

Таблица 4. Физико-химические и детонационные характеристики динамитов

Тип исследования	Срок хранения					
	0 месяцев			3 месяца		
	N-80-P*	N-85-P*	N-85-4*	N-80-P	N-85-P	N-85-4
Тест Абля, мин	>30	>30	23	>30	>30	23
Английский тест, %	3,50	4,85	3,85	3,50	4,43	3,95
Бомба Траугтля, см	341	388	403	351	397	412
Передача детонации, см	8	12	11	3	6	7
Водостойкость, см	5	7	7	2	4	4
Скорость детонации, м/с	4656	6087	5859	3340	6055	6013

Примечание: * символы пластификаторов согласно табл. 3.

наилучшим пластификатором является смесь гуара с гликолем;
равным по эффективности пластификатором для динамита Nitronex-85 является парафиновая эмульсия, однако для динамита Nitronex-80 она не обеспечивает соответствующей водостойкости;

влага, содержащаяся в динамитном хлопке, затрудняет процесс желатинизации, вследствие чего получаемые динамиты имеют более низкие физико-химические и детонационные параметры. •

1. *T. Urbanski. Chemia i technologia materialow wybuchowych.* – Т. 3. – MOM, Warszawa, 1955. – str. 246.

2. *Поздняков З., Росси Б. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания.* – М.: Недра, 1977. – С. 13.

3. *Berthman A. Explosivstoffe.* – 1960. – S. 180.

4. *Ostrowski T, Tesiorowski E. Technologia materialow wybuchowych PWT.* – Warszawa, 1957. – S. 227.

623.674:662.215.002.8

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ БЕЗОПАСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ПОРОХОВ И ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

*М. Ф. Буллер, В. В. Банишевский, кандидаты технических наук
(ГосНИИХП, г. Шостка)*

Запропоновано методичний підхід до оцінки безпеки застосування утилізованих порохів та вибухових речовин. Показано необхідність оцінки безпеки процесів утилізації порохів та вибухових речовин за трьома показниками: чутливістю високоенергетичних матеріалів до механічних впливів, до теплових впливів, хімічною стійкістю. Наведено уточнені параметри цих методів для процесів утилізації.

Государственной программой утилизации обычных видов боеприпасов, непригодных для дальнейшего использования и хранения, предусмотрено создание в Украине безопасных технологий и оборудования для элементной разборки боеприпасов и повторного применения элементов боеприпасов, разработка новых рецептур промышленных взрывчатых веществ (ВВ) на базе утилизированных материалов.

Повторное применение высокоэнергетических материалов (ВЭМ) в горнодобывающей промышленности связано с проблемой их безопасного извлечения из изделий и применения на карьерах. Если при извлечении ВЭМ из изделий важным с точки зрения безопасности показателем является чувствительность к механическим и тепловым воздействиям, то в процессе применения их на карьерах большое значение имеет химическая стойкость. Это объясняется тем, что процессы извлечения ВЭМ являются кратковременными, а процессы их применения на карьерах – продолжительными. Показатель «химическая стойкость» тем более важен, что при извлечении ВЭМ из изделий и получении на их основе новых ВЭМ велика вероятность попадания в их состав примесей различной природы (лакокрасочные материалы, металл и др.).

Очевидно, что оценка безопасности повторно используемых ВЭМ по таким параметрам, как чувствительность к механическим и тепловым воздействиям и химическая стойкость имеет свои особенности в методическом плане.

Для оценки ВЭМ по чувствительности к механическим воздействиям созданы различные приборы (копры). Эти приборы различаются условиями деформации испытуемой навески. Существуют стандарты на определение чувствительности к удару [1] и трению [2]. Для определения чувствительности к удару используют копер К-4-П с четырьмя роликовыми приборами – № 1, № 2, № 3 и № 4, для определения чувствительности к трению – копры И-6 и К-44-III. На копре И-6 определяется чувствительность к трению неударного характера, на копре К-44-III – чувствительность к трению ударного характера. Кроме стандартных методов, существуют и методы, применяемые, в основном, для исследовательских работ, например, метод определения чувствительности твердых ВЭМ к вибрации [3]. Каждый из указанных копров и роликовых приборов моделирует определенный вид деформационных воздействий (таблица).

Приборы для определения чувствительности ВЭМ
к механическим воздействиям

Приборы	Вид деформации
Копер К-44- III, прибор № 1	Всестороннее сжатие твердых ВЭМ при ударе
Копер К-44- II, прибор № 2	Свободное истечение твердых ВЭМ при ударе
Копер К-44- II, прибор № 3	Всестороннее сжатие жидких ВЭМ при ударе
Копер К-44- II, прибор № 4	Свободное истечение пластичных ВЭМ при ударе
Копер К-44- III	Трение при ударном сдвиге
Копер И-6	Трение при неударном сдвиге

Для оценки безопасности технологических приемов извлечения ВЭМ из изделий важно, чтобы метод оценки достоверно моделировал вид деформации ВЭМ.

Так, при оценке безопасности извлечения ВЭМ путем его выплавки определяющим параметром по чувствительности должен быть параметр, полученный на копре К-44-II, прибор № 4, а при оценке безопасности извлечения порошкообразных ВЭМ методом гидродинамической вымывки определяющим параметром по чувствительности должен быть параметр, полученный на копре К-44-III.

Кроме того, необходимо отметить, что объективные данные для оценки чувствительности к механическим воздействиям могут быть получены только в том случае, если размеры частиц пробы будут соответствовать размерам частиц ВЭМ, а температура пробы при испытаниях будет соответствовать температуре нагрева ВЭМ при извлечении. Последнее утверждение вытекает из общей теории чувствительности ВЭМ [4].

Таким образом, при определении чувствительности ВЭМ с целью оценки безопасности технологического процесса извлечения необходимо, чтобы метод испытания максимально моделировал технологический процесс извлечения (вид деформации, температуру) и физическое состояние ВЭМ (агрегатное состояние, дисперсность). Так, при оценке безопасности извлечения тротила из изделий методом выплавки определяющим показателем по чувствительности будет показатель чувствительности тротила на копре К-44-II (прибор № 4) при температуре, равной температуре плавления тротила, а при оценке безопасности извлечения гексогена – показатель чувствительности гексогена на приборе К-44-III при температуре 20 ± 2 °С. При этом дисперсность частиц пробы гексогена повторного применения должна соответствовать дисперсности частиц гексогена первого применения.

Показатель чувствительности ВЭМ к тепловому воздействию (температура вспышки) характеризует их безопасность не только в процессе извлечения, но и в процессе хранения и использования. При общем подходе, чем выше температура вспышки, тем безопаснее ВЭМ. Повторное использование ВЭМ возможно в том случае, когда температура вспышки не ниже допустимого значения, предусмотренного нормативно-технической документацией на ВЭМ первого применения. Для тротила этот показатель равен 290 °С при времени задержки 300 с.

Для определения температуры вспышки ВЭМ используют, в основном, методы изотермического и неизотермического нагрева образца.

Первый метод более продолжителен, но и более информативен и дает возможность экспериментального определения кинетических параметров уравнения Семенова [5]. Полученные кинетические параметры могут быть использованы для прогнозной оценки сроков безопасного хранения ВЭМ. Первый метод можно рекомендовать для ВВ, второй – для порохов.

Показатель химической стойкости является для ВЭМ более значимым, чем для конструкционных материалов. Потеря химической стойкости конструкционных материалов приводит к их износу, потеря же химической стойкости ВЭМ может привести к их взрывчатому превращению. Для увеличения химической стойкости порохов в их состав вводят стабилизатор химической стойкости, содержание которого при хранении уменьшается. Содержание стабилизатора в порохах определяют газохроматографическим методом. Считается, что содержание стабилизатора в порохах повторного применения должно составлять не менее 50 % от содержания стабилизатора в порохах первого применения.

Показатель химической стойкости порохов определяется методом «по газовыделению» на установке «Вулкан» и выражается давлением газообразных продуктов разложения в мм рт. ст., выделившихся в течение определенного времени при температуре 110 или 125 °С, в зависимости от вида пороха. Порох считается стойким, если показатель при испытании не превысил предельного значения, задаваемого нормативно-технической документацией. Время выдержки пороха при повышенной температуре в процессе определения показателя химической стойкости зависит от гарантийных обязательств по срокам безопасного хранения и рассчитывается с использованием уравнения Аррениуса [6].

Очевидно, что требуемый показатель химической стойкости порохов первого применения не будет соответствовать показателю химической стойкости порохов повторного применения.

Нормативный показатель химической стойкости порохов повторного применения определяется экспериментально при заданных условиях испытаний (температуре и времени) на нескольких партиях однотипных порохов.

Нормативно-техническая документация не предусматривает определение химической стойкости ВВ. Стабильная технология их получения в последние десятилетия и природная высокая стабильность ВВ привели к тому, что необходимость в определении этого показателя отпала. Однако при повторном использовании необходим ввод этого показателя и для ВВ, поскольку при извлечении ВВ из изделий происходит загрязнение их примесями.

Анализ методов определения химической стойкости ВВ показал, что разработанные ранее методы оценки их химической стойкости устарели. Для оценки химической стойкости ВВ можно использовать метод, применяемый для порохов (по газовыделению). Однако температура, продолжительность анализа и норма химической стойкости ВВ должны быть экспериментально обоснованы. Покажем это на примере тротила.

Температуру проведения анализа желательно выбрать стандартную – 110 °С, как это принято для одноосновных порохов.

Продолжительность анализа определяли по результатам исследования процесса самовоспламенения тротила (путем измерения температуры вспышки в изотермическом режиме). Обработка полученных результатов в координатах логарифм времени задержки вспышки–обратная Кельвина температура дала возможность определить параметры уравнения Семенова:

$$\tau_1 = B e^{E/RT_0},$$

где τ_1 – время задержки; E – энергия активации; B – константа; R – универсальная газовая постоянная; T_0 – температура. Для тротила экспериментально получили: $B = 6,8 \cdot 10^{-10}$ с, $E = 28,3$ ккал/моль.

Далее проводили расчет продолжительности испытания тротила на установке «Вулкан», имитирующей один год его безопасного хранения. При этом температура принималась равной 110 °С, влажность – 0 %, энергия активации – 28,3 ккал/моль. Для энергии активации в расчетах был принят рекомендуемый коэффициент запаса 1,5. Расчеты показали, что для гарантированного безопасного хранения тротила в течение одного года продолжительность анализа на химическую стойкость при температуре 110 °С должна составлять не менее 3,15 часа.

Для определения нормы химической стойкости для рассчитанных условий проведения анализа были испытаны около 70 партий тротила. Газовыделение для каждой партии не превышало 20 мм рт. ст. Таким образом, для тротила может быть рекомендован показатель химической стойкости по газовыделению не более 20 мм рт. ст. (температура 110 °С, время – 3,15 часов)

1. *ГОСТ 4545-88. Вещества взрывчатые. Методы определения чувствительности к удару.* – М.: Изд-во стандартов.
2. *Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкович К. П. и др. Физика взрыва.* – М.: Наука, 1975. – 304 с.
3. *Логинов Н. П. Чувствительность твердых ВВ к вибрации // Физика горения и взрыва.* – 1995. – № 1. – С. 97–103.
4. *Боуден Ф. Ф., Иоффе А. Д. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах.* М: Изд-во «Иностранная литература», 1955.
5. *Семенов Н. Н. Цепные реакции.* – Л.: Госхимиздат, 1934.
6. *ГОСТ 9.707-81. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение.* – М.: Изд-во стандартов.