

СОСТАВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ СМЕСЕЙ

УДК 662.216.4

В. А. Краснов, А. А. Фильчаков

Центральный научно-исследовательский институт химии и механики,
115487 Москва

Проведены расчетные и экспериментальные исследования состава продуктов сгорания взрывчатых веществ и их смесей. Показано, что при сгорании взрывчатых смесей образуются токсичные вещества, содержание которых на порядок и более превышает предельно допустимые концентрации в рабочих зонах.

В настоящее время имеется большое количество взрывчатых веществ (ВВ) с истекшими гарантийными сроками хранения, которые по соображениям экологии и безопасности необходимо переработать. Однако ряд изделий невозможно утилизировать из-за высокой степени опасности при их разборке, и поэтому они подлежат уничтожению. В связи с этим возникает необходимость экологической оценки разных методов уничтожения. При этом если о продуктах реакции, полученных при детонации ВВ, имеется достаточное количество публикаций (см., например, [1-3]), то о продуктах сгорания ВВ и их смесей сведения практически отсутствуют.

Настоящая работа посвящена исследованию состава продуктов сгорания, полученных при сжигании ВВ, их смесей и вспомогательных материалов.

Расчет состава продуктов сгорания ВВ и их смесей (тротил, тротил-гексоген, тротил-алюминий, тротил-гексоген-алюминий (ТГА), ТГА с добавкой галовакса, тротил-динитронафталин, аммонит, флегматизированный гексоген, флегматизированный гексоген с добавкой алюминия) проводили в предположении адиабатичности системы, существования термодинамического равновесия при атмосферном давлении и температуре горения вещества. Расчеты выполняли по программе «ОРТИМА», разработанной ЦНИИ химии и механики совместно с МГТУ им. Н. Э. Баумана. Исходные данные для расчета исследуемых ВВ приведены в табл. 1.

Как показывают результаты расчета (табл. 2), при горении смесей образуются токсичные вещества (СО, NO, HCN, HCl), а также большое количество оксидов и нитридов металлов. Количество газообразных продуктов в зависимости от смеси колеблется от 30 до 45 моль/кг.

Наряду с токсичными веществами в состав газообразных продуктов входят вещества, не представляющие опасности загрязнения окружающей среды (N_2 , H_2 , H_2O). Однако следует отметить, что количество водорода, образующегося в продуктах сгорания, может привести к взрывоопасной концентрации в смеси с кислородом воздуха.

Расчетное количество токсичных газообразных и конденсированных продуктов при сгорании одной тонны смеси представлено в табл. 3. Как видно из таблицы, при сгорании на воздухе одной тонны смеси на основе тротила образуется до 740 кг различных газообразных токсичных соединений (исключение составляет смесь с нулевым кислородным балансом (аммонит) — 28 кг) и до 220 кг конденсированных пылевых образований.

Таблица 1

Компоненты смесей	Содержание компонентов в различных смесях, %								
	100	80	60	60	50	20	40	—	—
Тротил	100	80	60	60	50	20	40	—	—
Гексоген	—	—	20	20	—	—	60	91	72,8
Динитронафталин	—	—	—	—	50	—	—	—	—
Аммиачная селитра	—	—	—	—	—	80	—	—	—
Алюминий	—	20	20	20	—	—	—	—	20
Галовакс (сверх 100 %)	—	—	—	5	—	—	—	—	—
Флегматизатор	—	—	—	—	—	—	—	9	7,2
Плотность, г/см ³	1,56	1,73	1,74	1,70	1,703	1,0	1,70	1,72	1,85
Энтальпия образования, ккал/кг	-57,46	-44,24	-16,14	-16,48	-16,26	-885,09	-3,92	46,95	37,56

Таблица 2

Взрывчатое вещество	T, К	Газообразные компоненты, моль/кг							Конденсат, моль/кг			
		CO	CO ₂	N ₂	NO	H ₂	H ₂ O	HCN	C	Al	AlN	Al ₂ O ₃
Тротил	1961	26,3	0,0005	6,51	—	13,05	0,001	0,14	4,23	—	—	—
Тротил-алюминий	2401	19,48	—	2,24	—	9,67	0,0002	0,3	3,68	1,44	5,35	—
ТГА	2375	21,46	0,0002	5,4	—	10,83	0,0005	0,17	—	0,82	3,41	—
ТГА с добавкой галовакса	2362	20,93	—	4,78	—	10,85	0,0002	0,41	1,17	0,7	3,7	—
Тротил-динитронафталин	1750	19,3	—	4,64	—	16,0	—	0,37	15,68	—	—	—
Аммонит	2401	0,86	5,27	11,2	0,13	0,60	21,7	—	—	—	—	—
Тротил-гексоген	2351	23,08	0,73	9,35	—	11,11	2,03	—	—	—	—	—
ФГ	2654	14,97	1,70	12,76	0,02	9,27	6,95	—	—	—	—	—
ФГ с добавкой Al	2808	13,32	0,01	10,21	—	12,33	0,09	0,001	—	0,76	—	1,81

Примечание. T — температура горения; ФГ — флегматизированный гексоген.

При сгорании флегматизированного гексогена и флегматизированного гексогена с добавкой алюминия образуется до 420 кг газообразных и до 185 кг конденсированных токсичных соединений. При этом 50–60 % всех образующихся газообразных продуктов сгорания приходится на окись углерода, количество которого снижается при наличии тротила и алюминия с 740 до 510 кг/т. Наименьшее количество окиси углерода при горении смесей, содержащих тротил, образуется с нулевым кислородным балансом.

Необходимо отметить наличие цианистого водорода в продуктах сгорания смесей, содержащих тротил-алюминий и аммонит, количество которого в составе продуктов сгорания колеблется от 0,05 (смесь ТГА) до 1,1 % (смесь ТГА с добавкой галовакса). При сгорании смеси ТГА с добавкой галовакса наряду с цианистым водородом в продуктах сгорания образуется до 0,05 % хлористого водорода.

Основным конденсированным продуктом сгорания смесей, содержащих тротил и алюминий, является нитрид алюминия, а смесей флегматизированного гексогена с добавкой алюминия — окись алюминия. Количество конденсированных продуктов сгорания составляет ~ 70–80 % массы алюминия.

Таблица 3

Взрывчатое вещество	T, К	Состав токсичных веществ, кг						M _Σ , кг	M, кг
		C	CO	HCN	NO	Al ₂ O ₃	ALN		
Тротил	1961	51	740	4	—	—	—	795	744
Тротил-алюминий	2401	44	540	8	—	—	220	812	548
ТГА	2375	—	600	5	—	—	140	745	605
ТГА с добавкой галовакса	2362	14	590	11	—	—	150	765	601
Тротилдинитронафталин	1750	190	540	10	—	—	—	740	550
Аммонит	2401	—	24	—	4	—	—	28	28
Тротилгексоген	2351	—	650	—	—	—	—	650	650
ФГ	2654	—	420	—	0,6	—	—	420,6	420,6
ФГ с добавкой алюминия	2808	—	370	0,03	—	185	—	555,03	370,03

Примечание. T — температура горения; M_Σ — общая масса токсичных веществ; M — масса газообразных токсичных веществ; ФГ — флегматизированный гексоген.

Массовая доля основных токсичных компонентов сгорания смеси зависит от условий их сгорания при смешении с воздухом. При введении дополнительного кислорода возрастает температура горения смеси, в результате чего уменьшается количество токсичных недоокисленных продуктов. Полностью выгорают углерод и цианистый водород, значительное количество окиси углерода окисляется до двуокиси, водород — до воды. Увеличение доли окислителя ведет к образованию окиси азота.

Экспериментальное определение состава газообразных продуктов смесей (тротил, тротил-динитронафталин, аммонит, ТГА с добавкой галовакса, флегматизированный гексоген, флегматизированный гексоген с добавкой алюминия) проводили с помощью спектрофотометра SPECORD 75JR. Спектрофотометр автоматически регистрирует инфракрасные (ИК) спектры пропускания исследуемых проб в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹.

Образцы для исследований готовили следующим образом. Навеску вещества массой 0,5 г помещали в чашечку из нержавеющей стали, поджигали и помещали в колбу объемом 1 л. После полного сгорания навески вещества колбу закрывали резиновой пробкой с укрепленной в ней стеклянной трубкой и краном. Заполнение газовой кюветы продуктами сгорания проводили под вакуумом. Подготовленную кювету устанавливали в прибор, и производили запись ИК-спектров исследуемых образцов. Следует отметить, что при заполнении кюветы продуктами сгорания тротила и флегматизированного гексогена с до-

Таблица 4

Взрывчатое вещество	Компоненты продуктов сгорания					
Тротил	CO ₂	NO ₂	NO	CO	HCN	CH ₄
Тротил-динитронафталин	CO ₂	NO ₂	NO	CO	NH ₃	HCN
Аммонит	CO ₂	NO ₂	NO	NH ₃	—	—
ТГА с добавкой галовакса	CO ₂	NO	NO ₂	NH ₃	—	—
Флегматизированный гексоген	CO ₂	CO	NO	NH ₃	—	—
Флегматизированный гексоген с добавкой алюминия	CO ₂	NO ₂	NH ₃	—	—	—

бавкой алюминия заметны бурые пары двуокиси азота (NO_2).

В табл. 4 приведены результаты расшифровки ИК-спектров продуктов сгорания. Компоненты расположены в ряд (по убывающей) по величине пика на ИК-диаграмме. Как видно из табл. 4, основными компонентами продуктов сгорания являются CO_2 , NO_2 , NO , CO и незначительное количество NH_3 , HCN , CH_4 .

Ниже на примере флегматизированного гексогена с добавкой алюминия приведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных по составу продуктов сгорания, откуда следует, что в случае с добавкой воздуха расчет лучше соответствует эксперименту.

В расчете как с добавкой, так и без добавки воздуха в продуктах сгорания отсутствует двуокись азота, в эксперименте же она видна даже невооруженным глазом. По-видимому, такое несоответствие объясняется тем, что программа использует условие установления равновесного состояния продуктов при температуре их горения, в то время как по данным [4] процесс горения веществ в условиях опыта неравновесный. По экспериментальным данным при сгорании нитроэфиров (1 атм) 70–75% азота окисляется до окиси. Применительно к исследуемым смесям это означает, что в продуктах сгорания будет образовываться дополнительно к продуктам, указанным в табл. 3, от 3 до 9 молей NO , NO_2 .

Находящиеся непосредственно в контакте с ВВ эмали, краски, грунтовки и т. д. в общем виде представляют пленкообразующий материал с наполнителем пигментом. Они являются типичными горючими с содержанием углерода C_{12} – C_{19} и могут гореть только в присутствии кислорода воздуха. При эквимолекулярном количестве кислорода и горючего будут образовываться CO_2 в количестве 12–19 молей и H_2O , а при недостатке кислорода — дополнительно CO и C . При выгорании органической части пленкообразователя в качестве конденсированной фазы останутся окислы свинца, железа, кальция.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при сгорании ВВ и их смесей образуются токсичные вещества: CO , NO , NO_2 , HCN , HCl , а также нитриды и окислы металлов, количество которых на порядок и более превышает предельно допустимые концентрации рабочих зон [5], что необходимо учитывать при организации производства.

Долю образующихся веществ можно регулировать, например, введением дополнительного кислорода в камеру сгорания.

Авторы выражают благодарность В. А. Овчинникову за помощь в проведении расчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев К. К., Пуркалн М. М. Об образовании вредных газов при взрыве промышленных ВВ // Докл. АН СССР. 1939. Т. 25, № 5.
2. Дубнов Л. В., Бахаревич Н. С., Романов А. И. Промышленные взрывчатые вещества. М.: Недра, 1988.
3. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960.
4. Андреев К. К. Горение взрывчатых веществ. М.: Недра, 1964.
5. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1977.

*Поступила в редакцию 11/XI 1992 г.,
в окончательном варианте — 4/I 1996 г.*