35,43	11,81×3 = 35,43
å Al	0,004	0,74

Из вышеприведенных реакций видно, что при добавлении в состав взрывчатого вещества наноалюминия в количестве 2%, последний будет активно участвовать в реакции взрывчатого превращения. Кроме того, учитывая пожаро- и взрыво-опасность наноалюминия и других мелкодисперстных металов

использование их в больших количествах представляет повышенную опасность, а из-за высокой стоимости становится еще и экономически не целесообразным.

2) Метод введения маркирующей композиции в состав взрывчатых веществи через жидкий горючий компонент.

В рамках данной работы в предыдущих разделах 3 и 4 был эффективно использован метод введения маркирующих композиций в составы смесевых взрывчатых веществ именно через жидкий горючий компонент. По этому методу, при введении маркирующей композиции в жидкий нефтепродукт в количестве из расчета 10 г/тонну взрывчатого вещества, можно было наблюдать моментальное осаждение частиц наноалюминия и железорудного концентрата, как показано на рисунке 64, что в промышленных условиях приведет к необходимости оборудования емкости с жидким нефтепродуктом механическим перемешивающим устройством.

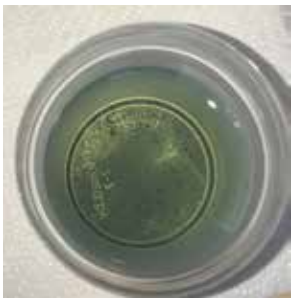
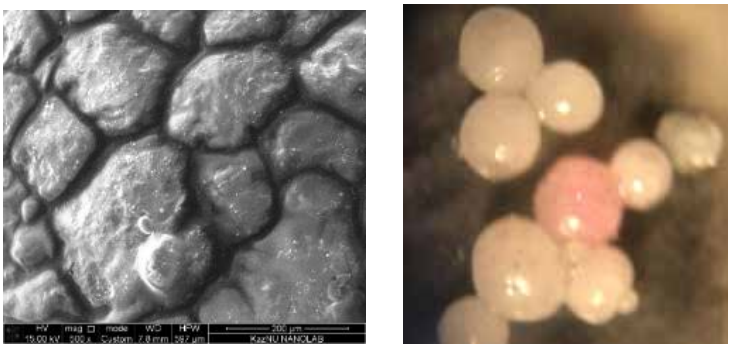


Рисунок 64 – Процесс осаждения маркирующей композиции в приборном масле

После механического перемешивания 94,5% сыпучей фазы окислителя (аммиачной селитры) с 5,5% приборного масла, можно было на поверхности гранул аммиачной селитры, смоченной приборным маслом, визуально наблюдать наличие частиц маркирующей композиции, как показано на рисунке 65.



а б

а – электронный; б – оптический.

Рисунок 65 – Снимки взрывчатого вещества «Гранулит М» с маркирующей композицией на основе наноалюминия и железорудного концентрата

На снимках можно отчетливо наблюдать наличие частиц наноалюминия и железорудного концентрата на каджой отдельной грануле аммиачной селитры, которые при этом достаточно омаслены, что активно способствует удерживанию частиц маркирующей композиции.

После проведения рентгеноспектрального анализа взрывчатого вещества «Гранулит М» с маркирующей композицией на основе наноалюминия и железорудного концентрата и сравнения полученных данных с данными рентгеноспектрального анализа чистой маркирующей композицией, из данных таблицы 27 хорошо видны значения погрешностей концентраций веществ, составляющих маркирующую композицию.

Таблица 27 – Данные рентгеноспектрального анализа маркирующей композиции и взрывчатого вещества «Гранулит М» с маркирующей композицией на основе наноалюминия и железорудного концентрата

Элемент	Концентрация, %			Идентификационные данные
	95% НА + 5% ЖРК	«Гранулит М»	Погрешность, %	
Алюминий	97,62	96,78	-0,84	Наименование взрывчатого вещества – «Гранулит М»
Железо	0,89	0	-0,89	Наименование изготовителя – ТОО «Альфа»
Кальций	0,64	0,985	+0,345	Наименование конечного пользователя – ТОО «Омега»
Марганец	0,05	0,236	+0,186	Месяц изготовления

Таким образом, проанализировав идентификационные технологические параметры взрывчатого вещества зашифрованные в готовой маркирующей композиции на основе наноалюминия и железорудного концентрата, данные имперического определения минимального количества маркирующей композиции в составе взрывчатого вещества «Гранулит М», добавленной методом «сухого введения» и проанализировав суммарное количество грамм-атомов элементов в брутто формуле взрывчатого вещества «Гранулит М» до и после добавления маркирующей композиции методом «сухого введения», был сделан вывод о невозможности привязки идентификационных данных к цифровым значениям концентраций элементов, входящих в состав маркирующей композиции. Идентификационные данные целесообразно привязывать к определенным химическим элементам по отдельности, что подтвердили данные ренгеноспектрального анализа.

Следует отметить, что несмотря на очень активные позиции в энергетическом плане наноалюминия по данным таблицы 26 мы можем идентифицировать, что количество алюминия сохранается в составе «Гранулит М» с погрешностью 0,84%. Также, предположительно, при проведении идентификации физико-химическими методами следов взрывчатого вещества после его взрывчатого разложения можно столкнуться с определенными сложностями, связанными с не только малым количеством маркера, но и активностью наноалюминия вступающего в реакцию окисления в составе взрывчатого вещества.

Согласно принципа Бертло [120] реакция взрывчатого превращения Гранулита М с добавкой 0,01% маркирующей композиции на основе наноалюминия будет иметь вид:

$$11{,}81\times NH_4NO_3+0{,}32\times C_{12}H_{26}+0{,}004\times Al = 0{,}00153A1_2O_3+4{,}2CO_2+25H_2O+10{,}99N_2+1{,}04O_2$$

Согласно этой теории в процессе взрывчатого превращения в данной системе происходит полное окисление алюминия до оксида $A1_2O_3$, и вследствие этого идентифицировать наноалюминии в конечных продуктах следует по количеству его оксидов. И на данном этапе следует фиксировать оксид алюминия как идентификатор.

Согласно проведенным исследованиям был сделан вывод, что при использовании тонкодисперсных металлов и их сплавов для маркирования (мечения) смесевых взрывчатых веществ принципиально возможно, при условии их введения в составы взрывчатых веществ через жидкий горючий компонент при постоянном перемешивании для равномерного распределения. Идентификацию замаркированных таким образом взрывчатых веществ целесообразно проводить методом рентгеноспектрального анализа по наличию определенных металлов-маркеров, а остатков фрагментов на месте взрыва – по наличию окислов металлов-маркеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы химические составы на основе полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200, в результате чего определены их физико-химические свойства, такие как кинематическая вязкость, термические показатели, растворимость в жидких компонентах взрывчатых веществ, а также методами хроматографического анализа, рентген- и масс-спектроскопии, определены маркирующие свойства полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200.

2. Разработаны маркирующие композиции на основе полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 и на АО «Орика-Казахстан» практически опробованы для маркировки промышленного смесевого взрывчатого вещества «ANFO». Далее методом ГЖХ в исследуемых образцах взрывчатого вещества «ANFO» по наличию двух характерных пиков (время выхода пиков 21,62 мин. и 24,5 мин.) идентифицирована маркирующая композиция на основе полиметилсилоксановой жидкости РМХ-200, с интенсивностью пиков при концентрации 240 ед. и 320 ед. соответственно.

3. Разработаны маркирующие композиции на основе смесей 1,4-бис(1,3,5-триметилфениламино) антрахинона, нигрозина, 4-диэтиламиноазобензолано) и 5-гидрокси-3-метил-4(2,4-диметилфенилазо)-1-фенилпиразола, обладающих особыми маркирующими свойствами, которые позволили визуализировать эмульсионное взрывчатое вещество «Senatel Magnum» и установить необходимую идентификационную информацию.

4. Исследована маркирующая композиция на основе наноалюминия и железорудного концентрата, как альтернатива способа маркирования взрывчатых веществ редкоземельными металлами. Определена возможность методом рентгеноспектрального анализа идентифицировать взрывчатые вещества по наличию в них мелкодисперсных частиц металлов и их сплавов, а также проводить идентификацию данных взрывчатых веществ по фрагментам с места взрыва, на которых имеются остатки окислов металлов-идентификаторов. Например, в процессе взрывчатого превращения происходит полное окисление алюминия до оксида $A1_2O_3$.

5. Физико-механическими методами анализа и неразрушающего контроля установлено, что маркирующие композиции на основе полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200 и смесей 1,4-бис(1,3,5-триметилфениламино) антрахинона, нигрозина, 4-диэтиламиноазобензолано) и 5-гидрокси-3-метил-4(2,4-диметилфенилазо)-1-фенилпиразола безопасны для жизни и здоровья людей и не оказывают негативного воздействия на потребительские свойства и безопасность взрывчатых веществ чувствительных к капсюлю–детонатору.

6. С 1 января 2021 г. [121], разработанные маркирующие композиции и методы идентификации смесевых взрывчатых веществ могут быть эффективно применены в Республике Казахстан для контроля оборота промышленных взрывчатых веществ, что подтверждено актом внедрения, приведенном в приложении Б.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Данилин Ю.Г. Взрывчатые вещества, пиротехника, средства инициирования в послевоенный период. – СПб.: Издательство «Гуманистика», 2001. – 934 с.

2 Суханов А.Ф., Кутузов Б.Н. Разрушение горных пород взрывом. – М.: Недра, 1983. – 341 с.

3 Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. – М.: Оборонгиз, 1949. – 112 с.

4 Росси Б.Д., Поздняков З.Г. Промышленные взрывчатые вещества и средства взрывания. Справочник. – М.: Недра, 1971. – 176 с.

5 Соснин В.А., Межерицкий С.Э. Состояние и перспективы развития промышленных взрывчатых веществ в России и за рубежом // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19, №19. – С. 84-89.

6 Рыспаев С.Д. «Казахвзрывпром» – дела и люди. – Алматы: АО «Казахвзрывпром», 2008. – 228 с.

7 Барон В.Л., Кантор В.Х. Техника и технология взрывных работ в США. – М.: Недра, 1989. – 376 с.

8 Соколов Н.А. Курс теории взрывчатых веществ. – М.: ОНТИ, 1937. – 384 с.

9 Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1988. – 358 с.

10 M.I. Tulepov, Sh.E. Gabdrashova, N.M. Rakhova, L.R. Sassykova, A. Baiseitov, Zh. Elemesova, M.A. Korchagin, S. Sendilvelan, I.A. Pustovalov, Z.A. Mansurov. Development of gas–generator chemical cartridges working in the mode of non–explosive destructive mixture // Rasayan Journal of Chemistry. – 2018. – Vol.11, №1. P. 287-293.

11 Кук, Мелвин А. Наука о промышленных взрывчатых веществах. – М.: Недра, 1980. – 455 с.

12 Сивенков В.И., Иляхин С.В., Маслов И.Ю. Эмульсионные взрывчатые вещества и неэлектрические системы инициирования. – М.: Щит–М, 2013. – 317 с.

13 Kale D.S. New slurry explosives // The Indian mining & engineering journal. – 1982, – Vol.21, №12. P. 18-23.

14 Соснин В.А., Межерицкий С.Э. Состояние и перспективы развития промышленных взрывчатых веществ в России и за рубежом // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19, №19. – С. 84-90.

15 Кутузов Б.Н. Взрывные работы. – М.: Недра, 1988. – 383 с.

16 Зуйков А.И., Герасимов В.А. Промышленные взрывчатые вещества и средства взрывания. – Тула.: Мир, 1979. – 63 с.

17 Колганов Е.В., Соснин В.А. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества. 1–я книга (Составы и свойства). – Дзержинск: ГосНИИ «Кристалл», 2009. – 592 с.

18 Носыко Ф.Л., Беляев А.Г., Додух В.Г. Эмульсионные взрывчатые вещества «Нитронит» // Журнал «Горная Промышленность». – 2013. – №5 (110).

– С. 24.

19 Чж.В. Хань, С. Сэнь, Л.Ф. Се, Ю.Ч. Хань. Применение эмульсионных взрывчатых веществ для синтеза наночастиц оксида церия // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т.50, №4. – С. 117-123.

20 Ванг Ксюгуанг. Эмульсионные взрывчатые вещества. –Пекин: «Metallurgical Industry Press», 1994 – 380 с.

21 Генералов М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ: Учебное пособие для вузов. – М.: Академкнига, 2004. – 397 с.

22 Энергетические конденсированные системы: Краткий энциклопедический словарь / под ред. Жукова Б.П. –М.: Янус–К, 1999 – 596 с.

23 Сухаревский М. Взрывчатые вещества и взрывные работы. – М.: «Книга по Требованию», – 2012. – 508 с.

24 Рассел Джесси. Взрывчатые вещества. – М.: «Книга по Требованию», 2012. – 137 с.

25 Бейсебаев А.М., Тамбиев Г.И. Изготовление и применение бестротиловых взрывчатых веществ в Казахстане // Горный журнал. – 2008. – №5. – С. 47-50.

26 Кушнеров П.И., Панчишин В.Я., Панчишин О.В. Современные тенденции в области взрывных работ и взрывчатых веществ // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2012. – №2. – С. 163-170.

27 Фомичева Л.В. Взрывчатые вещества. Основные свойства. Технология изготовления и переработки. – Саров: РФЯЦ–ВНИИЭФ, 2007. – 452.

28 Кочетков А.М. Установление степени общественной опасности незаконного оборота взрывчатых веществ // Вестник Нижегородской академии МВД России. – 2017. – № 4 (40). – С. 153-159.

29 M. Marshall, J. Oxley. Aspects of explosives detection. – UK.: Elsevier Science, 2008. – 302 с.

30 Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ: учебник для вузов. 3-е изд. – Л.: 1981. – 312 с.

31 Кук М.А. Наука о промышленных взрывчатых веществах: – М.: Недра, 1980. – 453 с.

32 Светлов Б.Я., Яременко Н.Е. Теория и свойства промышленных взрывчатых веществ. – М.: «Недра», 1973. – 208 с.

33 Шерман Ф. Эмульсии. – Л.: Химия, 1972. – 448 с.

34 Девисилов В.А., Дроздова Т.И., Тимофеева С.С. Теория горения и взрыва: практикум. Учебное пособие. – М.: Форум: НИЦ ИНФРА-М, 2015. – 384 с.

35 Козырев С.А., Едигарев С.А., Власова Е.А., Соколов А.В. Комплексный метод оценки взрывчатых и газовых характеристик промышленных ВВ // Журнал «Записки Горного института». – 2007. – Т.171. – С. 195-202.

36 Конвенция о маркировке пластических взрывчатых веществ в целях их обнаружения, принятая в Монреале на дипломатической конференции,

проведенной ИКАО 12 февраля - 1 марта 1991 г., часть 2 «Маркирующие вещества». – http://www.un.org. – С. 6-7

37 Орлова Е.Ю. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. – М.: 1969. – 75 с.

38 Marking, rendering inert, and licensing of explosive materials: Interim report / Committee on marking, rendering inert, and licensing of explosive materials, National Research Council. – London, 1997. – 48 p.

39 Ильин Д.В., Печенев Ю.Г., Ахметов И.З., Соснин В.А., Судаков В.В., Гущин Д.А., Морозов К.Е. Разработка технологии маркирования промышленных взрывчатых веществ // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19, №19. – С. 53-57.

40 R.K. Sinha, Himanshu Shekhar, A. Subhananda Rao, Haridwar Singh. Modelling of DMNB content for marked plastic explosives. – Hyderabad: Defence Science Journal, 2007. - P. 811-815.

41 Большаков В.В., Иосипенко С.Я., Кутузов Б.Н., Маслов И.Ю., Пупков В.В., Сёмин А.С. Способ химической маркировки взрывчатых веществ в целях обнаружения остатков ВВ и отказавших зарядов с последующей идентификацией производителя и даты изготовления «Взрывное дело» – научно–технический сборник. – 2008. – Т.100/57. – С. 115–123.

42 Пташник А.В. Метод количественного анализа структуры многофазных сплавов с дисперсными включениями с использованием электронной микроскопии // Научно–технические ведомости Санкт–Петербургского государственного политехнического университета. – 2015. – №2(219). – С. 126-140.

43 Ушаков М. Справочник для инженеров и мастеров по производству взрывчатых веществ. – М.: Госхимтехиздат, 1934. – 234 с.

44 Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – М.: Оборонгиз, 1960. – 396 с.

45 Jai Prakash Agrawal. High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics. – Gorakhpur University, 2010. – 464 p.

46 Пат. 4087 Республика Казахстан МПК C06B 43/00. Малогазовый замедлительный состав/ Габдрашова Ш.Е., Тулепов М.И., Элоуади Б., Рахова Н.М., Пустовалов И.А., Абдракова Ф.Ю; 2018/0642.2; заявл. 07.09.2018; опубл. 21.06.2019.

47 Айрапетян В.С., Бакуменко М.С., Губин С.Г. Методы обнаружения взрывчатых веществ // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2013. – Т.2. – С. 269 - 275.

48 Damien Rembelski, Christelle Barthet, Céline Frénois, Geoffrey Gregis. Improvement of Explosive Detection with a Fluorescent Sensor Using a Heating Device // Тезисы докл. The 28th European Conference on Solid-State Transducers, Procedia Engineering. – London, 2014. – P. 208 - 211.

49 Найденова Т.В., Вавилов А.Ю. К вопросу о возможности применения колориметрического метода при установлении давности пятен крови // Проблемы экспертизы в медицине. – 2010. – Т.10, № 3-4 (39–40). – С. 16-18.

50 Кихтенко А.В., Елисеев К.В. Обнаружение взрывоопасных объектов:

аппаратурное обеспечение антитеррористических служб // Российский химический журнал. – 2005. – Т 29, №4. – С. 132-137.

51 Paul M. Pellegrino, Ellen L. Holthoff, Mikella E. Farrell. Laser-based optical detection of explosives. – USA: CRC Press, 2015. – 409 p.

52 Зырянов Г.В., Копчук Д.С., Ковалев И.С., Носова Э.В., Русинов В.Л., Чупахин О.Н. Хемосенсоры для обнаружения нитроароматических (взрывчатых) веществ // Успехи химии. – 2014. – №83(9). – С. 783-819.

53 Найденова Т.В., Вавилов А.Ю. Колориметрическое определение давности образования следов крови // Судебная экспертиза. – 2012. – № 2 (30). – С. 126-131.

54 Семейкин Н.П., Шаршин Ю.А., Эквист Б.В. Обнаружение взрывчатых веществ на основе ядерного квадрупольного резонанса // Горный информационно–аналитический бюллетень. – 2011. – № 4. – С. 396-397.

55 Гречишкин В.С., Синявский Н.Я. Новые физические технологии: обнаружение взрывчатых и наркотических веществ методом ядерного квадрупольного резонанса // УФН. –1997. – Т.167, № 4. – С. 413-427.

56 Грузнов В.М. Прямые методы обнаружения взрывчатых веществ // Горение и плазмохимия. – 2011. – № 11-12. – С. 69-73.

57 H. Kimble. Critical review of novel detection methods for buried explosives. – London: The journal of the institute of explosives engineers, 2014. – P. 12-15.

58 Пат. RU2484451C2 Российская Федерация МПК G01N23/083. Рентгеновский способ определения вещества вложения в инспектируемом объекте по значениям плотности и эффективности атомного номера / Витюк П.В., Гришин С.В., Кулаков С.Е., Мищенко А.В., Серов А.Я.; 2008115621/28; заявл. 23.04.2008; опубл. 27.10.2009.

59 Hans A. Van Sprang. Fundamental parameter methods in XRF spectroscopy. Advances in X-ray Analysis. – Berlin, 2000. – 15 p.

60 M. Gierlik n, S. Borsuk, Z. Guzik, J. Iwanowska, Ł. Kaźmierczak, S. Korolczuk, T. Kozłowski 1, T. Krakowski, R. Marcinkowski, L. Swiderski, M. Szeptycka, J. Szewiński, A. Urban SWAN detection of explosives by means of fast neutron activation analysis in nuclear instruments and methods in physics research. – USA: A/ ELSEVIER, 2015. – P. 15-17.

61 Грузнов В.М., Балдин М.Н., Макась А.Л., Титов Б.Г. Развитие в России методов обнаружения взрывчатых веществ // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т.11, №66. – С. 1236-1246.

62 Набиев Ш.Ш., Палкина Л.А. Современные технологии обнаружения и идентификации взрывчатых веществ и взрывных устройств // Химическая физика. – 2017. – Т.36, №10. – С. 3-54.

63 Михайлов Ю.М., Колганов Е.В., Соснин В.А. Безопасность аммиачной селитры и ее применение в промышленных взрывчатых веществах. – Дзержинск: ООО «Партнер–плюс», 2008. – 304 с.

64 Lindon J. Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry, 2nd Ed. –Academic press, 2010. – 3312 p.

65 Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г.

Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.

66 Миронович Л.М., Бабкина Э.С., Болук А.В. Исследование обгоревших остатков полимерных материалов методом газожидкостной хроматографии // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия Техника и технологии. – 2015. – 4(17). – С. 70-73.

67 Матвейчук В.В., Чурсалов В.П. Взрывные работы. Учебное пособие. – М.: Академический проект, 2002. – 384 с.

68 СТ РК ГОСТ Р 50835-2010. Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к трению при ударном сдвиге. – Введ. 2012-01-01 – Астана: РГП «КазИнСт», 2012. – С. 4-7: ил.

69 Кутузов, Б.Н., В.А. Белин. Проектирование и организация взрывных работ. – М.: Горная книга, 2012. – 416 с.

70 ГОСТ 4545-88. Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару. – Введ.1989-01-07 – М: Госстандарт союза ССР: Издательство стандартов, 1989. – С. 5-10: ил.

71 Соболевский М.В., Музовская О.А., Поспелова Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – М.: Химия, 1975. – 296 с.

72 Гуззитаева М.Ф., Неёлова О.В. История развития химии кремнийорганических соединений // Международный студенческий научный вестник. – 2018. – № 6. – С. 1-8.

73 Хананашвили Л.М., Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. – М.: Химия, 1983. – 416 с.

74 Крешков А.П. Кремнийорганические соединения в технике. – М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1956. – 290 с.

75 Кормачев В.В. Химия кремнийорганических соединений. Методические указания к лабораторным занятиям. – Чебоксары: ЧГУ, 1982. – 48 с.

76 Бажант В. Силиконы – кремнийорганические соединения, их получение, свойства и применение. – М.: Госхимиздат, 1960. – 700 с.

77 Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. – Новосибирск: Наука, 1976. – 413 с.

78 Долгова М.А., Галеев А.Д., Поникаров С.И. Исследование процесса испарения летучих жидкостей // Пожаровзрывобезопасность. – 2009, – Т18, № 5. – С. 42-44.

79 Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. – М.: ГХИ, 1955. – 520 с.

80 ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартинформ, 2014. – III. – 11 с: ил. ; 29 см.

81 Пат. RU2495860C1 Российская Федерация МПК C06B 23/00, G01N 33/22. Способ маркировки взрывчатого вещества / Бачурин Л.В., Маслов И.Ю., Юдин Н.В.; 2012123402/05; заявл. 06.06.2012; опубл. 20.10.2013.

82 Пустовалов И.А., Мансуров З.А., Тулепов М.И., Алиев Е.Т., Алешкова С.В., Байсеитов Д.А., Габдрашева Ш.Е., Елемесова Ж.К., Руики Шен.

Современные проблемы идентификации промышленных взрывчатых составов на основе нитрата аммония // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия химии и технологии. – 2017, – № 2. – С. 83-91.

83 Паспорт безопасности химической продукции «SIM» СТ ТОО 141140001438-001-2015. – Алматы: ТОО «ЭСЦВМ», 2015. – 18 с.

84 Технический регламент Таможенного союза 028/2012 «О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе» статья 4 «Маркировка взрывчатых веществ». – http://adilet.zan.kz. – 3 с.

85 Кушнеров П.И., Панчишин В.Я., Панчишин О.В. Современные тенденции в области взрывных работ и взрывчатых веществ // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2012, – №2. – С. 163-170.

86 Шидловский А. Основы пиротехники. – М.: ГИОП, 1943. – 248 с.

87 Белин В.А., Парамонов Г.П., Жижиг Жамьян. Особенности изготовления и применения смесевых взрывчатых веществ типа АСДТ на горных предприятиях Монголии // Записки Горного института. – 2018, – Т. 232. – С. 364-367.

88 Литовка О.Б., Чугреева Е.Ю., Старшинов А.В., Козак Г.Д. Физико-химические характеристики простейших составов на основе пористой гранулированной аммиачной селитры // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т.21, № 5. – С. 35-40.

89 СТ АО 39302496-003-2009. Вещества взрывчатые промышленные Senatel Magnum, Fortel Plus 65 (Сенатэл Магнум, Фортэл Плюс 65) Технические условия. – М: АО «Орика-Казахстан», 2009, – С. 1-21: ил.

90 Измайлов Б.И., Шарипов Р.М., Валеева Л.Д., Гадельшина Э.А., Вильданова А.И. Ассортимент применяемых красителей для текстильных материалов // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т.18, №15. – С. 180-182.

91 Pustovalov Igor, Aleshkova Svetlana. Safety problems of commercial cap–sensitive emulsion explosives turnover in the territory of the Republic of Kazakhstan // Материалы Международной конференции «26th ICDERS – July 30th – August 4th, 2017 – Boston, MA». – Бостон, 2017. – С. 1-5.

92 Pustovalov I.A., Tulepov M.I., Spanova G.A., Suleimenov E.Y., Gabdrashova Sh., Rakhova N.M., Abdrakova F.Y. Experimental study of the characteristics of combustion and ignition of coal briquette with ammonium nitrate–sulfur–technical carbon // Материалы Международной конференции «Carbon 20191 4-19.07.2019». – Лексингтон, 2019. – С.1-2.

93 Старшинов А.В. Овян А.И., Фадеев В.Ю. Некоторые принципиальные основы и технические особенности применения аммиачной селитры в смесевых ВВ // Взрывное дело. – 1998. – №91/48. – С. 147-153.

94 Перельман В.И. Краткий справочник химика. – М.: Химия, 1964. – 619 с.

95 Baiseitov D.A., Tulepov M.I., Tursynbek S., Sassykova L.R., Nazhipkyzy M., Gabdrashova Sh.E., Kazakov Y.V., Pustovalov I.A., Abdrakova F.Y., Mansurov Z.A., Dalton A. Processing of the bottomhole zones of oil wells with use of the carbon

nanomaterials // Rasayan Journal of Chimistry. – 2017. – Vol.10, №2. P. 344-348.

96 Baiseitov D., Tursynbek S., Tulepov M., Sassykova L., Nazhipkyzy M., Gabdrashova Sh., Kazakov Y., Pustovalov I., Abdrakova F., Mansurov Z., Dalton A. Use of the nanostrured soot in gas generators for processing of a bottomhole zone of oil wells // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2018. – Vol.53, №3. P. 543-548.

97 Tulepov M.I., Baiseitov D.A., Gabdrashova Sh.E., Sassykova L.R., Kazakov Y.V., Tursynbek S., Toshtay K., Pustovalov I.A., Abdrakova F.Y., Mansurov Z.A., Dalton A. Development and research of components of the gas–generator compositions based on potassium chlorate // Rasayan Journal of Chimistry. – 2017. – Vol.10, №4. P. 1145-1150.

98 Gabdrashova Sh.E., Rakhova N.M., Pustovalov I.A., Elemesova Zh., Tulepov M.I., Korchagin M.A., Sassykova L.R., Sendilvelan S., Baiseitov D.A. Preparation of mechanically activated mixtures of titanium with the carbon nanotubes and study of their properties under thermal explosion // Rasayan Journal of Chimistry. – 2018. – Vol.11, №1. P. 324-330.

99 Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. Учебное пособие. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.

100 Старшинов А.В. Овян А.И., Фадеев В.Ю. Способ скрытной информативной маркировки промышленных взрывчатых веществ // Горный журнал. – 2016. – №6. – С. 78-81.

101 СТ АО 39302496-003-2009. Вещества взрывчатые промышленные Senatel Magnum, Fortel Plus 65 (Сенатэл Магнум, Фортэл Плюс 65) Технические условия. – М: АО «Орика-Казахстан», 2009, – С. 1-21: ил.

102 ГОСТ 28366-89. Реактивы. Метод тонкослойной хроматографии. – Введ. 1991-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1990. – 10 с: ил., табл. ; 22 см.

103 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.

104 ГОСТ 14839.15-69. Взрывчатые вещества промышленные. Метод определения способности к передаче детонации на расстояние. – Введ. 1970-01-01. – М: Межгосударственный стандарт, 1969. – С. 69-71: ил.

105 ГОСТ 14839.19-69 Взрывчатые вещества промышленные. Методы определения полноты детонации. – Введ. 1970-01-01. – М: Межгосударственный стандарт, 1969. – С. 69-71: ил.

106 Баум Ф.А., Станюкович К.П., Шехтер Б.И. Физика взрыва. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. – 801 с.

107 Аванесов Д.С. Практикум по физико-химическим испытаниям взрывчатых веществ. – М.: ГИОП, 1959. – 166 с.

108 Орленко Л.П. Физика взрыва и удара. – М.: Физматлит, 2008. – 304 с.

109 Власов О.Е. Основы теории действия взрыва. – М.: ВИА, 1957. – 408 с.

110 Яковенков А. Г. Самопроизвольные взрывы аммиачно-селитренных взрывчатых веществ при отбойке сульфидных руд // Совершенствование техники и технологии взрывных работ. – М. : Недра, 1981. С. 68-77.

111 Code of practice. Elevated temperature and reactive ground. Edition 3. – Australian explosives industry and safety group Inc., June, 2012.

112 Филатов В.В. Реставрация настенной масляной живописи. – М.: «Изобразительное искусство», 1995. – 248 с.

113 Stuart B. H. Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications. – Wiley, 2004. – 242 p.

114 Алешкова С.В. Разработка методов идентификации взрывчатых веществ: магистерская диссертация. Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, 2018.

115 Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. – М.: Металлургия, 1987. – 232 с.

116 Pustovalov I., Gabdrashova S., Tulepov M., Elouadi B., Kazakov Y. Preparation and test of slowly burning energy–intensive materials with time–delay composition // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2019. – Vol.54, №3. P. 650-656.

117 Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. – М.: Машиностроение, 1972. – 208 с.

118 Pustovalov I.A., Elemesova Zh., Kamunur K., Shen Ruiqi. Research of the colorful pyrotechnic compositions based on binders with various color scale // Материалы Международной конференции «XV Всероссийская с международным участием школа–семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика Л.Г. Мержанова, 22.11.2017–24.11.2017». – Черноголовка, 2017. – С. 149-152.

119 Жуков Б.П. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь. – М.: Янус, 2000. – 556 с.

120 Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. – Новосибирск: Издательство Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, 2003. – 200 с.

121 Решение Совета Евразийской экономической комиссии от 17 марта 2017 г. № 11 о внесении изменений в пункт 2 Решения Совета Евразийской экономической комиссии от 20 июля 2012 г. № 57 по вопросу переноса вступления в силу положения технического регламента Таможенного союза «О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе» об обязательной маркировке промышленных взрывчатых веществ (пункт 1 статьи 4) на 1 января 2021 г. – https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71543434. – 1 с.

.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт испытаний взрывчатого вещества «ANFO», с введенной в его состав маркирующей композицией

УТВЕРЖДАЮ:
Генеральный директор
АО «Орика-Казахстан»

_____ Ю.А. Югай

АКТ
по результатам контрольных испытаний промышленного взрывчатого вещества ANFO СТ 233-1917-03-АО-004-2012, производства компании Орика-Казахстан, маркированного скрытым идентификационным маркером SIM-К

г. Усть-Каменогорск, ВКО **«26» мая 2017г.**

Комиссия в составе:

председатель Директор по производству АО «Орика-Казахстан» – В.В. Щетникова

члены комиссии:

от Комитета индустриального развития и промышленной безопасности Министерства по инвестициям и развитию РК
Главный эксперт Управления по государственному контролю горно-металлургической промышленности КИРПБ МИР РК – Э.З. Курумбаев

от Департамента КИРПБ МИР РК по ВКО
Главный специалист ОГНПБ Департамента КИРПБ МИР РК по ВКО – С.К. Баукенов

АО «Орика-Казахстан»
Главный инженер АО «Орика-Казахстан» – П.Н. Егоров

Начальник отдела технологии и качества АО «Орика-Казахстан» – В.Л. Фофанов

от ТОО «Экспертно-сертификационный центр взрывчатых материалов»
Директор, эксперт-аудитор ТОО «Экспертно-сертификационный центр взрывчатых материалов» – И.А. Пустовалов

от ООО «Глобал Майнинг Эксплозив-Раша», РФ
Специалист по БВР ООО «Глобал Майнинг Эксплозив-Раша» – П.А. Брагин,

назначенная на основании приказа №128/5 от 2 марта 2015 года по АО «Орика-Казахстан», провела контрольные испытания промышленного взрывчатого вещества ANFO СТ 233-1917-03-АО-004-2012, производства компании Орика-Казахстан, маркированного скрытым идентификационным маркером SIM-К в полном объеме, согласно утвержденных программ и методик и в соответствии с требованиями ТРТС 028/2012 «О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе» и «Правилами обеспечения промышленной безопасности для опасных производственных объектов, ведущих взрывные работы», утвержденных Приказом Министра по инвестициям и развитию Республики Казахстан от 30 декабря 2014 года № 343.

Контрольные испытания проведены на основании Закона Республики Казахстан от 11 апреля 2014 года № 188-V ЗРК «О гражданской защите» и писем КИРПБ МИР РК от №25-3/05-788 19.02.2015 и №25-3/05-2272 от 20.04.2015 года в период с 25.05.2015 по 26.05.2015г. на территории завода АО «Орика-Казахстан», ВКО по следующим показателям:

– внешний вид до и после введения маркера SIM-K;
– упаковка и маркировка тары;
– насыпная плотность до и после введения маркера SIM-K;
– процентное содержание компонентов в готовом продукте (экспресс метод);
– полнота детонации после введения маркера SIM-K;
– потребительские свойства продукции после введения маркера SIM-K;
– соответствие продукции требованиям промышленной безопасности после введения маркера SIM-K.

В результате проведения контрольных испытаний комиссия установила следующее:

Маркер SIM-K был введен в состав промышленного взрывчатого вещества ANFO СТ 233-1917-03-АО-004-2012 (партия №258 от 25 мая 2015 года) в количестве 0,01% путем предварительного его добавления в жидкую горючую фазу и распыления в процессе производства продукции. Процесс производства ANFO СТ 233-1917-03-АО-004-2012 проходил в штатном режиме и в процессе введения маркера SIM-K нарушен не был.
Было изготовлено, промаркировано и испытано ANFO СТ 233-1917-03-АО-004-2012 (экспериментальная партия) - 120 кг, взорвано 10 кг.

В процессе маркирования жидкой горючей фазы и непосредственно самой продукции ANFO СТ 233-1917-03-АО-004-2012 отобраны соответствующие опытные образцы для дальнейших исследований.

Далее установлено:

Наименование показателя	Нормативное значение	Фактическое значение	
		до маркировки	после маркировки
Внешний вид		сыпучие омасленые гранулы	сыпучие омасленые гранулы
Цвет	от светлого до темно-коричневого	светлый коричневый	светлый коричневый
Плотность, кг/м^3	700-900	900	900
Процентное содержание компонентов в готовом продукте			
селитра аммиачная	93,5 – 95,5	94,5	94,5
нефтепродукт	4,5 – 6,5	5,5	5,5
Упаковка и маркировка тары	по СТ 233-1917-03-АО-004-2012	Маркировка упаковки не нарушена, хорошо читаема и по содержанию соответствует СТ 233-1917-03-АО-004-2012	
Полнота детонации	Полная	Полная	Полная

Потребительские свойства продукции после введения маркера SIM-K соответствуют требованием СТ 233-1917-03-АО-004-2012, а также ANFO СТ 233-1917-03-АО-004-2012 по всем установленным в процессе проведения испытаний показателям соответствуст (до и после введения маркера SIM-K) требованиям промышленной безопасности Республики Казахстан.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ:

Рассмотрев результаты испытаний, и обменявшись мнением, комиссия решила:

1. Считать промышленное взрывчатое вещество ANFO СТ 233-1917-03-АО-004-2012 (в составе с маркером SIM-K и без маркировки) прошедшим контрольные испытания.

2. Учитывая положительные результаты контрольных испытаний рекомендовать промышленное взрывчатое вещество ANFO СТ 233-1917-03-АО-004-2012 (в составе с маркером SIM-K и без маркировки) для прохождения приемочных испытаний в производственных условиях горнодобывающих предприятий Республики Казахстан.

3. Рекомендовать ТОО «Экспертно-сертификационный центр взрывчатых материалов» продолжить дальнейшее проведение испытаний (исследований) по маркировке промышленных взрывчатых веществ скрытым идентификационным маркером SIM-K на заинтересованных предприятиях производителях и потребителях промышленных взрывчатых веществ Республики Казахстан.

4. Образцы ANFO СТ 233-1917-03-АО-004-2012 с введенным маркером SIM-K, дизельного топлива с введенным маркером SIM-K и образцы грунта с места взрыва ANFO СТ 233-1917-03-АО-004-2012 с введенным маркером SIM-K (полигона испытаний) передать на хроматографические исследования в Институт криминалистики МВД России.

Председатель комиссии _____ **В.В. Щетникова**

Члены комиссии:

_____ **Э.З. Курумбаев**

_____ **С.К. Баукенов**

_____ **П.Н. Егоров**

_____ **В.Л. Фофанов**

_____ **И.А. Пустовалов**

_____ **П.А. Брагин**

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт внедрения результатов диссертационной работы

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «Орика-Казахстан»



Югай Ю.А.

Акт внедрения на предприятии АО "Орика Казахстан" маркера, на основе органических жирорастворимых красителей для продукции: Вещество взрывчатое промышленное Senatel Magnum, класс опасности 1, подкласс 1.1, группа совместимости D по СТ АО 39302496-003-2009

I Описание и технические характеристики взрывчатого вещества «Senatel Magnum»

Промышленные взрывчатые вещества «Senatel Magnum» являются эмульсионными взрывчатыми веществами и представляют собой концентрированные дисперсии водных растворов – окислителей в среде углеводородов, содержащих добавку эмульгатора. Матричная эмульсия, составляющая основу эмульсионного взрывчатого вещества, сенсибилизируется посредством ввода в ее состав газогенерирующей добавки.

Эмульсионное взрывчатое вещество «Senatel Magnum» предназначено для заряжания скважин и шпуров в обводненных и сухих забоях на открытых и подземных горных разработках, кроме шахт, опасных по газу и пыли. «Senatel Magnum» может храниться и применяться во всех климатических зонах.

Эмульсионное взрывчатое вещество «Senatel Magnum» является капсюлечувствительным взрывчатым веществом, то есть инициирование производится от импульса капсюля-детонатора КД №8, электродетонатора, детонатора неэлектрической системы взрывания «EXEL», производимой компанией Акционерное Общество «Орика-Казахстан» в Казахстане, а также при помощи детонирующего шнура с навеской взрывчатого вещества не менее 12 г/м.

По области применения эмульсионное взрывчатое вещества «Senatel Magnum» отнесено к взрывчатым веществам II класса, по степени опасности при перевозке и хранении к взрывчатым материалам класса 1, подкласса 1.1, группе совместимости – D. Серийный номер ООН – 0241. Код экстренных мер – 24 Э.

Эмульсионное взрывчатое вещество «Senatel Magnum» изготавливается в заводских условиях Акционерного Общества «Орика-Казахстан».

Эмульсионное взрывчатое вещество «Senatel Magnum» состоит из двух основных фаз: эмульсионной фазы и твердой фазы (пористая аммиачная

селитра). Эмульсионная фаза (ЭФ) представляет собой смесь водных растворов окислителя, парафина и эмульгатора, готовящаяся на специальном оборудовании. Кроме того, в состав эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» добавляется порошок алюминия и газогенерирующие добавки для сенсибилизации состава.

Массовая доля компонентов в составе эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Массовая доля компонентов в составе эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum»

Наименование компонентов	Нормативное значение, %
Состав окислителя:	
1) аммиачная селитра кристаллическая или гранулированная;	57-60
2) перхлорат натрия моногидрат;	5-8
3) стабилизатор кислотности;	0,2-0,4
4) вода.	5-7
Состав горючего:	
1) парафин+воск;	3-4
2) эмульгатор;	1-2
Дополнительные компоненты:	
1) аммиачная селитра пористая;	18-20
2) алюминиевый порошок;	4,6-5,0
3) газогенерирующая добавка.	0,2-0,3

Эмульсионное взрывчатое вещество «Senatel Magnum» изготавливают в патронированном виде.

Эмульсионное взрывчатое вещество «Senatel Magnum» патронируют в полиэтиленовые рукава соответствующего диаметра. Боковой шов патронов сваривают, а торцы заделывают в «чуб» скрепками из алюминиевой проволоки диаметром от 2,5 до 3,0 мм по ГОСТ 14838. Скрепки после заделки торцов должны иметь форму сжатого кольца с перекрывающими друг друга концами и прочно удерживаться на «чубе» оболочки.

Эмульсионное взрывчатое вещество «Senatel Magnum» является капсюлечувствительным за счет того, что в своем составе содержит вещества для сенсибилизации состава. Как известно сенсибилизация – это процесс добавления к составу взрывчатого вещества компонентов, которые учеличивают чувствительность самого состава к различного рода воздействиям, в данном конкретном случае имеется в виду чувствительность к капсюлю.

Основные физико-химические и взрывчатые характеристики эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum», приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные физико-химические и взрывчатые характеристики ЭВВ «Senatel Magnum»

Наименование показателя	Значение показателя
Расчетные показатели:	
Кислородный баланс, %	- 1,75
Полная идеальная работа взрыва, кДж/кг	4433
Скорость детонации, в стальной оболочке: - патронов диаметром до 50 мм - патронов диаметром свыше 50 мм	 4,5-5,0 5,6-6,1
Объем газов взрыва, л/кг	878
Температура взрыва, К	2943
Экспериментальные показатели:	
Плотность ВВ в патроне, г/см^3	1,18-1,21
Критический диаметр в стальной оболочке, мм	18
Передача детонации на расстояние между двумя патронами, см, не менее: Диаметр патрона 27-50 мм.; Диаметр патрона более 50 мм.	 2-4 4-10
Водоустойчивость, час, не менее	100
Газовая вредность (концентрация вредных газов в пересчете на условную окись углерода), л/кг, не более	30
Чувствительность: - к удару, Дж, более - к трению, Н, более	 98 352,8
Диаметр патрона, мм	27-90
Минимальный рекомендуемый диаметр патрона, мм	27
Гарантийный срок хранения, месяц	12

Эмульсионное взрывчатое вещество «Senatel Magnum» бывает различных диаметров, соответственно от величины диаметра патрона будет зависеть и масса взрывчатого вещества в патроне. Это связано с тем, что данное взрывчатое вещество можно применять как в шпурах, так и в скважинах соответственно более мелкого диаметра и более крупного диаметра, глубина шпура или скважины в данном случае будет влиять и на длину изготавливаемого патрона. Кроме того выпускают короткие патроны большого диаметра для инициирования простейших аммиачно-селитренных ВВ, а для инициирования более «мощных» бризантных взрывчатых веществ или эмульсионных взрывчатых веществ можно применять патроны меньшей

массы и соответственно и меньшим диаметром. Основные размеры и вес патронов эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные размеры и вес патронов ЭВВ Senatel Magnum

Диаметр патрона, мм	Масса ВВ в патроне, г	Количество патронов в одном ящике, шт	Вес ВВ (нетто) в ящике, кг
27±1,2	200±10	100	20
32±0,9	400±15	50	20
34±0,9	500±15	40	20
36±0,9	500±15	40	20
38±0,9	600±20	40	24
40±0,9	600±20	40	24
50±2,0	600±20	40	24
75±2,5	1000±50	24	24
90±3,5	2200±110	12	26,4
90±3,5	2500±125	9	22,5

Пример условного обозначения промышленного эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» при заказе и в другой технической документации:

«Senatel Magnum» с диаметром патрона 34 мм и массой патрона 500 г - SM (34x500), СТ АО 393024 96-003-2009; Senatel Magnum (34x500), СТ АО 393024 96-003-2009 или Сенатэл Магнум (34x500), СТ АО 393024 96-003-2009.

II Состав и техническое описание элементного состава эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum»

Селитра аммиачная является основным элементом, входящим в состав взрывчатого вещества «Senatel Magnum», и составляет 57-60 % от общей смеси взрывчатого вещества. В совокупности с перхлоратом натрия моногидратом, стабилизатором кислотности и водой представляет собой эффективно-взаимодействующий с горючими добавками окислитель.

Селитра аммиачная – это технический нитрат аммония. Аммиачная селитра по внешнему виду представляет собой белое вещество, горьковатое на вкус. Выпускается в гранулированном или кристаллическом виде. В своем составе аммиачная селитра содержит 20 % избыточного кислорода, является сильным окислителем, способным окислять органические и неорганические вещества.

Формула аммиачной селитры выглядит следующим образом: NH_4NO_3.

Относительная молекулярная масса (по международным атомным массам 2011 г.) – 80,043.

Селитра должна изготовляться в соответствии с требованиями ГОСТ 2-2013. Селитра аммиачная. Технические условия (с Изменением №1, с Поправкой) по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

В зависимости от назначения селитра бывает 2-х марок:

- А – для промышленности;
- Б – для сельского хозяйства.

В соответствии с требованиями ГОСТ 2-2013. Селитра аммиачная. Технические условия (с Изменением №1, с Поправкой) допускается применять селитру марки Б и для промышленных целей.

Перхлорат натрия моногидрат $NaClO_4 \cdot H_2O$ является бесцветным кристаллическим веществом.

Структурная формула перхлората натрия моногидрата представлена на рисунке 1.

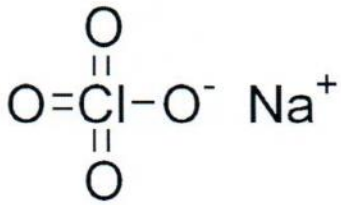


Рисунок 1 – Структурная формула перхлората натрия моногидрата

Перхлорат натрия моногидрат воздействует на щитовидную железу и кровь. Растворы перхлоратов могут впитываться через неповрежденную кожу, поэтому необходимо работать с данным веществом в защитных перчатках. Перхлорат натрия моногидрат не горит, но поддерживает горение других горючих материалов, выделяя при горении много кислорода.

Стабилизатор кислотности применяется при изготовлении промышленного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» для стабилизации pH окислителя. Стабилизатор кислотности представляет собой едкую, не горючую жидкость с запахом уксусной кислоты, которая может вызвать коррозию стальных конструкций. Стабилизатор кислотности относится к классу 8, подклассу 8.1 «Едкие и коррозионные вещества, обладающие кислыми свойствами» по ГОСТ 19433-88, а по степени вредного воздействия на организм человека – к 3 классу опасности по ГОСТ 12.1.007 (вещества умеренно-опасные). Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны (по парам уксусной кислоты) – 5 мг/м^3. Емкости для хранения стабилизатора кислотности имеют надпись «ЯД». Стабилизатор кислотности может вызвать химический ожог на незащищенных кожных покровах.

Алюминиевый порошок также входит в состав промышленного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» в количестве 4,6 – 5,0 % от общей композиции, в связи с этим масса взрывчатого вещества приобретает сероватый оттенок, при добавлении алюминиевого порошка в состав

композиции улучшаются ее взрывчатые свойства и повышается чувствительность смеси к воздействию на нее капсюлем.

Порошок алюминиевый представляет собой продукт серого цвета с металлическим блеском.

Основные характеристики алюминиевых порошков приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Основные характеристики алюминиевых порошков

Показатели	Порошки алюминиевые марки				
	ПА-1	ПА-2	ПА-3	ПА-4	Алюминиевые гранулы (Германия)
Массовая доля активного алюминия, %	99	99	98	98	› 96
Удельная поверхность, $м^2/г$	0,035	0,044	0,070	0,1	-
Насыпная плотность, $г/см^3$	0,96	0,96	0,96	0,96	1,235
Влага, не более	0,2	0,2	0,2	0,2	-

Алюминиевый порошок во взвешенном состоянии в атмосфере воздуха (аэрозоль) взрывоопасен, а в насыпном состоянии (аэрогель) пожароопасен. При наличии инициирования или воспламенения (горящие или накаленные тела, электрические разряды и т.д.) аэрозоль алюминиевой пыли при концентрации выше нижнего концентрационного предела воспламенения (НКПВ) взрывается. НКПВ алюминиевой пыли 40 $г/м^3$, температура самовоспламенения аэрозоля 540 ^oC, аэрогеля – 470 ^oC. При попадании в порошок воды возможно его самовозгорание. Опасность возрастает по мере увеличения дисперсности порошка.

При работе с порошком необходимо избегать пыления, не допускать попадания в порошок влаги.

Совместное хранение с порошком химически активных веществ запрещается.

Тушение загоревшегося порошка необходимо проводить сухим песком, асбестовым материалом. Применять воду и огнетушители запрещается.

ПДК пыли алюминиевого порошка в воздухе рабочей зоны – 2 $мг/м^3$.

Газогенерирующая добавка (ГГД) – это смесь химических элементов, которые при взаимодействии друг с другом и другими веществами, входящими в композицию взрывчатого вещества, образуют пузырьки газа, вследствие чего происходит разбавление и перемешивание твердых элементов и пузырьков газа, что приводит к снижению плотности взрывчатого вещества, в связи с этим повышается его чувствительность.

Газогенерирующая добавка, которая входит в состав промышленного взрывчатого вещества «Senatel Magnum», представляет собой смесь, состоящую из следующих компонентов:

- нитрит натрия ($NaNO_2$) по ГОСТ 19906-74 – 14-15 %. Нитрит натрия (натрий азотистокислый) – это твердое, бесцветное кристаллическое вещество без запаха, относится к 1 классу опасности по ГОСТ 12.1.007. При нагревании разлагается, выделяя оксиды азота, ПДК которых в перерасчете на NO_2 в воздухе рабочей зоны производственных помещений – 5 мг/м^3. $NaNO_2$ является ядовитым веществом, способствует самовозгоранию горючих материалов, является окислителем, может оказывать действие на сосудистую систему и изменяет состав крови, при длительном контакте поражает кожу и вызывает отек рук и ног;

- тиоцианат натрия (натрий роданистый) по ГОСТ 13367-77 - 14-15 %. Формула роданистого натрия $NaSCN{\cdot}2H_2O$. Молекулярная масса (по международным атомным массам 1971 г.) – 117,108. Это твердое, бесцветное кристаллическое вещество без запаха, при сильном нагревании разлагается с выделением токсичных и горючих газов. Относится к 4 классу опасности по ГОСТ 12.1.007. Предельно допустимая концентрация аэрозоля роданистого натрия в воздухе рабочей зоны - 50 мг/м^3. При попадании на кожу тиоцианат натрия вызывает раздражение и покраснение. Может вызвать рвоту, слабость, падение кровяного давления. При длительном воздействии угнетает щитовидную железу. При проглатывании необходимо выпить немедленно большое количество воды и срочно вызвать врача;

- вода – 70-72 %.

Газогенерирующий раствор по степени воздействия на организм человека относится ко 2 классу опасности по ГОСТ 12.1.007, хранится отдельно от других материалов в прочной герметичной и некорродирующей таре. Емкости хранения растворов газогенерирующей добавки имеют надпись «ЯД».

Парафино-восковая смесь входит в комплекс веществ, из которых состоит горючий компонент промышленного взрывчатого вещества «Senatel Magnum», и составляет 3-4 % от общей массы смеси, в совокупности с эмульгатором образует горючий состав химических элементов.

Парафино-восковая смесь представляет собой гранулы белого цвета и относится к продуктам переработки нефти. По степени вредного воздействия на организм человека по ГОСТ 12.1.007 относится к 4 классу опасности, то есть является веществом малоопасным. Предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны: паров углеводородов – 300 мг/м^3. Парафино-восковая смесь применяется в расплавленном виде, в связи с этим возникает опасность попадания ее в виде брызг в глаза и незащищенные участки кожи, поэтому работать с парафино-восковой смесью необходимо в спецодежде, спецобуви, термостойких перчатках и защитных очках закрытого типа.

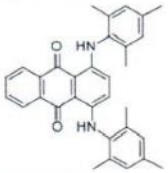
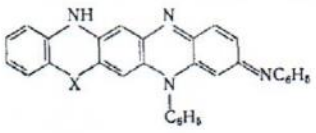
Эмульгатор представляет собой вязкую маслянистую жидкость с температурой вспышки более 66 ^{0}С, по степени воздействия на организм человека относится к 3-ему классу опасности согласно ГОСТ 12.1.007. Предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны (по маслу) - 5 мг/м^3. Эмульгатор является пожароопасным веществом, не обладает

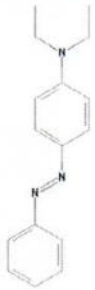
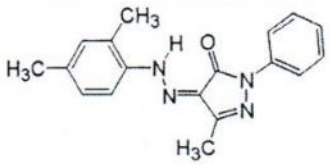
свойствами взрывчатого вещества, раздражает слизистую оболочку и кожу человека .

III Описание и технические характеристики красителей

Для маркирования были применены красители, указанные в таблице 5.

Таблица 5 – Вещества, используемые для маркирования промышленного ВВ «Senatel Magnum»

Переменные компоненты	Краситель органический жирорастворимый ярко-синий антрахиноновый (ТУ 6-36-05800165-959-92)
Структурная формула	
Наименование по IUPAC	1,4-бис(1,3,5-триметилфениламино) антрахинон
Молекулярная формула	$C_{32}H_{30}N_2O_2$
CAS-номер:	116-75-6
Содержание, %	20
Переменные компоненты	Нигрозин
Структурная формула	 , x=0 или NC_6H_5
Наименование по IUPAC	Нигрозин
Молекулярная формула	$C_{29}H_{24}N_6$
CAS-номер:	8005-02-5
Содержание, %	20

Переменные компоненты	Краситель жирорастворимый желтый «К» (ТУ 6-14-159-80)
Структурная формула	
Наименование по IUPAC	4-Диэтиламиноазобензол
Молекулярная формула	$C_{16}H_{19}N_3$
CAS-номер	2481-94-9
Содержание, %	20
Переменные компоненты	Краситель жирорастворимый желтый «Ж» (ТУ 6-36-5800146-58-91)
Структурная формула	
Наименование по IUPAC	5-гидрокси-3-метил-4(2,4-диметилфенилазо)-1-фенилпиразол
Молекулярная формула	$C_{18}H_{18}N_4O$
CAS-номер	6407-78-9
Содержание, %	20

Указанные выше красители были обозначены прописными буквами латинского алфавита для упрощения при проведении испытаний и интерпретации результатов.

Краситель органический жирорастворимый ярко-синий антрахиноновый (изготовленный по ТУ 6-36-05800165-959-92) был обозначен А. Нигрозин – В. Краситель жирорастворимый желтый «К» (изготовленный по ТУ 6-14-159-80) – С. Краситель жирорастворимый желтый «Ж» (изготовленный по ТУ 6-36-5800146-58-91) был обозначен D.

IV Основные технологические элементы процесса производства капсюлечувствительных эмульсионных взрывчатых веществ «Senatel Magnum»

Процесс изготовления взрывчатого вещества заключается в перемешивании оксилителя и горючего и остальных компонентов, при этом важным условием является равномерность распределения компонентов в составе, в том числе и равномерность распределения маркирующей смеси, так чтобы пробу взрывчатого вещества для идентификации красителей можно было извлечь из любого патрона в партии.

Производство эмульсионного взрывчатого вещества «Senatel Magnum» можно разделить на несколько этапов.

Контейнер с эмульгатором устанавливается на подставку и эмульгатор по трубопроводу самотеком поступает в емкость приготовления эмульгатора. Данная емкость обеспечена системой поддержания температуры эмульгатора. Эмульгатор прогревается до температуры 60-65 °С. Емкость оборудована насосами для закачки эмульгатора на следующий этап. Уровень эмульгатора в емкости контролируется в процентном отношении от полного заполнения на индикаторе ультразвуковой системы контроля уровня.

Расплав и подача парафина осуществляется с помощью 1000-литровой емкости, расположенной на участке приготовления топливной смеси. Для этой емкости требуется поддержание температурного режима - 90 °С, зависящего от системы горячей воды, которое осуществляется системой терморегуляции подачи горячей воды (Т = 90-93 °С).

В линии подачи эмульгатора и парафина в струйный смеситель вмонтирован статический смеситель, который смешивает потоки парафина и эмульгатора.

Струйный смеситель предназначен для смешения потоков смеси парафина с эмульгатором и раствора окислителя и получения эмульсии, которая разгружается в смеситель AKRISON.

В смеситель AKRISON подаются исходные компоненты: эмульсия – от струйного смесителя, пористая аммиачная селитра – дозирующим питателем из бункера, алюминиевый порошок – дозирующим питателем из бункера.

Дозированная подача компонентов контролируется электронными датчиками весов, на которых установлены питатели, с подачей сигнала на контрольную панель смесителя AKRISON.

Загрузочная воронка имеет коническую форму, сужающуюся ко входу в мононасос. Обьем - 0,15 м^3. Имеет водяную систему обогрева эмульсионной смеси, поступающей в воронку. Имеет открывающуюся крышку, позволяющую производить пробоотбор эмульсионной смеси и визуально контролировать уровень смеси в воронке. Воронка оборудована датчиками контроля верхнего и нижнего уровня (соответственно для недопущения работы мононаса без смеси и недопущения перелива продукта из воронки).

Емкость для приготовления газогенерирующей добавки (ГГД) имеет объем 0,4 м^3, а емкость расходная имеет объем 0,042 м^3, они выполнены из нержавеющей стали.

Данные емкости находятся на участке приготовления ГГД.

В емкости приготовления приготавливается раствор ГГД из тиоцианата натрия и нитрита натрия растворением в холодной технической воде (pH воды не ниже 7,0 для исключения выделения ядовитых газов при растворении). После полного растворения компонентов раствор перекачивается насосом в расходную емкость.

Подача раствора ГГД из расходной емкости при производстве ЭВВ осуществляется с панели подачи продукта в автоматическом режиме.

Максимальная производительность при производстве «Senatel Magnum» 34 кг/мин.

Далее эмульсионная смесь попадает в машину патронирования.

Машина патронирования имеет сменную оснастку (трубы, столы и другое), позволяющую производить патроны ЭВВ «Senatel Magnum» весом от 0,2 кг до 4,0 кг, диаметром патрона от 27 мм до 90 мм.

Эмульсионная смесь из смесителя AKRISON подается вертикальным мононасосом в линию подачи, а из нее в машину патронирования для упаковки ЭВВ в патроны.

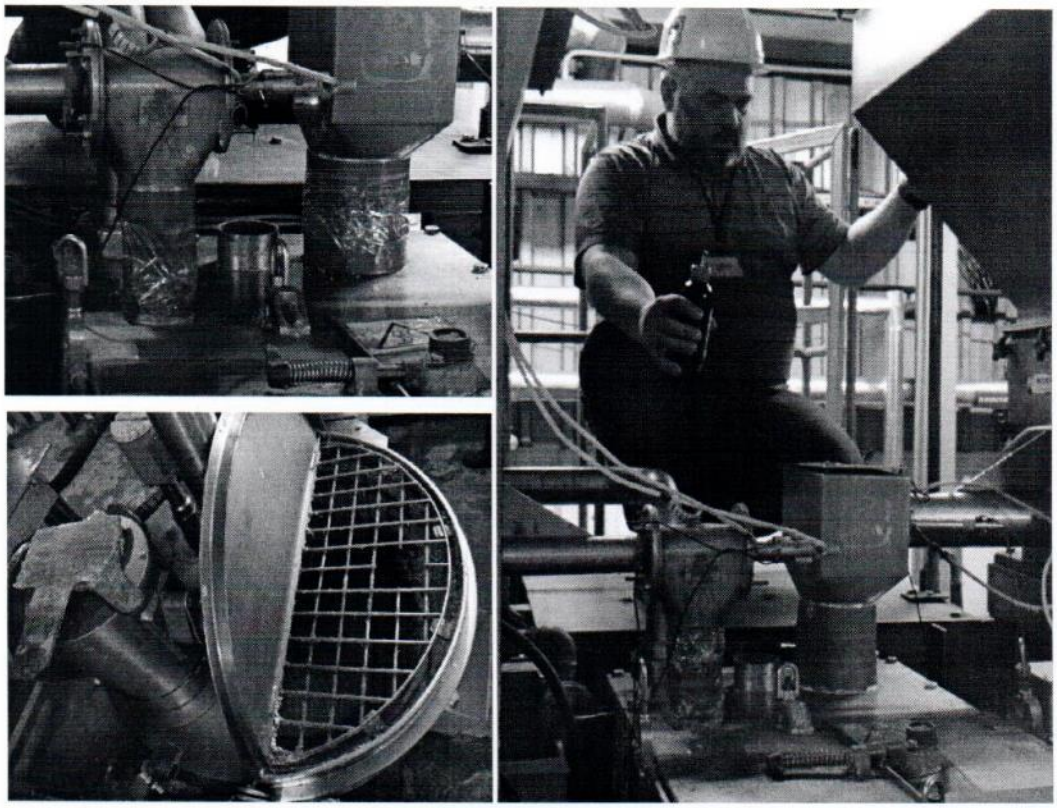
Наполненные патроны от машины патронирования попадают на вспомогательный конвейер, который перемещает их на главный конвейер для охлаждения.

На вспомогательном конвейере происходит наполнение патронов газовыми пузырьками (газификация).

Главный конвейер предназначен для перемещения патронов с эмульсионным взрывчатым веществом через ванну с водой для их полного охлаждения и остановки газификации патронов перед упаковкой.

V Определение технологического этапа введения маркирующей композиции в процессе производства «Senatel Magnum»

Для введения маркирующей смеси был выбран смеситель AKRISON. В смеситель попадают основные компоненты взрывчатого вещества, где и происходит перемешивание, соответственно если добавить маркирующую смесь в смеситель, смесь будет равномерно рапределена по массе эмульсионного взрывчатого вещества. Кроме того на верхней части смесителя располагается специальное отверстие, предназначенное для ввода при необходимости дополнительного компонента взрывчатого вещества, куда и была произведена подача маркирующей смеси вручную (фото ниже).



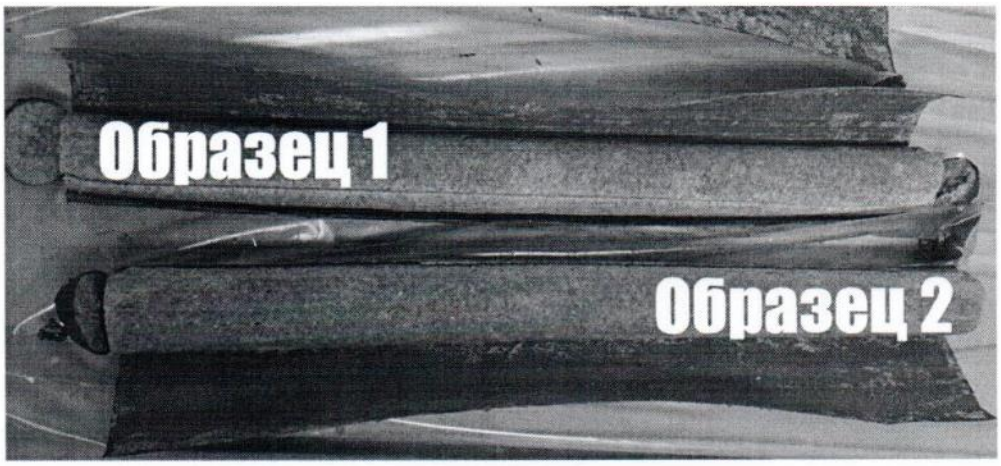
VI «Кодирование» информации о происхождении взрывчатого вещества при помощи маркеров

«Кодирование» скрытого микроносителя для определенного вида продукции и ее производителя было произведено в следующей последовательности:

1. наименование страны изготовителя – Республика Казахстан, было замаркировано красителем A;
2. наименование продукции – «Senatel Magnum» СТ АО 39302496-003-2009, было замаркировано красителем B;
3. наименование изготовителя – АО «Орика-Казахстан», было замаркировано красителем C;
4. наименование изготовленной партии – 576, было замаркировано красителем D.

VII Результаты внедрения маркера, на основе органических жирорастворимых красителей в состав вещества взрывчатого промышленного Senatel Magnum

А) Внешний вид изменился (фото ниже):



Визуальное сравнение маркированного (образец 2) и немаркированного образцов (образец 1).

Б) Возможность определения маркера в составе – есть (хроматографические методы в испытательной лаборатории).

В) Параметры безопасности остались без изменений:

Наименование показателей, ед. изм.	**1 образец**	**2 образец**
Термическая стойкость, C^0	Выдерживает от – 50 до +50	Выдерживает от – 50 до +50
Водоустойчивость, кг/м^2 - за 4 часа	0,008	0,008
Чувствительность к удару, мм	Нижний предел чувствительности к удару в приборе 2 более 300	Нижний предел чувствительности к удару в приборе 2 более 300
Чувствительность к трению, МПа	Нижний предел чувствительности к трению более 235,36	Нижний предел чувствительности к трению более 235,36
Передача детонации патронированных ВВ на расстоянии между патронами, см t, ^{0}C = -17 w, % = 71 p, мм рт. ст.=739	4	4

Г) Возможность введения маркера в процессе производства определена.

Д) Технологическое оборудование, участвующее в процесс определено.

Что необходимо выполнить:

Внести соответствующие изменения в СТ АО 39302496-003-2009 и утвердить приказом по предприятию;

Запланировать закуп исходного сырья в виде маркера;

При расчете себестоимости продукции учитывать стоимость маркера;

Проводить ежемесячно контроль определения маркера в составе взрывчатого вещества.

Специалист подразделения по продукции и технологиям

Сосновский В.С._____

Докторант 1 курса КазНУ имени аль-Фараби

Пустовалов И.А._____

Магистрант 1 курса КазНУ имени аль-Фараби

Алешкова С.В._____