

= 1.99 %, N = 36.01 %. $C_2H_8N_{12}Cl_2O_8Co$. Вычислено: C = 5.25 %, H = 1.75 %, N = 36.76 %.

Соединение (III). Найдено: C = 4.97 %, H = 2.02 %, N = 37.37 %. $C_2H_8N_{12}Cl_2O_8Ni$. Вычислено: C = 5.25 %, H = 1.75 %, N = 36.76 %.

ИК-спектры в виде пленки или суспензии в вазелиновом масле получены на спектрометре «Perkin-Elmer M-457».

Термографические исследования проводились на измерительном и регистрирующем приборе «Derivatograph» system: F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely (Hungary). Интервал 20—500 °C, скорость нагрева 5 K/мин.

Исследования чувствительности к лазерному моноимпульсу проводились на лазерной установке с параметрами: $\lambda = 1.06$ мкм, $\tau_q = 2$ мкс, $E = 0.2$ Дж, $d = 1$ мм.

Образцы были запрессованы в медные колпачки диаметром 5 мм и высотой 2 мм, под давлением 400 кг/см².

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования РФ через межвузовскую программу «Химия и химические продукты».

1. Жилин А. Ю., Илюшин М. А., Целинский И. В. и др. Синтез и свойства Перхлората тетраамин-бис(1-метил-5-аминотетразол- N^3, N^4) кобальт(III) // Журн. прикл. хим.—2002.—75, № 11.—С. 1885—1888.
2. Жилин А. Ю., Илюшин М. А., Целинский И. В. и др. Энергоемкие комплексные соединения кобальта(III) с тетраазольными лигандами // Журн. прикл. хим.—2003.—76, № 4.—С. 592—596.

3. Жилин А. Ю., Козлов А. С., Илюшин М. А., Целинский И. В. Новые химические продукты для ракетных технологий // Космічна наука і технологія. Додаток.—2003.—9, № 1.—С. 39—43.
4. Илюшин М. А., Целинский И. В., Чернай А. В. // Рос. хим. журн.—1997.—41, № 4.—С. 81—88.
5. Козлов А. С., Жилин А. Ю., Илюшин М. А. Изучение кинетики термического разложения комплексных иницирующих взрывчатых веществ в неизотермических условиях // Сб. науч. тр. Нац. горной академии Украины.—2001.—№ 11.—С. 51—55.
6. Синдицкий В. П., Фогельзанг А. Е. // Рос. хим. журн.—1997.—41, № 4.—С. 74—80.
7. Таржанов В. И., Литвинов Б. В., Зинченко А. Д. и др. // Горный журн.—1999.—№ 10.—С. 94—98.
8. Угрюмов И. А., Илюшин М. А., Целинский И. В., Козлов А. С. Синтез и свойства светочувствительных комплексных перхлоратов d-металлов с 3(5)-гидразино-4-амино-1.2.4-триазолом в качестве лиганда // Журн. прикл. хим.—2003.—76, № 3.—С. 454—456.
9. Угрюмов И. А., Козлов А. С., Илюшин М. А. и др. О поведении комплекса перхлората ртути с 5-гидразинтетразолом и составов на его основе // Сб. науч. тр. Нац. горной академии Украины.—2003.—№ 18.—С. 21—24.
10. Ilyushin M. A., Tselinsky I. V., Zhilin A. Yu., et al. Coordination Complexes as Inorganic Explosives for Initiation Systems // Energetic Materials.—2004.—12, N 1.—P. 15—19.

ENERGY-INTENSIVE SENSITIVE TO LIGHT MATERIALS FOR LASER INITIATION SYSTEMS

I. A. Ugryumov, A. S. Kozlov, M. A. Ilyushin, I. V. Tselinsky

Complex perchlorate of d-metals with 5-hisrainotetrazols as ligands, are synthesized. Their physical and chemical properties, explosives properties as well as laser beam sensitivity are investigated.

УДК 623.674:662.23.001.365

© М. А. Маренец¹, М. Ф. Буллер¹, В. В. Щербань¹,
В. В. Банишевский¹, С. П. Фомин²

¹Державний НДІ хімічних продуктів, м. Шостка

²Фізико-технічний інститут Дніпропетровського національного університету

ПРИМЕНЕНИЕ БАЛЛИСТИЧНОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА ДЛЯ ДОБЫЧИ РУД С СУЛЬФИДНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Досліджено хімічну сумісність компонентів вибухових складів, що містять балістичне тверде паливо. Розглянуто особливості застосування балістичного палива у складах з нітратом амонію при добуванні руд, що містять металічні сульфідні.

В последнее десятилетие перед Украиной встала проблема, связанная с необходимостью утилизации значительного количества твердых ракетных топлив и порохов, непригодных к дальнейшему использованию. Согласно экспертным оценкам на

сегодняшний день более чем на двухстах складах Вооруженных Сил Украины хранится около двух миллионов тонн боеприпасов, половина из которых требует утилизации. Учитывая, что в боеприпасах содержится от 10 до 15 % взрывчатых веществ и

порохов, то на складах и арсеналах Украины сосредоточено около 200—300 тысяч тонн веществ военного назначения. Если в 1995 г. в промышленности использовали только один взрывчатый состав на основе утилизируемых порохов — гранипор (смесь измельченных пироксилинового и баллиститных порохов) [5], то к 2000 году в соответствии с официальным Перечнем взрывчатых веществ [6] к использованию в Украине допущены четыре наименования конверсионных промышленных взрывчатых веществ. Вместе с тем количество новых составов промышленных взрывчатых веществ с добавками утилизируемых компонентов, применяемых в горнодобывающей промышленности, продолжает неуклонно расти. В связи с этим вопросы разработки технологически и экологически безопасных, а также экономически малозатратных технологий промышленной утилизации твердых топлив и порохов важны и актуальны [4].

Одним из направлений утилизации баллиститных топлив является использование их в качестве компонента промышленных взрывчатых веществ. При разработке таких составов взрывчатых веществ необходимы детальные исследования химической стабильности, совместимости компонентов составов, включая и совместимость компонентов составов с компонентами руд [7]. Существенным фактором безопасного применения конверсионных взрывчатых составов является их химическая стабильность, обуславливаемая отсутствием сколь угодно значимого химического взаимодействия между компонентами составов, а также между компонентами взрывчатых веществ и компонентами добываемых руд. Из практики проведения взрывных работ при добыче руды, содержащей сульфидные включения, известны случаи [1, 2, 8] самопроизвольных взрывчатых превращений при использовании составов на основе нитрата аммония, свидетельствующие о их нестабильности. Поскольку информации о совместимости утилизируемых топлив с металлическими сульфидами, а также о стабильности топлив в условиях обводненных скважин нет, то данное обстоятельство подтверждает необходимость проведения таких исследований.

Целью настоящей работы являлось исследование химической совместимости баллиститного твердого топлива с металлическими сульфидами, содержащимися в горных породах некоторых карьеров Украины, а также с нитратом аммония NH_4NO_3 — основным компонентом промышленных взрывчатых веществ.

Образцы баллиститного твердого топлива (БТТ) предварительно были измельчены до размеров частиц 2×4 мм. Сульфиды свинца, цинка, меди: хими-

ческие аналоги природных минералов, содержащихся в горных породах Украины, синтезированы в лаборатории по методике [3]. Моно- и дисульфиды железа — реактивы. Методика определения химической совместимости компонентов включала: термостатирование компонентов (каждого в отдельности), а также составов на их основе при температуре 90°C в течение 6 ч на установке «Вулкан-В»; построение графической зависимости давления газовыделения от времени и сопоставление кривой газовыделения компонентов с аддитивной кривой. Эксперименты проведены с составами: БТТ-сульфиды металлов (1:1), БТТ — NH_4NO_3 (1:1), БТТ — NH_4NO_3 — FeS (2:1:1). Химическую совместимость исследовали как неувлажненных, так и увлажненных до 5 % составов.

В целом характер газообразования для составов баллиститного топлива с сульфидами цинка, свинца, меди и железа схож. После стабилизации процессов газовыделения в течение первых 40—60 мин эксперимента давление в реакционных сосудах постепенно уменьшается, что связано с поглощением газов, выделяющихся при разложении образцов в условиях их нагревания. Химическая природа сульфидов практически не влияет на процессы газообразования при разложении их составов с топливом при нагревании до 90°C . Результаты исследований представлены на рис. 1.

Анализ результатов исследований состава баллиститного топлива с моносulfидом железа показал, что абсолютное газовыделение смеси неувлажненных компонентов превышает аддитивное газовыделение самих компонентов на 4.8—12.8 кПа, что свидетельствует о неудовлетворительной совместимости. Аддитивное газовыделение компонентов после первого часа термостатирования изменяется незначительно. В экспериментах со смесью этих компонентов давление уменьшается со скоростью 1.38 кПа/ч. Вместе с тем при увлажнении до 5 %,

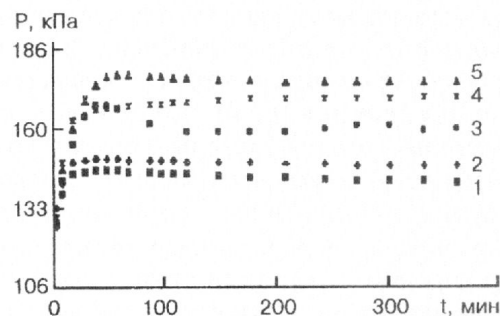


Рис. 1. Влияние химического состава сульфидов на кинетику газовыделения при разложении состава БТТ — сульфид (1:1) при температуре 90°C , где сульфиды: 1 — PbS , 2 — FeS_2 , 3 — FeS , 4 — ZnS , 5 — CuS (1:0.5)

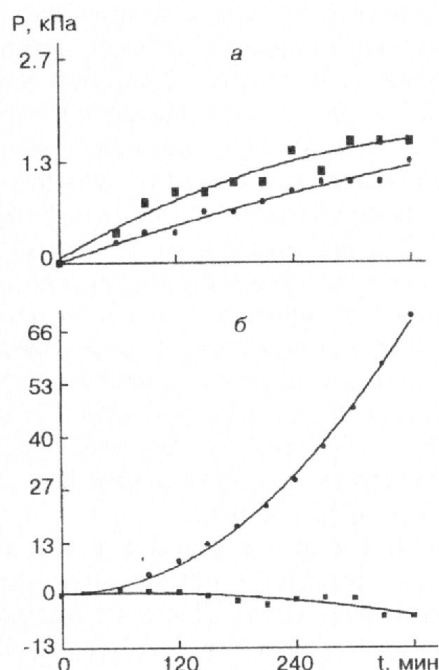


Рис. 2. Влияние увлажнения на давление газовыделения состава БТТ — NH_4NO_3 — FeS (2:1:1) при температуре 90 °С: 1 — газовыделение реального состава, 2 — аддитивное газовыделение компонентов состава; а — неувлажненный состав, б — увлажненный до 5 %

хотя и повышается давление газовыделения смеси в среднем на 4—10 кПа по отношению к неувлажненному составу, однако оно значительно ниже аддитивного газовыделения.

Поскольку в реальных условиях применения баллиститного топлива в рудах, содержащих моносulfид железа, абсолютное отсутствие воды маловероятно, а увлажнение до 5 % при температуре 90 °С свидетельствует об удовлетворительной совместимости, то применение топлива возможно.

Поскольку баллиститное топливо используется в составах с нитратом аммония, предварительно для оценки химической совместимости данных компонентов взрывчатых веществ проведены исследования процессов их взаимодействия. Эксперименты как с неувлажненными, так и с увлажненными до 5 % компонентами и их бинарными составами (соотношение 1:1) показали удовлетворительную совместимость и по аддитивному газовыделению компонентов в сравнении с газовыделением реального состава, и по скорости изменения давления.

С учетом того, что баллиститное топливо в составе промышленного взрывчатого вещества с нитратом аммония может находиться в соотношении 2:1, а нитрат с моносulfидом железа в случае контакта последних при применении взрывчатого вещества — в равновесном соотношении, исследованы

тройные смеси. Результаты показали, что при контакте сухих компонентов тройного состава газовыделение реального состава не превышает аддитивного газовыделения компонентов, а возрастание давления протекает со соизмеримыми скоростями. То есть даже в условиях нагревания до 90 °С при отсутствии увлажнения баллиститное топливо, нитрат аммония и моносulfид железа химически совместимы (рис. 2, а).

Увлажнение тройного состава до 5 % резко изменяет характер газообразования. Скорость роста давления газовыделения реального состава после двух часов термостатирования составила в среднем 13 кПа/ч. Характер газовыделения реального состава (рис. 2, б, кривая 1) резко отличен от аддитивного газовыделения компонентов (кривая 2). Данные результаты свидетельствуют об отсутствии совместимости между компонентами тройного состава.

Для оценки характеристик химической стабильности баллиститного твердого топлива в пиритсодержащих рудах в условиях значительного обводнения проведены манометрические и физико-химические исследования. При манометрических исследованиях в условиях термостатирования при температурах 60, 70, 80 °С в течение 6.5 ч проанализированы образцы со следующим составом и соотношением компонентов: БТТ — вода (1:1); БТТ — пирит — вода (1:0.5:1). Результаты исследований показали, что процессы газообразования образцов увлажненного топлива при термостатировании в течение 6.5 ч стабильны.

С целью имитации условий применения баллиститного топлива в природных рудах проанализированы образцы, в химическом составе которых были дополнительные активные ионы железа (II) и (III), и водный раствор породы имел рН среды 2.8—3.0. (Определение кислотности проведено с помощью рН-метра-милливольтметра «рН-673 М» со стеклянным электродом.) В составах увлажненного топлива с пиритом, проанализированных в аналогичных условиях, установлено уменьшение газообразования, связанное, вероятно, с сорбционными свойствами руды. Результаты исследований с учетом данных условий показали термическую стабильность топлива при его термостатировании в течение 6.5 ч при температурах 60—80 °С. Согласно эмпирическому правилу Аррениуса рассчитано время стабильности баллиститного топлива в нормальных условиях применения (температура 20 ± 2 °С при атмосферном давлении). На основании выполненного расчета время, в течение которого топливо сохранит свою стабильность в обводненной скважине, может достигать 17 сут.

Для подтверждения расчета одновременно с ма-

нометрическими проведены физико-химические исследования в условиях, имитирующих реально возможные. Образцы баллиститного топлива с водой (навеска топлива 5 г, соотношение топливо — вода 1:4), а также топлива с пиритом в водной среде (навеска топлива 5 г, соотношение топливо — пирит — вода 1:0.5:4) выдержаны при температуре 20 ± 2 °С в течение 35 сут. Периодически в течение всего времени исследований определялся показатель активности водородных ионов, оценивалось давление газовой выделения и содержание стабилизатора химической стойкости баллиститного топлива. Видимых физических изменений в составах баллиститного топлива как при наличии, так и в отсутствии пирита в водной среде не было обнаружено. Результаты измерения кислотности не показали увеличения уровня pH растворов.

Анализ результатов исследований показывает:

- химическая природа сульфидов свинца, меди, цинка, а также моно- и дисульфидов железа практически не влияет на процесс газообразования баллиститного топлива;
- баллиститное топливо в составе взрывчатых веществ на основе нитрата аммония при использовании последних во взрывных работах с увлажненными породами, содержащими моносульфид железа, применяться не должно;
- время выдержки баллиститного топлива в обводненных скважинах пиритсодержащих руд при нормальных условиях (температура 20 ± 2 °С при атмосферном давлении) может достигать 17 сут.

1. Барон В. Л., Кантор В. Х. Техника и технология взрывных работ в США. — М.: Недра, 1989.—376 с.
2. Дубнов Л. В., Бахаревиц Н. С., Романов А. И. Промышленные взрывчатые вещества. — М.: Недра, 1988.—358 с.
3. Маренец М. А., Буллер М. Ф., Фомин С. П. О взаимодействии нитрата аммония с сульфидами металлов // Сб. науч. тр. Нац. горного ун-та.—2003.—№ 18.—С. 97—105.
4. Нишпал Г. А. О развитии технологической безопасности производства РТТ // Боеприпасы.—2000.—№ 4.
5. Пепекин В. И., Одинцов В. В., Губин С. А. и др. Промышленные взрывчатые вещества на основе утилизируемых порохов // Горный журн.—1995.—№ 3.—С. 50—51.
6. Про затвердження переліків допущених до виробництва і реалізації вибухових речовин промислового виготовлення та таких, що виготовляються в умовах самого підприємства, що здійснює гірничі роботи. — Постанова Кабінету Міністрів України від 13 червня 2000 р.—№ 941.
7. Шукин Ю. Г., Кутузов Б. Н., Мацевич Б. В. и др. Промышленные взрывчатые вещества на основе утилизируемых боеприпасов: Учебное пособие для вузов. — М.: Недра, 1998.—319 с.
8. Blasting hazards of gold mining in sulfide-bearing ore bodies / Miron Yael // Inf. Circ.: Bur. Mines. US Dep. Inter.—1992.—N 9335.—P. 1—10.

AN APPLICATION OF BALLISTITE TYPE PROPELLANTS FOR EXTRACTION OF SULFIDE CONTAINING ORES

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

Chemical compatibility of components and stability of explosive compounds with a content of ballistite type propellant are studied. Application features of the ballistite type propellant in compounds with ammonium nitrate content are investigated when extracting ores containing metal sulfides.