

# بررسی حساس کننده‌های مورد استفاده در مواد منفجره تجاری آمونیوم نیترات

امیررضا احدزاده<sup>۱</sup>، مرتضی غفوری<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، ۲- دانشیار دانشگاه جامع امام حسین (ع)

\*Email: dr.mghafoori@gmail.com

(تاریخ وصول: ۱۱/۰۲/۱۴۰۱، تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۳/۱۴۰۱)

## چکیده

انفجار موفق مواد منفجره تجاری به علت حساسیت پایین این ترکیبات، مستلزم استفاده از عوامل حساس کننده در فرمولاسیون است. حساس کننده از طریق بهبود انتشار موج شوک حاصل از واکنش انفجار، موجب بهبود آغازش، سرعت انفجار و عملکرد ماده منفجره می‌شود. نوع عامل حساس کننده مورد استفاده در مواد منفجره تجاری یکی از عوامل مهم در تعیین قیمت تمام شده تولید و همچنین مشخصات ایمنی، عملکردی، طول عمر و کاربردی ماده منفجره تجاری است. در این مقاله عوامل حساس کننده مختلف که در حال حاضر مورد استفاده قرار می‌گیرند از جمله پودر آلومینیوم، مونومتیل آمونیوم نیترات، گازدهی شیمیایی، میکروبالون و گرانول‌های متخلخل آمونیوم نیترات مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در گذشته از مواد منفجره مولکولی همچون نیتروسولوز و TNT به منظور حساس کردن مواد منفجره تجاری استفاده می‌شد. با هدف کاهش مشکلات و مخاطرات تولید، حمل و نقل و کاربری به مرور روش‌های نوین جایگزین مواد خود-منفجر شونده شدند. استفاده از پودر آلومینیوم یا آمین نیترات‌های آلی در ترکیب با منابع حباب‌های هوای میکرونی همچون میکروبالون‌ها، گازدهی شیمیایی و مواد متخلخل موجب آزادسازی کامل ظرفیت پراثری مواد منفجره تجاری همراه با افزایش عملکرد، تعدیل هزینه تولید و افزایش بازدهی عملیات انفجار شده است. استایروفوم، پرلیت و برخی دیگر از مواد متخلخل نیز آزمایش شده‌اند اما به علت برخی مشکلات، استفاده عملیاتی ندارند. عوامل حساس کننده بهینه موجب حفظ مزیت حساسیت نسبی کم کاربری مواد منفجره تجاری و در عین حال آغازش مطلوب این ترکیبات با استفاده از آغازگرهای مناسب در عملیات انفجار می‌شود. بنابراین نیاز به ترکیبات با کلاس خطر بالاتر برای آغازش مواد منفجره تجاری برطرف شده و هزینه تولید کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: آنفو، سدیم نیتريت، مواد منفجره تجاری، امولایت، واترژل، اسلاری، پودر پرک آلومینیوم، متیل آمونیوم نیترات، حساس کننده، گازدهی شیمیایی، آمونیوم نیترات.

## Investigation of Sensitizers Used in Ammonium Nitrate Commercial Explosives

A. R. Ahadzadeh, M. Ghafoori\*

Imam Hossein Comprehensive University

(Received: 05/01/2022, Accepted: 05/22/2022)

### Abstract

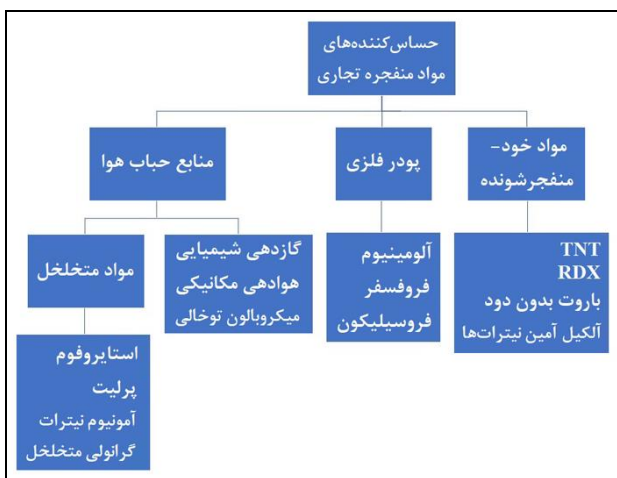
Successful detonation of commercial explosives due to the low sensitivity of these compounds requires the use of sensitizing agents in the formulation. The sensitizer improves the initiation, velocity of detonation and performance of the explosive by improving the propagation of the shock wave caused by the detonation reaction. The type of sensitizer used in commercial explosives is one of the important factors in determining the cost of production as well as the safety, performance, shelf-life and application characteristics of commercial explosives. In this paper, various sensitizing agents that are currently used, including aluminum powder, monomethyl ammonium nitrate, chemical gassing, microballoons and porous ammonium nitrate prills, have been investigated. In the past, molecular explosives such as nitrocellulose and TNT were used to sensitize commercial explosives. In order to reduce the problems and risks of production, transportation and use, self-explosive materials were gradually replaced by new methods. The use of aluminum powder or organic nitrate amines in combination with micrometer air bubble sources such as microballoons, chemical gassing and porous materials completely release the high-energy capacity of commercial explosives along with increasing performance, adjusting production costs and increasing efficiency of blasting operations. Styrofoam, perlite and some other porous materials have also been tested but are not operational due to some problems. Optimal sensitizing agents maintain the advantage of relatively low sensitivity of commercial explosives and at the same time the desired initiation of these compounds by using suitable primers in blasting operation. Thus, the need for higher hazard class compounds for initiation of commercial explosives is eliminated and the cost of production is reduced.

**Keywords:** ANFO, Sodium Nitrite, Commercial Explosives, Emulite, Water-gel, Slurry, Aluminum Flake Powder, Monomethyl Ammonium Nitrate, Sensitizer, Chemical Gassing, Ammonium Nitrate.

## ۱- مقدمه

این مواد پایین بوده و کاربری دشواری دارند [۶]. پودرهای فلزی به ویژه آلومینیوم نیز افزون بر افزایش عملکرد، برای بهبود بازدهی حباب‌ها و افزایش حساسیت به آغازش مورد استفاده قرار می‌گیرند. به غیر از موارد یاد شده، افزودن پودر نیتروسولوز استخراج شده از مهمات تاریخ مصرف گذشته نیز به‌عنوان جایگزین آلومینیوم در مواد منفجره تجاری مورد بررسی قرار گرفته است. این روش در مواردی می‌تواند مقرون به صرفه باشد. افزون بر این به علت عدم تولید  $Al_2O_3$  سازگار با محیط زیست است [۷-۹].

امروزه، برخی از فرمولاسیون‌ها را می‌توان با موفقیت تنها با استفاده از حباب‌های کوچک هوا یا گاز به‌دست آمده از هوادهای مکانیکی یا گازدهی شیمیایی، حساس کرد [۲]. با این حال، بسته به ملزومات میدانی، ملاحظات اقتصادی، منابع و شرایط تولید ممکن است از نوع خاص یا ترکیبی از عوامل حساس کننده نیز استفاده شود. برای مثال، آلکیل آمین نیترات‌ها به علت ماهیت پراثری، حساسیت نسبی بالا اما انحلال پذیری بسیار خوب در آب و همچنین قیمت پایین، معمولاً در ژل-آب‌ها به‌عنوان حساس کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. در این مقاله مهم‌ترین عوامل حساس کننده مورد استفاده برای مواد منفجره تجاری بررسی شده است. همچنین طبقه‌بندی حساس کننده‌های مختلف مورد استفاده برای مواد منفجره تجاری در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- طبقه‌بندی حساس کننده‌های مواد منفجره تجاری [۱].

## ۲- حساس کننده‌های مواد منفجره تجاری

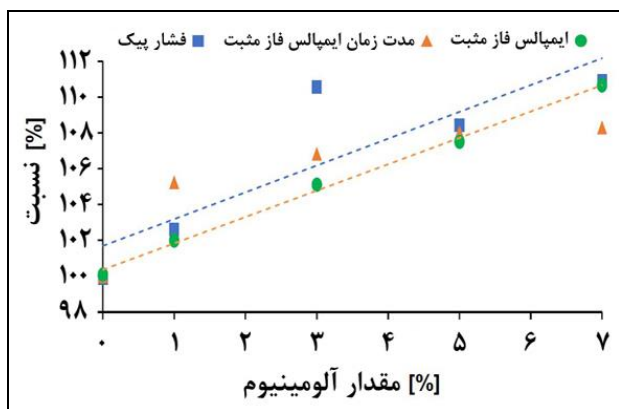
## ۲-۱- پودر آلومینیوم

یک حساس کننده مهم برای ترکیبات دوغابی و ژل-آب‌ها پودر آلومینیوم است. مشخص شده است که افزودن پودر اتمی شده<sup>۱</sup> آلومینیوم، چگالی ترکیب را ۸-۶٪ افزایش می‌دهد. افزایش چگالی

مواد منفجره تجاری محتوی آمونیوم نیترات در حال حاضر به‌طور گسترده تولید شده و برای کاربردهای استخراج مواد از معادن، راه‌سازی، تونل‌سازی و سایر فعالیت‌های عمرانی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ترکیبات عمدتاً متشکل از محلول آبی آمونیوم نیترات به‌عنوان اکسید کننده، مواد هیدروکربنی یا پودر فلزی به‌عنوان سوخت، ژل کننده، حساس کننده، عامل اتصالات عرضی و سایر مواد افزودنی هستند. از جمله این ترکیبات می‌توان به دوغاب‌ها، ژل-آب‌ها، امولسیون‌ها و آنفو اشاره کرد که مورد آخری تنها متشکل از گرانول‌های متخلخل آمونیوم نیترات و سوخت روغنی است. حضور مقدار زیاد آب در فرمولاسیون این ترکیبات موجب کاهش چشمگیر حساسیت این ترکیبات می‌شود. این مسئله کاربری چنین مواد منفجره‌ای را آسان‌تر کرده است. با وجود ایمنی بیشتر ناشی از حساسیت پایین به محرک‌ها، انفجار موفق مواد منفجره تجاری مستلزم استفاده از عوامل حساس کننده در فرمولاسیون است [۱]. ذرات حساس کننده با قرار گرفتن در سرتاسر ترکیب موجب بهبود انتشار موج شوک ناشی از واکنش انفجار شده و آغازش، سرعت انفجار و عملکرد ماده منفجره را بهبود می‌دهد. نسل اول مواد منفجره تجاری دوغابی با مواد منفجره مولکولی مانند TNT یا باروت بدون دود حساس می‌شدند [۲]. با کشف روش‌های ایمن‌تر و ارزان‌تر، حساس کردن با استفاده از این مواد خود منفجر شونده به علت قیمت بالا و خطرات کاربری و حمل و نقل، تا حد زیادی رها شده است [۳ و ۴]. بعدها مشخص شد که حباب‌های میکرونی هوا این قابلیت را دارند که هنگام قرار گرفتن در مسیر موج شوک، از طریق تراکم آدیاباتیک و ایجاد دمای بسیار زیاد (منجر به نقطه داغ و آغازش) و همچنین دارا بودن سطح تماس بسیار بالا (برای واکنش احتراق مربوط به آغازش یاد شده) به‌عنوان حساس کننده مورد استفاده قرار گیرند. از جمله منابع حباب هوا برای این منظور می‌توان به میکروبالون‌های توخالی، گازدهی شیمیایی، هوادهای مکانیکی، ذرات استایروفوم، پرلیت و سایر مواد متخلخل اشاره کرد. میکروبالون‌ها، گوی‌های محتوی هوا/گاز با پوسته شیشه‌ای یا پلیمری هستند. گازدهی شیمیایی در نتیجه افزودن یک ماده مولد گاز به ترکیب ماده منفجره انجام می‌شود. هوادهای مکانیکی به این صورت است که در حالت معمول همیشه مقداری هوا همراه با ژل کننده یا پودر آلومینیوم و سایر مواد دارای چگالی بالک پایین وارد ماده منفجره شده و به علت سفتی بستر ژل مانند در ترکیب باقی می‌ماند. همچنین شدت هوادهای مکانیکی حاصل از اختلاط و در نتیجه، چگالی ترکیب تحت تأثیر دما، مدت زمان و سرعت اختلاط قرار می‌گیرد [۱ و ۲]. مشخص شده است که پلی‌استایرن منبسط شده (استایروفوم) همچون سایر منابع حباب‌های هوا، هنگامی که توسط موج شوک قوی فشرده می‌شود به حالت گازی تبدیل شده و به‌صورت انفجاری گرما آزاد می‌کند. با این حال، هیچ استفاده عملیاتی از استایروفوم در مواد منفجره تجاری گزارش نشده است [۱ و ۵]. از ذرات ریز پرلیت نیز برای حساس کردن مواد منفجره تجاری استفاده شده است اما اثربخشی

1- Atomized

تماس لازم بین ذرات آلومینیوم اتمی شده (حتی در ریزترین نوع) با حباب‌های هوای حساس کننده باشد. همچنین ضخامت ذرات مانع از انتقال حرارت فوری لازم بین «نقاط داغ» و فلز برای آغازش و انتشار می‌شود. ورقه‌های خرد شده و گرانول‌های آلومینیوم نیز مورد آزمایش قرار گرفته‌اند که نتایج مشابهی با پودر اتمی شده داشتند [۱]. مشخص شده است که افزودن ۳-۶٪ پودر پرک آلومینیوم با مساحت سطح ویژه در گستره  $22000 - 80000 \text{ cm}^2/\text{g}$  موجب حساسیت به چاشنی می‌شود. با این حال، به دلیل تنوع در خصوصیات پودرهای آلومینیومی که توسط تولید کنندگان مختلف تولید می‌شود، تنها با تعامل نزدیک با تأمین کننده و با انجام آزمایشات از نمونه‌ها می‌توان به نیازهای دقیق سازنده ماده منفجره رسید. بیشینه مقدار قابل استفاده برای دستیابی به مزایای پودر آلومینیوم ۸-۶٪ وزنی است. استفاده بیشتر از پودر آلومینیوم به دلیل همپوشانی ذرات آلومینیوم موجب کاهش سطح واکنش نسبی شده، حساسیت به چاشنی را کاهش و هزینه تولید را به‌طور غیر قابل قبول افزایش می‌دهد [۱، ۴ و ۱۱]. افزون بر این‌ها، مشکلاتی را در رابطه با حمل و نقل و بارگیری به وجود می‌آورد. یک ماتریس انفجاری از کارخانه محل تولید به معدن محل مصرف توسط کامیون‌های تانکر دار یا مخازن  $\text{IBC}^3$  با کلاس حمل و نقل ۵.۱ (به‌عنوان عوامل اکسید کننده) حمل می‌شود. افزودن آلومینیوم به مقدار ۳٪ یا بیشتر منجر به حساس‌تر شدن ماتریس شده و کلاس حمل و نقل را به طبقه‌بندی بالاتر و محدودتر تغییر می‌دهد. افزون بر این خطرات حین تولید را نیز افزایش می‌دهد. آخرین موضوعی که در رابطه با آلومینیوم باید مطرح شود وجود اکسیدهای سمی آلومینیوم در گازهای پس از انفجار است. این امر به ویژه در معادن زیرزمینی قابل توجه است. مواد منفجره محتوی آلومینیوم مقادیری نانوذرات اکسید آلومینیوم را در حین انفجار تولید می‌کنند که ممکن است خطر قرار گرفتن کارگران معدن را در معرض عوامل بیماری‌زا افزایش دهد [۷].



شکل ۲- درصد افزایش پارامترهای موج هوا با مقدار آلومینیوم [۷].

به‌طور معمول موجب کاهش حساسیت ترکیب می‌شود، اما میزان آن هنگام افزودن پودر آلومینیوم اتمی شده حداقل است. همچنین آلومینیوم از طریق واکنش پذیری و تولید گرما، رسانای خوبی برای موج شوک است و حداقل قطر بحرانی را کاهش می‌دهد [۱ و ۱۰]. نتایج تحقیق کرامارچیک<sup>۱</sup> و همکاران نشان می‌دهد که رابطه بین محتوای آلومینیوم و پارامترهای موج هوای ناشی از انفجار، خطی است. شکل (۲)، نشان می‌دهد که با افزایش مقدار آلومینیوم از ۰ به ۷٪، فشار پیک، ایمپالس فاز مثبت و مدت زمان ایمپالس فاز مثبت مربوط به منحنی فشار- زمان برای انفجار ماده منفجره به ترتیب در حدود ۱۰، ۱۰ و ۸٪ افزایش پیدا کرده است. جالب توجه است که افزودن آلومینیوم به مواد منفجره ایده‌آل (TNT, RDX, ...) منجر به کاهش سرعت انفجار می‌شود که هم به اندازه و هم به شکل ذرات آلومینیوم بستگی دارد. کاهش سرعت ناشی از بی‌اثری شیمیایی مولکول‌های آلومینیوم در ناحیه واکنش شیمیایی در پشت جبهه موج شوک است. با این حال، آلومینیوم افزوده شده به‌طور قابل توجهی گرمای انفجار مواد منفجره ایده‌آل را افزایش می‌دهد [۷]. مشخص شده است که هنگام استفاده از پودر اتمی شده، با وجود افزایش عملکرد ماده منفجره تجاری در چال انفجار، سرعت انفجار به اندازه ۱۰-۵٪ کاهش می‌یابد. تنها استثنای محصولات با چگالی کم و حساس شده با حباب‌های هوا هستند [۱ و ۷]. پودر پرک<sup>۲</sup> آلومینیوم علاوه بر خصوصیات احتراقی و کپه‌ولت مطلوبی که ارائه می‌دهد، با در دسترس قرار دادن سطح واکنش بالاتر نسبت به پودر اتمی شده حساسیت به آغازش بیشتری به‌دست داده و سرعت انفجار را نیز تحت تأثیر منفی قرار نمی‌دهد. احتمال می‌رود پیش از آغاز احتراق آلومینیوم یک مرحله مقدمه وجود دارد که در آن آلومینیوم به شکل یک چاه گرمایی عمل می‌کند. این مرحله با افزایش نسبت سطح به حجم ذرات، کمتر و کمتر می‌شود که علت عدم کاهش سرعت انفجار دوغاب‌های حاوی پودر پرک آلومینیوم است. همچنین پودر پرک آلومینیوم به دلیل پوشش آب‌گریزی که دارد مقداری حباب هوای گیرافتاده نیز وارد ترکیب می‌کند که با عمل کردن به شکل «نقاط داغ»، موجب افزایش حساسیت ماده منفجره می‌شود. برای مثال، مشخص شده است که با افزودن ۳٪ پودر پرک آلومینیوم (بر خلاف پودر اتمی شده) چگالی ژل- آب از  $1/20 \text{ g/cm}^3$  به  $1/12 \text{ g/cm}^3$  کاهش می‌یابد. تلاش بسیاری برای تبدیل یک ترکیب غیر حساس به چاشنی به یک ترکیب حساس به چاشنی به وسیله تنها پودر اتمی شده آلومینیوم، انجام شده است که همه آن‌ها ناموفق بوده است. اگر این کار امکان پذیر باشد، پیشرفت چشمگیری در کاهش هزینه تولید به وجود خواهد آمد. این مسئله می‌تواند به علت ناکافی بودن سطح

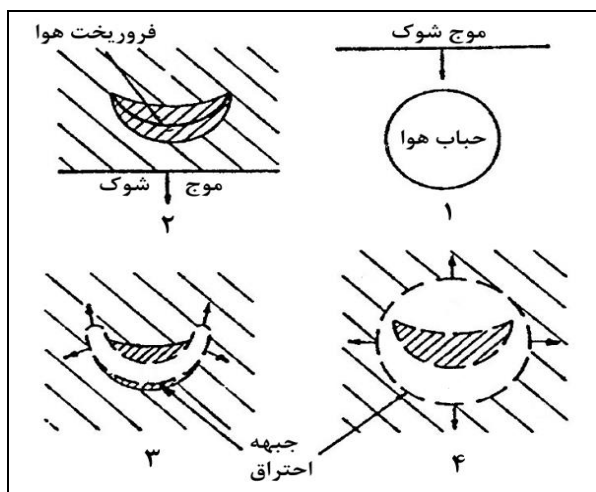
## ۲-۲- مونومتیل آمونیوم نیترات (MMAN)

چگالی منجر به کاهش قدرت ماده منفجره شده و اصطلاحاً گازدهی بیش از حد رخ می‌دهد [۱۳]. معمولاً سرعت انفجار امولسیون‌ها هنگامی که تا چگالی  $1/12-1/18 \text{ g/cm}^3$  گازدهی شده باشند به بیشینه مقدار خود می‌رسد. این مقدار چگالی برای ژل-آب‌ها کمی پایین‌تر است [۱ و ۱۴].

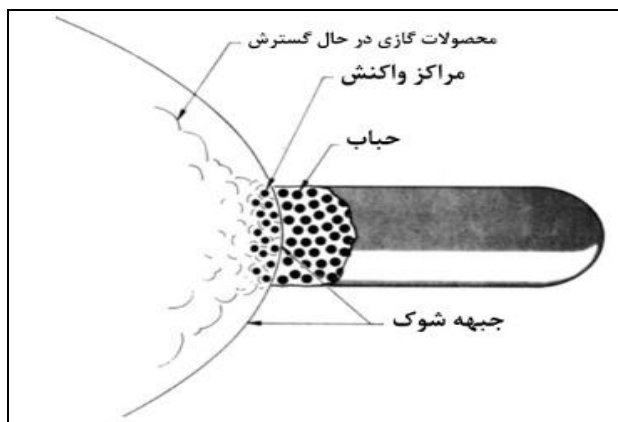
آغازش توسط حباب‌های هوا از سازوکار «نقطه داغ» پیروی می‌کند [۲، ۱۵ و ۱۶]. با توجه به شکل‌های (۳ و ۴)، هنگامی که موج شوک با فشار بسیار بالا از سرپوش انفجاری یا بوستر، به خرج ماده منفجره وارد می‌شود، حباب‌های هوا را فشرده می‌کند. این فشرده‌سازی آنقدر سریع اتفاق می‌افتد که تغییر حجم آدیاباتیک به وجود آورده و گاز حباب تا دمای بسیار بالا گرم می‌شود. در نتیجه، دما و سطح بالای به وجود آمده برای واکنش موجب بهبود آغازش و انتقال موج شوک می‌شود. چنین سازوکاری برای همه منابع حباب حساس کننده مثل حباب‌های هوا/گاز، میکروسفرها، مواد متخلخل و... رخ می‌دهد [۲].



واکنش ۱- واکنش سدیم نیتريت و آمونیوم نیترات [۱۷].



شکل ۳- سازوکار ایجاد «نقطه داغ» توسط حباب هوا [۱۶].



شکل ۴- سازوکار ارتقاء حساسیت توسط حباب‌های هوا و آغازش ماده منفجره تجاری [۲].

MMAN پراستفاده‌ترین حساس کننده آلی به ویژه در مواد منفجره ژل-آب است [۱۲]. به طور کلی استفاده از حساس کننده‌های آلی (نیترات) در مقایسه با پودر پرک آلومینیوم هزینه تولید و مشکلات کمتری ارائه می‌کند. شرکت دوپونت<sup>۱</sup> (ایالات متحده آمریکا و کانادا) اولین شرکتی است که به صورت تجاری یک سری مواد منفجره ژل-آب مبتنی بر MMAN را با نام تجاری TOVEX تولید کرد. کانادا، آفریقای جنوبی و هند نیز این نوع مواد منفجره را تولید می‌کنند. MMAN انحلال پذیری بالایی در آب دارد و به راحتی با جذب متیل آمین<sup>۲</sup> در اسید نیتريك ساخته می‌شود. MMAN معمولاً به صورت محلول ۸۶٪ استفاده می‌شود. در این غلظت، کنترل آن بی‌خطر در نظر گرفته می‌شود. با وجود این که MMAN حتی تا رقت ۳۰٪ وزنی در ترکیب، حداقل قطر بحرانی را کاهش داده، حساسیت به چاشنی و قدرت انفجاری بالا در محصول به وجود می‌آورد، اما در رقت‌های بیشتر نیز در ساخت ژل-آب استفاده شده است. برای مواد منفجره قطر کوچک، حضور ریزحباب‌های هوا برای تداوم آغازش و انفجار ترکیبی با ۲۰-۳۰٪ وزنی MMAN همراه با سدیم نیترات/آمونیم نیترات/کلسیم نیترات/پرکلرات، ضروری است [۱ و ۱۰].

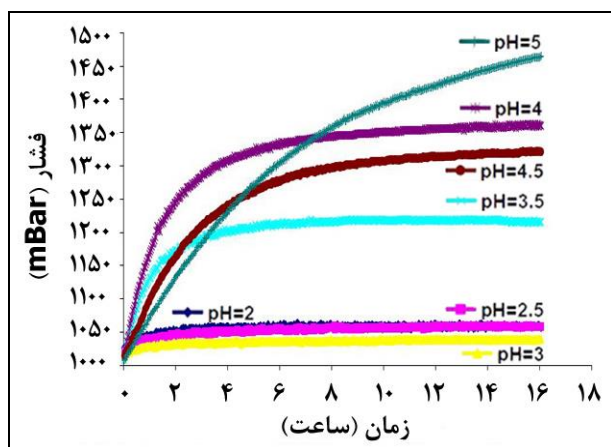
## ۲-۳- گازدهی شیمیایی

استفاده از واکنش‌های شیمیایی برای ایجاد حفره‌های ریز در بین مواد منفجره تجاری با عنوان گازدهی شیمیایی شناخته می‌شود. این روش برای ارتقای حساسیت ماده منفجره بسیار مؤثر و کم هزینه است. در حال حاضر گازدهی مرسوم‌ترین روش برای حساس کردن مواد منفجره تجاری است. گازدهی شیمیایی را می‌توان در بیشتر فناوری‌های تولیدی و با استفاده از واکنش گرهای ارزان انجام داد. در ۳۰ سال اخیر مرسوم‌ترین واکنش گر مورد استفاده برای گازدهی شیمیایی ترکیبات نیتريتی بوده است. در این روش محلول غلیظی از سدیم/پتاسیم/آمونیم نیتريت به ماده منفجره افزوده می‌شود. در حال حاضر مرسوم‌ترین ماده مورد استفاده برای این منظور سدیم نیتريت است. این ماده تحت تأثیر pH و دما با آمونیوم نیترات واکنش داده و سدیم نیترات، آب و نیتروژن تولید می‌کند (واکنش (۱)). گاز نیتروژن تولید شده ضرری برای ماده منفجره ندارد. این واکنش کمی گرما زا است، اما گرمای تولید شده معمولاً آنقدر کم است که حین اختلاط پراکنده می‌شود. تنها در صورتی که مقدار بیش از حد سدیم نیتريت افزوده شود می‌تواند موجب واکنش بیش از حد و نامطلوب شده و با بالا رفتن دما موجب اشتعال و حتی انفجار ماده منفجره شود. گازدهی تا حد معمول موجب بهبود حساسیت به آغازش (چاشنی یا بوستر) و افزایش عملکرد می‌شود اما با عبور از یک حد بهینه، با کاهش بیش از حد

1- DuPont

2- Methylamine Nitrate

گاز (هوا) از سازوکار «نقاط داغ» پیروی می‌کند [۲۰]. میکروبالون‌های توخالی شیشه‌ای/پلیمری حباب‌های گازی هستند که توسط یک پوسته محکم احاطه شده شده‌اند (شکل (۹)). از این فناوری به‌طور گسترده برای حساس کردن مواد منفجره تجاری استفاده شده است. به ویژه این که بر خلاف حباب‌های حاصل از گازدهی شیمیایی یا هوادهی، میکروبالون‌ها تحت تأثیر عوامل خارجی تغییر ریزساختار (افزایش/کاهش حجم، به هم پیوستن و...) پیدا نمی‌کنند. در نتیجه حساسیت زیادی در اثر افزایش فشار محیطی حاصل از وزن ستون انفجار در لایه‌های پایینی یا وزن آب در انفجارهای زیر آب عمیق و... اتفاق نمی‌افتد. با این حال این مواد گران قیمت هستند و چگالی بالک آن‌ها، کاربری این مواد را مشکل می‌کند. همچنین تولید مواد منفجره با چگالی پایین با استفاده از میکروبالون‌ها از نظر فنی و اقتصادی دشوار است [۲۱]. همچنین در صورتی که میکروسفرها ضخامت پوسته و استحکام کافی نداشته باشند، ممکن است در اثر فشار حاصل از انفجار مجاور تخریب و فشرده شده و ماده منفجره را دچار حساسیت‌زایی با فشار کند [۶]. از سوی دیگر، پوسته ضخیم‌تر وزن بیشتری داشته و موجب ورود مقدار بیشتری ماده خنثی به ترکیب شده و چگالی را نیز به‌طور غیر مؤثری افزایش می‌دهد که منجر به کاهش عملکرد انفجاری می‌شود [۱۳].



شکل ۵- تغییرات فشار (تولید گاز) با زمان در pHهای مختلف [۱۸].

مشخص شده است که استفاده از میکروسفرهای با پوسته ترموپلاستیک احتمالاً به علت خاصیت الاستیکی پوسته این مشکل را برطرف می‌کند. در مجموع اگر محدودیت هزینه اجازه دهد، بهترین نتایج با استفاده از هوادهی و گازدهی شیمیایی در ترکیب با میکروبالون‌ها به‌دست می‌آید [۱]. همچنین یونوسف و همکاران گزارش کرده‌اند که میکروسفرهای پلیمری توخالی با دیواره فوق نازک و یک گاز قابل احتراق در داخل یک حساس کننده بسیار مؤثر هستند که امکان آزادسازی کامل پتانسیل ماده منفجره را از نظر انتشار انرژی انفجاری فراهم می‌کند. برای به‌دست آوردن یک ماده منفجره با چگالی  $g/cm^3$  ۱/۰-۱/۱، استفاده از ۰/۷-۰/۵٪ (وزنی) میکروبالون پلیمری توخالی

همچنین استفاده از پودر آلومینیوم به ویژه نوع پرک از طریق تماس نزدیک با حباب‌ها، اثر بخشی حباب‌های هوا/گاز را تا حد زیادی افزایش می‌دهد [۱]. کنترل فرآیند گازدهی کاری آسان است اما اثربخشی آن نیازمند آزمون و خطای آزمایشگاهی و تولیدات آزمایشی متعدد است. در نتیجه تمایل حباب‌ها به بهم پیوستن، ایجاد حباب‌های بزرگ‌تر موجب کاهش حساسیت می‌شود. یک روش بسیار مؤثر برای به حداقل رساندن این مشکل استفاده از عامل فعال سطحی برای کاهش کشش سطحی است. اما در صورت استفاده از پودر آلومینیوم پرک، مقدار بیش از حد عامل فعال سطحی موجب تضعیف لایه آبگریز، تسریع واکنش آب-آلومینیوم و خنثی کردن آلومینیوم می‌شود. برای مثال سدیم لوریل سولفات (SDS) تا ۰/۱٪ بدون نگرانی قابل استفاده است اما مقادیر بیشتر، اثربخشی آلومینیوم را در مدت زمان نگهداری کاهش می‌دهد. اندازه مطلوب برای حباب‌ها  $40 \mu m$  است که دشوارتر از ایجاد آن، نگهداشتن حباب‌ها در همان اندازه است که طول عمر انبارداری محصول را تعیین می‌کند. هر گونه تغییر در ریزساختار حباب‌ها حتی بدون تغییر چگالی می‌تواند حساسیت را تغییر دهد. عدم تغییر ریزساختار حباب‌ها کاملاً به سفت بودن و پایداری ژل بستگی دارد [۱]. در مورد وابستگی به pH واکنش گازدهی با سدیم نیتريت، همان‌طور که در شکل (۷) قابل مشاهده است، در قدرت یونی ۱۰ (حد معمول برای مواد منفجره تجاری)، با افزایش pH از ۱ تا ۲/۵، درصد یون نیتريت منفک ترکیب به آرامی افزایش می‌یابد، از حدود ۲/۵ تا ۴ با تغییر ناگهانی با شدت بیشتری افزایش یافته و سپس به ۱۰۰٪ می‌رسد [۱۸]. تغییرات فشار (تولید گاز) با زمان (سرعت واکنش گازدهی) در pHهای مختلف در شکل (۵) قابل مشاهده است. تغییرات توزیع حباب‌ها و سفتی ژل دو عامل مهم در تعیین طول عمر و پایداری عملکرد ماده منفجره هستند [۱۵]. مشخص شده است که مواد منفجره تجاری که با گازدهی شیمیایی حساس شده‌اند، در مقایسه با موادی که با روش فیزیکی (میکروبالون) حساس شده‌اند، پایداری خواص (طول عمر) محدودی از خود نشان می‌دهند. شکل (۶)، به خوبی تغییر اندازه حباب‌های هوای موجود در بستر ماده منفجره را نشان می‌دهد که به مرور زمان اتفاق می‌افتد و ناشی از کشش سطحی و تمایل حباب‌ها برای بهم پیوستن است. این افزایش اندازه موجب تغییر برهم‌کنش و عملکرد حباب‌ها در مواجهه با موج شوک شده و پارامترهای انفجار را با گذشت زمان کاهش می‌دهد که به معنی کاهش طول عمر مفید ماده منفجره است [۷].

#### ۴-۲- میکروبالون

انفجار مواد منفجره تجاری مبتنی بر محلول آبی نیترات آمونیوم با پرکننده به شکل میکروبالون<sup>۱</sup> (میکروسفر<sup>۲</sup>) توخالی، مشابه حباب‌های

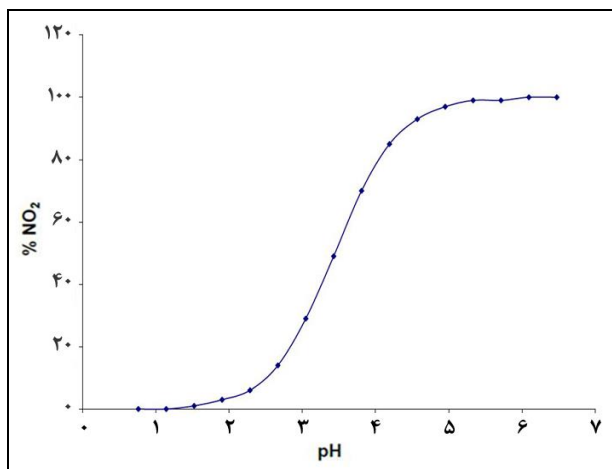
1- Microballoon

2- Microsphere

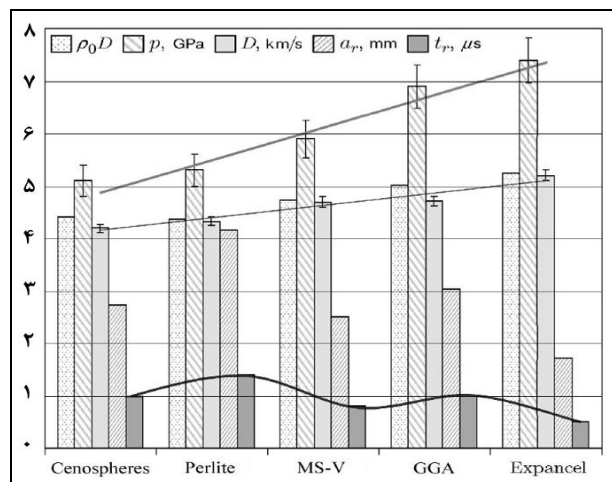


آلومینیوم نگه می‌دارد، تخریب کرده و آلومینیوم را غیر حساس می‌کند. افزون بر این ذرات آلومینیوم با پوشش آب‌گریز تضعیف شده، در مدت زمان نگهداری راحت‌تر با آب واکنش داده و خنثی می‌شوند. به‌طور کلی می‌توان حساسیت به آغازش مواد منفجره تجاری را با افزودن گرانول‌های متخلخل آمونیوم نیترات افزایش داد. گرانول‌های متخلخل (شکل ۱۰) با فراهم آوردن حباب‌های هوا و ایجاد «نقاط داغ» حساسیت را افزایش و چگالی را تا حدی کاهش می‌دهند [۱ و ۲۲].

مشخص شده است که سرعت انفجار با کاهش قطر منافذ گرانول‌ها افزایش می‌یابد (شکل ۱۱). همچنین مقدار سرعت انفجار مشاهده شده/محاسبه شده با کاهش حجم منافذ افزایش می‌یابد (شکل ۱۲). افزون بر این‌ها، سرعت انفجار با کاهش قطر ذره، یعنی افزایش سطح ویژه افزایش می‌یابد (شکل ۱۳). خواص فیزیکی گرانول‌های آمونیوم نیترات تأثیر زیادی بر حساسیت و رفتار انتشار موج انفجار آنفو دارد [۲۴].

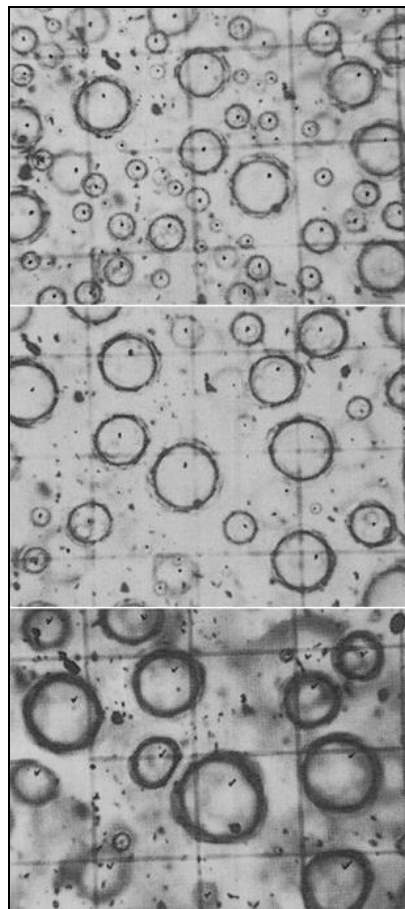


شکل ۷- درصد یون NO<sub>2</sub> منفک نسبت به pH [۱۸].



شکل ۸- هیستوگرام پارامترهای ماده منفجره آمولسیونی آزمایش شده با حساس کننده‌های مختلف (ضربه ویژه  $\rho_0 D$ ، فشار انفجار  $p$  و سرعت انفجار  $D$ ، عرض منطقه واکنش  $a_r$ ، و زمان واکنش  $t_r$ )؛ به ترتیب از چپ به راست، سنوسفر ( $1/0.5 \text{ g/cm}^3$ )، پرلیت ( $1/0.1 \text{ g/cm}^3$ )، میکروبالون شیشه‌ای ( $1/0.1 \text{ g/cm}^3$ )، عامل گازدهی شیمیایی ( $1/0.6 \text{ g/cm}^3$ )، و میکروبالون پلیمری ( $1/0.99 \text{ g/cm}^3$ ) [۱۹].

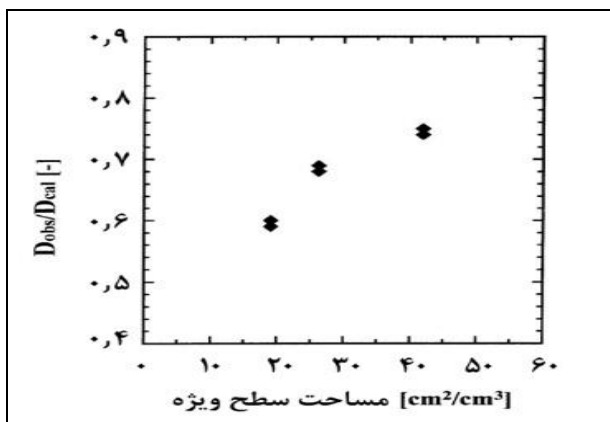
افزون بر وزن خالص آمولسیون کافی است. در صورت استفاده از نوع مناسب میکروبالون پلیمری، سرعت و فشار انفجار نسبت به زمانی که از گازدهی شیمیایی یا میکروبالون شیشه‌ای استفاده شود، به ترتیب ۱۰٪ و ۲۰٪ افزایش خواهد یافت (شکل ۸) [۱۹].



شکل ۶- تغییر اندازه حباب‌های هوای حساس کننده حاصل از گازدهی شیمیایی یک نمونه آمولسیون انفجاری، بالا: ۳ ساعت، وسط: ۲۴ ساعت و پایین: ۲۹ روز پس از ساخت [۱۵].

## ۲-۵- گرانول‌های آمونیوم نیترات

افزودن گرانول‌های متخلخل آمونیوم نیترات در پایان چرخه اختلاط، موجب افزایش محتوای آمونیوم نیترات بدون نیاز به بالا بردن دما (برای انحلال پذیری بیشتر آمونیوم نیترات) یا ساخت یک محصول بسیار بلورین می‌شود. اما این احتمال وجود دارد که آمونیوم نیترات گرانولی، به این علت که در تماس نزدیک با سوخت نیست (برعکس حالت محلول) در طی فرآیند انفجار فقط تجزیه و تبخیر شده و تنها نقش یک تأمین کننده اکسیژن را ایفاء کند. این مشکل با افزودن گرانول‌های آنفو برطرف می‌شود. اما از سوی دیگر، سوخت روغنی آنفو کشش سطحی بین آب و آلومینیوم را تحت تأثیر قرار داده، همچنین پوشش استتاریک‌اسید پودر آلومینیوم را که حباب‌های هوا را در تماس با



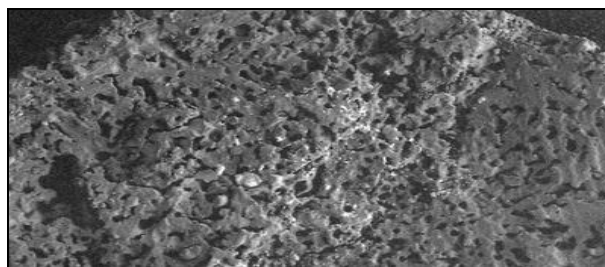
شکل ۱۳- تأثیر مساحت سطح ویژه گرانول‌های آمونیوم نیترات بر نسبت سرعت انفجار مشاهده شده به سرعت انفجار محاسبه شده [۲۴].

### ۳- نتیجه‌گیری

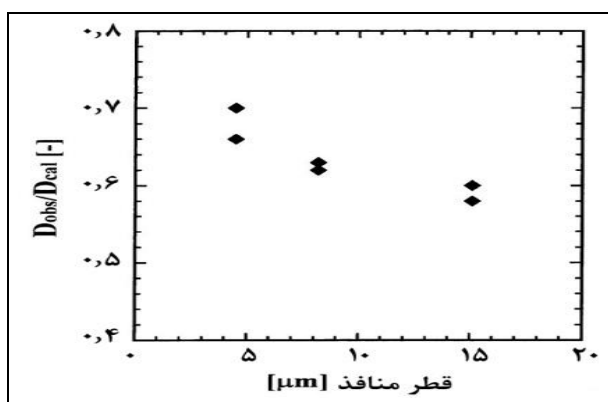
افزایش مداوم تولید و مصرف مواد منفجره تجاری در قرن اخیر، نشان دهنده نقش پراهمیت این مواد پراورزی در استخراج مواد اولیه، توسعه صنایع، فعالیت‌های عمرانی و توسعه کشورها است. طی چند دهه گذشته فرمولاسیون مواد منفجره تجاری به تدریج به بلوغ رسیده و در حال حاضر سعی بر آن است تا ترکیباتی با کمینه مشکلات ایمنی و بیشینه بازدهی با قیمت‌های مقرون به صرفه تولید شود. بر همین اساس استفاده از مواد خود منفجر شونده همچون TNT و RDX به جز در موارد خاص کنار گذاشته شده و با روش‌های مبتنی بر حباب‌های هوا همچون گازدهی شیمیایی، میکروبالون‌های توخالی و مواد متخلخل جایگزین شده است. متیل آمونیوم نیترات به علت حساسیت نسبی بالا و در عین حال انحلال پذیری بالا در آب یک گزینه مناسب برای حساس کردن ژل-آبها است که با وجود بهبود حساسیت به چاشنی ماده منفجره، به علت محلولیت بالا در آب موجب حفظ همگنی ترکیب و در عین حال حفظ طبقه‌بندی ایمنی ترکیب می‌شود. از انواع پودر آلومینیوم نیز به‌عنوان یک مکمل عالی برای حباب‌های هوا و بهبود دهنده عملکرد ماده منفجره استفاده می‌شود. عوامل حساس کننده بهینه موجب می‌شود تا مزیت حساسیت نسبی پایین کاربری این ترکیبات، با استفاده از آغازگرهای متناسب در هنگام عملیات انفجار حفظ شده، نیاز به ترکیبات با کلاس خطر بالاتر برای آغازش مواد منفجره تجاری برطرف شده و هزینه تمام شده تولید این ترکیبات کاهش پیدا کند.



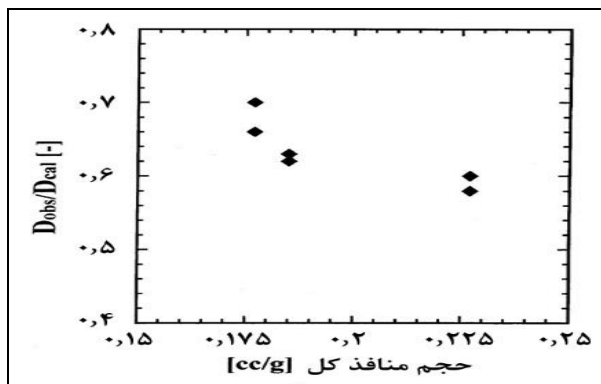
شکل ۹- میکروسفرهای توخالی مورد استفاده برای حساس کردن مواد منفجره تجاری [۱۳].



شکل ۱۰- تصویر ریزنگار SEM از دانه متخلخل آمونیوم نیترات که بر اثر آزادسازی CO<sub>2</sub> در طی فرآیند جامدکردن متخلخل شده است [۲۳].



شکل ۱۱- تأثیر قطر منافذ گرانول‌های آمونیوم نیترات بر نسبت سرعت انفجار مشاهده شده به سرعت انفجار محاسبه شده [۲۴].



شکل ۱۲- تأثیر قطر منافذ گرانول‌های آمونیوم نیترات بر نسبت سرعت انفجار مشاهده شده به سرعت انفجار محاسبه شده [۲۴].

## مراجع

- [1] Mahadevan, E. G. "Ammonium Nitrate Explosives for Civil Applications: Slurries, Emulsions and Ammonium Nitrate Fuel Oils"; John Wiley & Sons, 2013.
- [2] Sudweeks, W. B. "Physical and Chemical Properties of Industrial Slurry Explosives"; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1985, 24, 432-436.
- [3] Dlugogorski, B. Z.; Kennedy, E. M.; Rayson, M. S.; Silva, G. Da. "Method for Gassing Explosives Especially at Low Temperatures"; U.S. Patents, 20110132505A, 2011.
- [4] Forshey, D.; Lisotto, E. "Urea Stabilized Gelled Slurry Explosive"; U.S. Patents, 3713918, 1970.
- [5] Nifad'ev, V.; Kalinina, N. "Detonation Mechanism in Explosive Mixtures Containing Polystyrene Foam"; *Combust. Explos. Shock Waves*, 1992, 28, 650-654.
- [6] Sudweeks, W. B.; Stock, S. O. "Slurry Explosive with High Strength Hollow Spheres"; U.S. Patents, 4474628A, 1984.
- [7] Kramarczyk, B.; Pytlik, M.; Mertuszka, P. "Effect of Aluminium Additives on Selected Detonation Parameters of a Bulk Emulsion Explosive"; *Materiały Wysokoenergetyczne*, 2020, 12.
- [8] Wang, P.; Wei, X. A.; He, W. D.; Shi, Y. L. "Applications and Technologies of Reusing Waste Gun Propellants"; *Adv Mat Res.* 2013; *Trans. Tech. Publ.* 2013, 1998-2002.
- [9] Ribeiro, J., R.; Mendes, J., R.; Tavares, B.; Louro, C. "Features of the Incorporation of Single and Double Based Powders within Emulsion Explosives"; *J. Phys. Conf. Ser.* 2014, 500, 192017.
- [10] Michot, C.; Bigourd, J. "Detonability of Slurry Blasting Agents"; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 1978, 3, 30-33.
- [11] Machacek, O. "Water Gel Explosives"; U.S. Patents, 4008110, 1975.
- [12] Taka-ichi, K.-i. "Fluorometric Determination of MMAN as a Sensitizer in Water Gel Explosives by HPLC Using Pre-Column Derivatization with 7-Dimethylaminocoumarin-3-Carbonyl Fluoride"; *Advances in Analysis and Detection of Explosives*; Springer, 1993, 209-222.
- [13] Kabamba, K. J. "Development of Two-Component Gassing System to Sensitize Explosive Emulsions"; Cape Peninsula Univ. of Tech. 2019.
- [14] Agrawal, H.; Mishra, A. K. "A Study on Influence of Density and Viscosity of Emulsion Explosive on its Detonation Velocity"; *Model Meas. Control C.* 2018, 78, 316-336.
- [15] Keirstead, K.; De Kee, D. "Stable Bubble Sensitized Gel Slurry Explosives"; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1980, 19, 91-97.
- [16] Chan, S.; Feng, K. "Hot Spot Mechanism in Bubble Sensitized Commercial Explosives"; ICI Explosives McMasterville (Quebec), 1990.
- [17] Mishra, A. K.; Rout, M.; Singh, D. R.; Jana, S. P. "Influence of Gassing Agent and Density on Detonation Velocity of Bulk Emulsion Explosives"; *Geotech. Geol. Eng.* 2018, 36, 89-94.
- [18] Melane, P. "Kinetics Reactions of Ammonium Nitrate-Sodium Nitrite Reaction and Ammonium Nitrate Emulsion Explosives"; Univ. of Cape Town, 2010.
- [19] Yunoshev, A.; Sil'Vestrov, V.; Plastinin, A.; Rafeichik, S. "Influence of Artificial Pores on the Detonation Parameters of an Emulsion Explosive"; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2017, 53, 205-210.
- [20] Medvedev, A.; Fomin, V.; Reshetnyak, A. Y. "Mechanism of Detonation of Emulsion Explosives with Microballoons"; *Shock Waves*, 2008, 18, 107-115.
- [21] Nguyen, D. A.; Iwaniw, M. A.; Fogler, H. S. "Kinetics and Mechanism of the Reaction between Ammonium and Nitrite Ions: Experimental and Theoretical Studies"; *Chem. Eng. Sci.* 2003, 58, 4351-4362.
- [22] Angulo, J. R. Q.; Segura, F. B. G. D.; Víttores, A. C. "Method for the On-Site Manufacture of Water-Resistant Low-Density Water-Gel Explosives"; E.P. Patents, 2978729B1, 2014.
- [23] Kiiski, H. "Properties of Ammonium Nitrate Based Fertilisers"; Ph.D. Dissertation, Univ. of Helsinki, Finland, 2009.
- [24] Miyake, A.; Takahara, K.; Ogawa, T.; Ogata, Y.; Wada, Y.; Arai, H. "Influence of Physical Properties of Ammonium Nitrate on the Detonation Behaviors of ANFO"; *J. Loss Prev. Process. Ind.* 2001, 14, 533-538.