

ОЦЕНКА СОВМЕСТИМОСТИ ДЫМНОГО И НИТРОГЛИЦЕРИНОВОГО ПОРОХОВ

*М. Ф. Буллер, докт. техн. наук, Л. А. Белова, С. П. Ярманова, инженеры
(ГосНИИХП, г. Шостка)*

Методами фізико-хімічного та термічного аналізів показано принципову можливість спільного зберігання вибухової суміші димного і нітроцелюлозного порохів протягом 25 років.

Ключові слова: димний та нітроглицериновий порох, сумісність, термограма.

Методами фізико-хімічного та термічного аналізу показано принципову можливість спільного зберігання вибухової суміші димного і нітроцелюлозного пороху в течение 25 лет.

Ключевые слова: дымный и нитроглицериновый порох, совместимость, термограмма.

The basic opportunity of joint storage an explosive mix of black and nitrocellulose powders within 25 years is shown by methods of physical, chemical and thermal analyses.

Keywords: black and nitrocellulose powders, compatibility, thermogram.

Дымный порох – старейшее метательное и взрывчатое вещество [1]. Он достаточно широко используется в качестве воспламенителя современных порохов и топлив [2] и промышленного ВВ для добычи крупногабаритного камня [3].

Расширить область применения дымных порохов можно, используя смеси дымного пороха (ДП) с нитроглицериновым (баллиститным) порохом, в частности с порохом НБПл, содержащем в своем составе только основные компоненты данного типа порохов – коллоксилин, глицеринтринитрат, стабилизатор химической стойкости и пластифицирующую технологическую добавку.

Термодинамические свойства данной смеси можно прогнозировать исходя из характеристик ДП и НБПл. Удельная теплота сгорания [4–6] ДП находится в диапазоне от 620 до 770 ккал/кг (в зависимости от соотношения компонентов), НБПл – 1180 ± 20 ккал/кг. По нашим данным теплота сгорания дымного пороха состава 75:10:15 (нитрат калия, сера, древесный уголь), определенная по стандарту [7], составила 762 ± 7 ккал/кг. Удельный объем газообразных продуктов горения для ДП составляет от 240 до 380 л/кг в зависимости от марки пороха, для пороха НБПл – 860...900 л/кг.

При совместном хранении взрывчатой смеси дымного и баллиститного порохов возникает проблема их химической совместимости. Если сроки гарантийного хранения дымных порохов составляют 30 лет, а пороха НБПл – 25 лет в герметичной таре, то при совместном хранении, чтобы гарантировать сроки хранения не менее 25 лет, необходимо иметь данные о совместимости этих порохов.

Ранее проведенные работы [8] по определению совместимости компонентов дымного пороха с нитратами целлюлозы и прогнозу сроков хранения

показали, что наиболее активными реагентами для нитратов целлюлозы являются сера и нитрат калия. Теоретическими расчетами по полученным кинетическим параметрам реакции разложения смеси нитратов целлюлозы с серой и нитратом калия показано, что каталитическое самоускоряющее действие серы и нитрата калия наступает при температурах хранения в сроки, значительно превышающие гарантийные сроки хранения пироксилиновых порохов – 50 лет.

С баллиститными порохами такой работы нами не проводилось. Исходя из анализа состава пироксилиновых и баллиститных порохов, можно предположить, что и на баллиститный порох дымный порох будет действовать аналогично, то есть сера и нитрат калия будут каталитически ускорять разложение баллиститного пороха. При этом период индукции реакции каталитического разложения пироксилинового пороха будет отличаться от периода индукции разложения баллиститного пороха под действием этих компонентов. Разложение пироксилинового пороха в присутствии ДП в периоде индукции не отличается по скорости от разложения чистого пироксилинового пороха [8].

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что при хранении баллиститного пороха НБПл в смеси с дымным порохом гарантийный срок хранения (25 лет) не уменьшится. Для подтверждения данного предположения нами были исследованы физико-химические свойства смеси БП и ДП, хранившейся 25 лет в естественных условиях в составе герметического изделия. Выбор физико-химических параметров, на основании которых можно говорить о совместимости веществ в течение срока хранения, связан с рекомендациями методики [9]. К таким параметрам были отнесены: для дымного пороха – химический состав и содержание влаги; для баллиститного пороха – химическая стойкость, определяемая содержанием стабилизатора химической стойкости. Кроме того, были проведены и термические испытания по изменению массы образца (ТГ-анализ), по изменению температуры образца относительно эталонного вещества Al_2O_3 (ДТА-анализ), при постоянном нагреве образца в печи дериватографа Q-1500Д.

Анализ химического состава дымного пороха показал, что дымный порох, хранившийся совместно с баллиститным порохом в свободно пересыпанном состоянии в течение 25 лет, по химическому составу соответствует требованиям ГОСТ 1028-79 [10]. Так, содержание калиевой селитры определено как 74,6 % по массе, древесного угля – 15,2 % по массе, серы – 10,2 % по массе.

Содержание влаги определено как 0,8 % по массе, что соответствует требованиям [10] и не превышает 1,0 % по массе.

Содержание стабилизатора химической стойкости в НБПл, хранившегося совместно в контактном состоянии с ДП, соответствует требованиям нормативной документации на баллиститные пороха, что говорит о химической стойкости пороха НБПл, хранившегося 25 лет совместно с дымным порохом (полный гарантийный срок).

Термический анализ образцов порохов проводили на дериватографе Q-1500Д при следующих условиях:

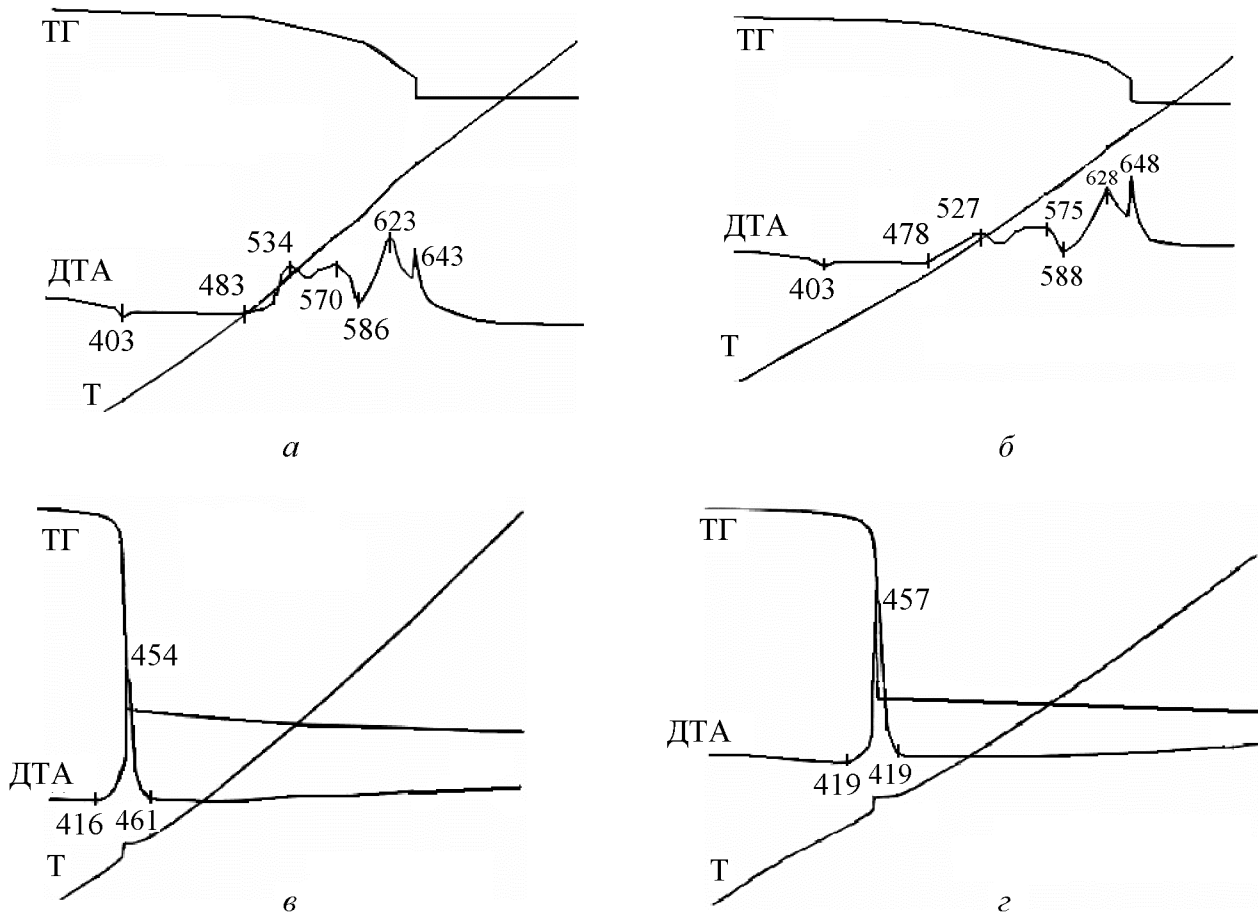
диапазон температур испытания, К	293...773,
чувствительность термовесов (шкала), мг	200
чувствительность термопары, мВ	250
скорость нагрева, град/мин	5,0
масса навески, мг	100
тигель	платиновый.

Образцы для термического анализа были подготовлены следующим образом. Смесь дымного и баллиститного порохов после 25-летнего совместного хранения вручную механически разделялась на отдельные пороха (образцы *б* и *г*). Различный внешний вид порохов позволяет проводить эту операцию вручную. В качестве образцов для сравнения были исследованы дымный и баллиститный (НБПл) пороха, хранившиеся в чистом виде в течение 25 лет (образцы *а* и *в*).

Результаты термографического анализа (ТГ-анализ и ДТА-анализ) представлены на рисунке.

Анализ этих результатов показывает, что дымный порох, который хранился совместно с порохом НБПл (рис. 1, *а*), имеет практически те же термические характеристики (в пределах точности метода), что и дымный порох, который хранился самостоятельно (рис. 1, *б*). Температура начала термического разложения – 478 К и 483 К, температура вспышки – 643 К и 648 К соответственно. Потеря массы дымного пороха составила при нагреве до 623 К 24,2 % и 23,2 %, полная потеря массы при сгорании составила 46,3 % и 45,8 %.

Порох нитроглицериновый НБПл, который хранился совместно с ДП (рис. 1, *в*), имеет те же термические характеристики, что и нитроглицериновый порох НБПл (рис. 1, *г*), хранившийся самостоятельно. Температура начала термического разложения, температура вспышки их практически одинакова – 419 (416) К и 457 (454) К.



Термограммы порохов: *a* – дымный порох, хранившийся отдельно; *б* – дымный порох, хранившийся вместе с НБПл; *в* – нитроглицериновый порох, хранившийся отдельно; *г* – нитроглицериновый порох, хранившийся вместе с ДП

Таким образом, результаты физико-химических и термических исследований взрывчатой смеси дымного и нитроглицеринового (НБПл) порохов естественного старения показали, что указанная смесь разных по природе порохов может храниться без изменения химических свойств в течение 25 лет.

1. *Келли Д.* Порох. От алхимии до артиллерии. История вещества, которое изменило мир / Пер. с англ. А. Турова. – М.: КоЛибри. – 2005. – 340 с.
2. *Франчук В. П.* Разработка интенсивной ресурсосберегающей технологии добычи природного камня / В. П. Франчук, А. П. Рудоквас, В. Н. Мандрикевич // Высокоэнергетическая обработка материалов: Сб. науч. трудов Национальной горной академии Украины. – Днепропетровск, 1999. – С. 161–169.
3. *Коханович Н.* Русский порох // Химия и жизнь, 2000. – № 7. – С. 54–57.
4. *Сатожников А.* Теория взрывчатых веществ. Курсь Михайловской Артиллерийской Академии. – С.-Петербург, 1912. – 369 с.
5. *Бейлинг К.* Взрывчатые вещества и средства взрывания / К. Бейлинг, К. Дрекопф. – М.: Оборонгиз, 1941. – 304 с.
6. *Шиллинг Н. А.* Курс дымных порохов. – М.: Гос. изд-во оборон. пром-ти, 1940. – С. 276.
7. ОСТ В 84-2401-88. Топлива твердые ракетные баллиститные и пороха. Метод определения теплоты сгорания. – Введ. 01.01.91. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 45 с.
8. *Буллер М. Ф.* Влияние компонентов дымного пороха на термораспад нитратов целлюлозы / М. Ф. Буллер, А. М. Мальчев, В. В. Кочергин, Л. Н. Мещерякова, Г. В. Булычев // Боеприпасы. – 1983. – № 6. – С. 57–59.
9. *Методика предприятия п/я В-2281* по изучению химической совместности и стойкости штатных и вновь разрабатываемых рецептур. – Казань. – 1972. – 8 с.

10. *ГОСТ 1028-79*. Пороха дымные. – Взамен ГОСТ 1028-72, ГОСТ 10365-76; Введ. 01.01.80. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 16 с.