

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ КОНВЕРСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СОСТАВОВ

© М. А. Маренец¹, С. П. Фомин², М. Ф. Буллер¹, В. В. Банишевский¹

¹Державний науково-дослідний інститут хімічних продуктів, Шостка

²Фізико-технічний інститут Дніпропетровського національного університету

Досліджується хімічна сумісність компонентів конверсійних вибухових складів з окислювачем, а також інгібування автокаталітичних екзотермічних реакцій між окислювачем і піритом.

В настоящее время в связи с конверсией в ракетно-космической технике подлежат утилизации порох и твердые ракетные топлива [1]. Утилизируемые композиции могут быть использованы в качестве энергоемких компонентов во взрывчатых составах (ВС), в том числе на основе нитрата аммония NH_4NO_3 . для безопасного использования ВС необходимо, чтобы все компоненты, входящие в состав взрывчатых материалов, не взаимодействовали между собой и с компонентами добываемых руд, в частности с пиритом.

Окислительные процессы нитратов целлюлозы — основного компонента утилизируемого пороха и твердых ракетных баллистических топлив, протекающие в присутствии кислорода воздуха под влиянием тепла, исследованы достаточно полно [2—4]. Кинетика и характер продуктов этих процессов в большей степени определяются условиями реакции и в первую очередь зависят от температуры. Кинетика и механизм термического разложения нитрата аммония неоднократно изучались [5]. Вместе с тем особенности кинетики термического распада смесей нитрата аммония с нитратами целлюлозы, по имеющейся у нас информации, не исследованы.

С целью определения условий применения конверсионных ВС на основе окислителя нитрата аммония проведены исследования химической совместимости компонентов ВС, а также окислителя с пиритовым концентратом. Для исследований применяли методы анализа: дериватографический (дериватограф Q-1500 D, неизотермические условия динамического нагрева в атмосфере воздуха); манометрический (установка «Вулкан-В», изотермические условия нагрева в атмосфере воздуха) и манометрический (установка «Бурдон», изотермические условия нагрева в вакууме). образцы пиро-

ксилинового (стабилизатор — дифениламин) и баллистического (стабилизатор — централит) пороха для анализа были измельчены. Нитрат аммония перед исследованиями сушили при температуре 70 °С в течение 5 ч в сушильном шкафу.

Для оценки влияния нитрата аммония на термораспад пироксилинового пороха были исследованы два образца с помощью манометра Бурдона с начальным вакуумированием при 110 °С в течение 22 ч. Первый образец представлял собой штатный пироксилиновый порох, во втором образце порох содержал в своем составе дополнительно 22 % по массе окислителя. Анализируя ход кривых термораспада пороха и пороха с добавкой нитрата, можно условно выделить два периода. Первый: газовыделение от распада пороха выше, чем газовыделение от распада состава с добавкой нитрата. Второй: газовыделение от распада пороха ниже, чем от распада смеси с нитратом. Газообразование при распаде пороха с добавкой нитрата вплоть до резкого его ускорения практически идет с одинаковой скоростью 0.0075—0.0080 н см³/(г·мин). Газообразование при распаде пороха на первом участке не постоянно и достаточно высокое за счет того, что кроме собственного распада пороха происходит удаление летучих, пластификаторов (этиловый спирт, этиловый эфир и вода). На втором участке прирост практически постоянен, скорость 0.0035—0.0040 н см³/(г·мин). В данном случае, когда полностью не удастся удалить из пороха летучие пластификаторы, делать выводы о совместимости необходимо по показателю скорости на участке стабильного газообразования.

Таким образом, нитрат аммония ускоряет термораспад пороха приблизительно в два раза. К тому же наличие окислителя в смеси приводит к катали-

тическому самоускорению разложения.

Для получения результатов по оценке совместимости конверсионных составов с окислителем в аппаратах смешения без деформационных нагрузок были проведены исследования смесей, полученных механическим смешением. Условия анализа на установке «Вулкан» предусматривали наличие атмосферных газов в реакционном сосуде. Предварительно была исследована кинетика газовыделения отдельных веществ: пироксилинового, баллиститного порохов и нитрата аммония. Так как в рецептуре промышленных взрывчатых веществ часто есть вода, представляло интерес исследовать и влияние воды на термораспад конверсионных ВС.

Для определения влияния степени заполнения реакционного сосуда при проведении опыта была исследована кинетика термораспада веществ массой от 0.25 до 1.0 г. Время термостатирования 6.5 ч при температуре 110 °С. При пересчете количества выделившихся газов на единицу массы, получено количественное совпадение кинетических кривых. В дальнейшем для испытаний расчет навески проведен исходя из 0.3 г нитроцеллюлозного пороха.

Изменение навески нитрата аммония и, как следствие, степени заполнения реакционного сосуда в

исследуемых пределах, значимо не изменило газовыделения как для неувлажненного окислителя, так и для увлажненного до 5 % по массе окислителя. В среднем, стабилизация процессов газовыделения NH_4NO_3 прошла за 40 мин.

Принимая во внимание выше изложенное, для исследований совместимости компонентов были приготовлены смеси в соотношении 0.3 г пороха и 0.7 г NH_4NO_3 . Результаты исследования кинетики газовыделения представлены на рис. 1 (за вычетом давления 1 ч термостатирования) и рис. 2 (за выче-

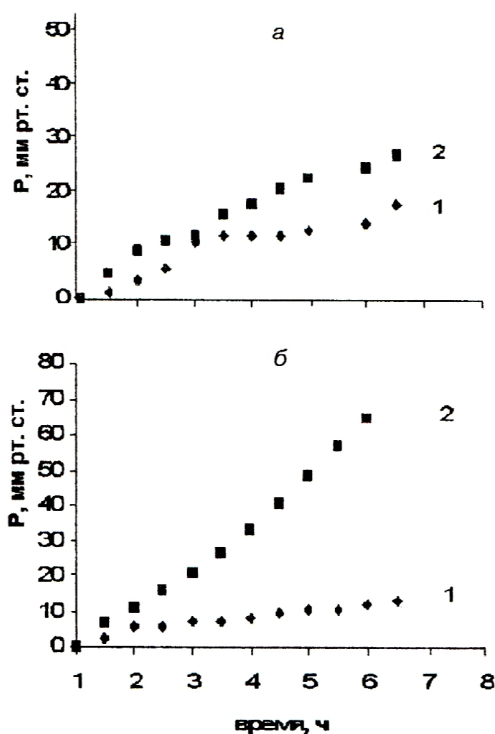


Рис. 1. Кинетика газовыделения при температуре 110 °С составов с порохом: а — пироксилиновым, б — баллиститным; 1 — порошок, 2 — смесь: порошок — NH_4NO_3

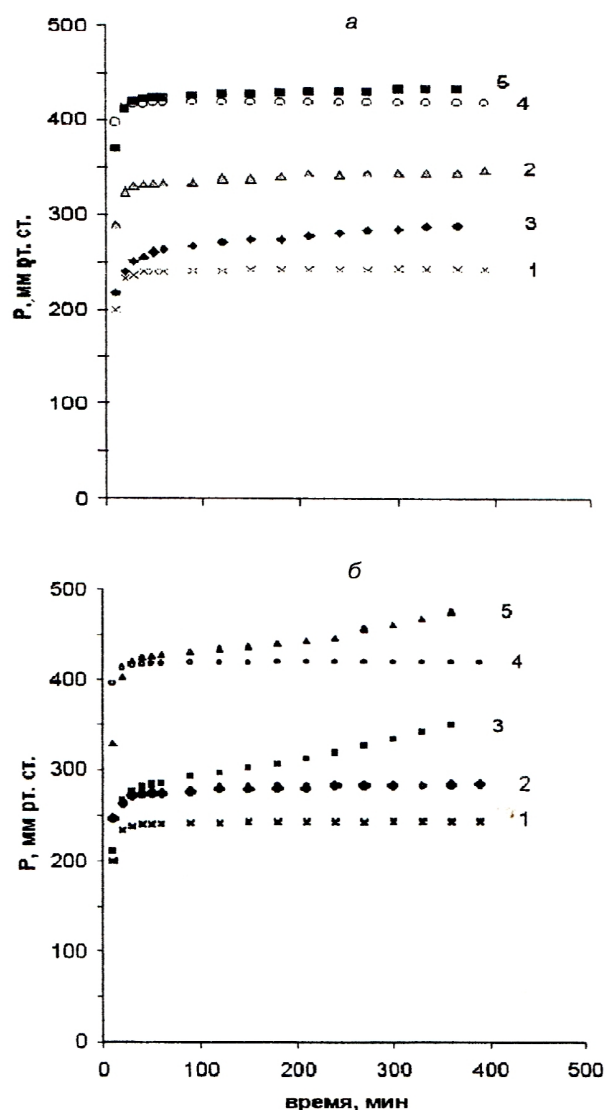


Рис. 2. Кинетика газовыделения конверсионных составов с порохом при температуре 110 °С: а — пироксилиновым, б — баллиститным: 1 — NH_4NO_3 , 2 — порошок, 3 — порошок — NH_4NO_3 , 4 — NH_4NO_3 — 5 % H_2O , 5 — порошок — NH_4NO_3 — 5 % H_2O

том первоначального давления атмосферных газов).

Газообразование при нагревании конверсионных составов в условиях проведения эксперимента (рис. 2) описывается на начальном этапе S-образной кривой. Затем процесс несколько стабилизируется. При этом характер газообразования смесей порохов — окислитель — вода практически не отличается от характера газообразования в случае состава без воды. Результаты, представленные на рис. 2, а, б (кривая 4) показывают, что газовыделение увлажненного окислителя имеет стабильный характер. Наличие пироксилинового пороха не изменяет характер газообразования, но повышает давление в сосуде на 10 мм рт. ст. за время эксперимента (рис. 2, а, кривая 5).

Для состава пироксилинового пороха с неувлажненным окислителем (рис. 2, а, кривая 3) давление газообразования после процесса стабилизации за первый час термостатирования возрастает на 27 мм рт. ст.

В интервале 2–6 ч эксперимента в присутствии NH_4NO_3 (неувлажненного) скорость газовыделения пироксилинового пороха составляет 4.5 мм рт. ст./ч, при наличии NH_4NO_3 (5 % воды) скорость газовыделения — 1.8 мм рт. ст./ч.

Несколько иная картина наблюдается при нагревании баллиститного пороха и окислителя (рис. 2, б). Для этого состава отмечено повышение давления после 4 ч достаточно стабильного газообразования, причем этот процесс характерен как для неувлажненного состава порохов — окислитель, так и для состава с добавкой 5 % воды. Возрастание давления за последние 3 ч эксперимента составляет 44 мм рт. ст. для неувлажненного образца (рис. 2, б, кривая 3) и 36 мм рт. ст. для увлажненного (рис. 2, б, кривая 5). В среднем скорость газовыделения в присутствии NH_4NO_3 составляет 12 мм рт. ст./ч для неувлажненного состава и 10 мм рт. ст./ч для увлажненного в интервале 2–6 ч эксперимента.

Таким образом, окислитель без добавления воды практически не изменяет скорость газовыделения составов с пироксилиновым порошком, а с добавлением воды понижает ее в два раза, в то же время в составах с баллиститным порошком приводит к увеличению скорости газовыделения в 7–9 раз.

Известно, что применение взрывчатых веществ на основе нитрата аммония небезопасно при взрывании пород, содержащих пирит. Учитывая это, начаты исследования по химической совместимости компонентов промышленных взрывчатых веществ в условиях применения их в рудах. Предварительные результаты показали, что фактором, понижающим химическую стабильность взрывчатых веществ, со-

держащих нитрат аммония, при их промышленном применении, являются автокаталитические экзотермические реакции между окислителем и пиритом [6]. Кинетические параметры данной реакции зависят от концентрации сульфид-ионов в горной породе, температуры и наличия грунтовых вод в зоне реакции. Экспериментально определены значения параметров экзотермических реакций взаимодействия нитрата аммония и пирита, характер течения которых соответствует тепловому взрыву: массовая доля ионов S^{2-} в пирите более 3.5 % при температуре в зоне реакции 70 °С и наличии влаги более 1 %.

С целью поиска ингибитора автокаталитических реакций проводили дериватографические и манометрические исследования взаимодействия нитрата аммония и пирита при наличии добавки сульфата бария BaSO_4 . Поведение сульфата бария при нагреве характеризуется отсутствием как эндотермических, так и экзотермических эффектов. Разложение нитрата аммония носит эндотермический характер с наличием на кривой ДТА эндотермических пиков при 55, 127.5 и 167.5 °С. Термическое разложение NH_4NO_3 при наличии добавки BaSO_4 носит схожий характер.

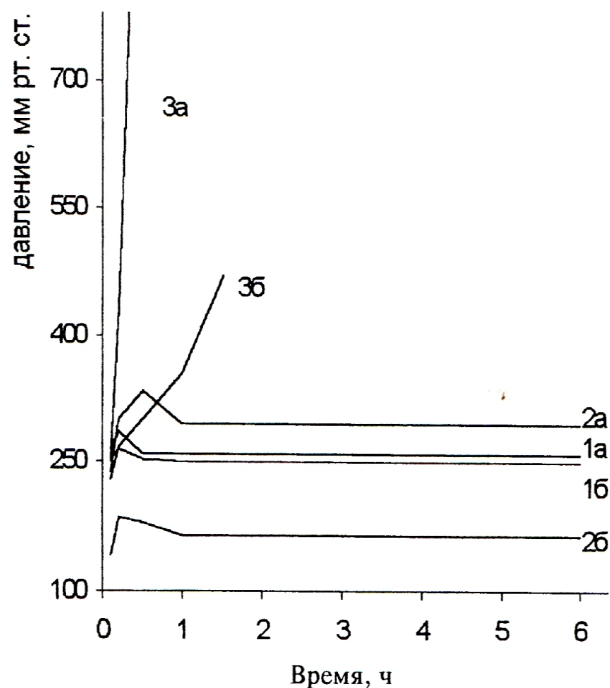


Рис. 3. Влияние BaSO_4 на характер газовыделения образцов пирит- NH_4NO_3 - H_2O (10 %), массовая доля ионов S^{2-} в пирите: 1 — 2 %, 2 — 3 %, 3 — 15 %; а — нет добавки; б — с добавкой 5 % BaSO_4

Изучение кинетики взаимодействия NH_4NO_3 и пирита при наличии BaSO_4 проводили на искусственных образцах, которые представляли собой механические смеси компонентов в соотношении 1:1. Образцы были спрессованы в таблетки диаметром 1,5 см и массой 1,5 г. Массовая доля ионов S^{2-} в навесках пирита составляла 2, 3, 15 %; в качестве разбавителя использовали термически инертное вещество — оксид кремния. массовая доля BaSO_4 — 5 %. Испытания проводили на установке «Вулкан» с увлажненными образцами, массовая доля воды в которых составляла 10 %, продолжительность экспериментов 6 ч, при температуре термостатирования 80 °С. результаты исследования кинетики газовой выделения представлены на рис. 3.

Результаты показывают, что при добавлении BaSO_4 давление газовой выделения в исследуемых пробах понижается: в образце с массовой долей S^{2-} ионов в пирите 2 % — незначительно, в образце с массовой долей 3 % — на 130 мм рт. ст. Для образца с массовой долей 15 % отмечено увеличение времени индукции. В образце пирит — NH_4NO_3 — H_2O (кривая 3а) — давление газовой выделения повышается до 1750 мм рт. ст. в первые 30 мин эксперимента; в образце пирит — NH_4NO_3 — H_2O — BaSO_4 (кривая 3б) — в течение первого часа оно нарастает до 354 мм рт. ст.

В результате проведенных исследований сделаны следующие выводы.

1. Установлено, что в составах с баллистическим порошком окислитель увеличивает скорость газовой выделения в 7—9 раз. Не увлажненный нитрат аммония практически не изменяет скорость газовой выделения составов с пироксилиновым порошком, а увлажнение до 5 % снижает ее в два раза.

2. Показано, что сульфат бария оказывает ингибирующее действие при развитии автокаталитиче-

ских экзотермических реакций между окислителем и пиритом.

В дальнейшем планируется проведение исследований химической совместимости пирита с конверсионными взрывчатыми составами на основе нитратов целлюлозы и аммония, а также определение условий их безопасного практического применения.

1. Смирнов Л. А., Тиньков О. В. Конверсия. — М.: Наука, 1998.—252 с.
2. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. — М.: Оборонгиз, 1960.—595 с.
3. Лурье Б. А., Светлов Б. С. Кинетические закономерности и механизм термического разложения нитроцеллюлозы // Вопросы теории конденсированных взрывчатых систем. — М.: МХТИ, 1980.—Вып. 112.—С. 5—14.
4. Сарыбаева Р. И., Щелохова Л. С. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы. — Фрунзе: Илим, 1985.—164 с.
5. Рубцов Ю. И., Казаков А. И., Морозкин С. Ю. и др. Кинетика тепловыделения при термическом распаде технической аммиачной селитры // Журн. прикладной химии.—1984.— 57, № 9.—С. 1926—1929.
6. Буллер М. Ф., Мараховская А. Ю., Маренец М. А. и др. Факторы, влияющие на стойкость водонаполненных взрывчатых веществ при их контакте с пиритом // Вісник нац. техніч. ун-ту України «Київський політехнічний інститут». Сер. Гірництво: Збірник наук. праць. — Київ, 2001.— Вип. 5.—С. 67—73.

STUDY OF CHEMICAL COMPATIBILITY OF COMPONENTS OF CONVERSION EXPLOSIVE COMPOSITIONS

M. A. Marenets, S. P. Fomin, M. F. Buller, V. V. Banishevsky

Necessary condition of efficient and safe using the conversion explosive compositions is an absence of the chemical interaction between their components. In the article are considered results of studies of chemical compatibility of components with oxygenator, as well as inhibition of autocatalytic exothermal reactions between oxidation and pyrite.