

**О ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТИ СМЕСЕЙ НИТРАТА АММОНИЯ
С ГОРЮЧИМИ ДОБАВКАМИ***А. Н. Афанасенков, Ф. П. Музляев, К. К. Шведов**Институт химической физики РАН в Черногловке,
142432 Черногловка*

Методом накаливаемой металлической пластины изучена возможность воспламенения смесей гранулированной аммиачной селитры с горючими добавками: масло И-50, сажа, полиэтилен. Установлено, что при содержании добавки 5 % и более смеси воспламеняются и устойчиво горят при нормальном давлении в заряде диаметром 140 мм. В условиях эксперимента температура воспламенения изученных смесей практически одинакова и близка к 350 °С.

Безопасность при производстве, транспортировке, хранении и использовании взрывчатых веществ (ВВ) во многом определяется знанием их чувствительности к внешним воздействиям, например теплового импульса. Часто в практике работы с ВВ тепловой импульс воздействует на ограниченную поверхность заряда ВВ, вызывая его локальное воспламенение. Возникшее горение затем переходит на всю массу вещества. При таком воздействии чувствительность ВВ характеризуется воспламеняемостью.

Для бризантных и порошкообразных промышленных ВВ разработаны методики определения воспламеняемости, обзор которых можно найти в [1, 2]. Однако ни одна из них не была стандартизована в нашей стране. Практически все из них оказались непригодными к новым низкочувствительным ВВ (гранулированным, водосодержащим), которые вошли в практику взрывных работ в последние 10–15 лет.

Практически воспламеняемость промышленных ВВ перестали определять. Во всяком случае как в научно-технической [2, 3], так и справочной [4, 5] литературе сведений о воспламеняемости промышленных ВВ не приводится.

В работе [6] предложен метод качественной оценки воспламеняемости промышленных аммиачно-селитренных ВВ. Основа метода — зажигание ВВ накаливаемой металлической пластиной при нормальном давлении с использованием открытых зарядов. В данной работе метод усовершенствован с целью получения количественных данных на основе измерения температуры нагревателя.

Следует отметить, что метод зажигания ВВ накаливаемой пластиной применялся сугубо в научных целях — для проверки теории зажигания на специальных веществах [7, 8]. Характерна в этом смысле работа [8]. В ней проверялась теоретическая зависимость времени зажигания от температуры поджигающей алюминиевой пластины на образцах пироксилина массой 1 г. Выбор пироксилина обусловлен тем, что теория может быть проверена при использовании веществ со следующими свойствами: однородность физико-химических и теплофизических свойств по объему образца ВВ, отсутствие фазовых превращений (плавление, испарение и др.), реакция разложения ВВ протекает в конденсированной фазе и кинетические константы разложения должны быть известны. В других работах использовались пироксилиновые пороха и термиты, а в [9] — термостойкое индивидуальное ВВ 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол. Ясно, что смесевые промышленные ВВ практически ни одному из этих требований

не удовлетворяют. К ним теория зажигания накаливаемой металлической пластиной не применялась.

В настоящей работе изучали воспламеняемость модельных смесей окислитель — горючее, имитирующих распространенное промышленное ВВ игданит. Опыты проводили на установке, схема которой показана на рис. 1. Она состоит из двух основных элементов: стального стакана (диаметр 140, высота 100, толщина стенок 4 мм) и нагревателя. Внутри стакана перпендикулярно к боковой стенке на середине высоты приварены стальные стержни-ограничители диаметром 5 мм. Нагреватель — это плоскопараллельная пустотелая стальная шайба, состоящая из корпуса и крышки; диаметр шайбы 100, высота 35, толщина стенок 4 мм. В корпус шайбы помещена спираль накаливания мощностью 600 Вт, пропущенная через фарфоровые кольцевые изоляторы. В центре основания корпуса приварена цилиндрическая втулка высотой 6 мм, в которой сделано резьбовое углубление под винт М6. Этим винтом зажимают две шайбы с установленным между ними спаем хромель-алюмелевой термопары. На крышке нагревателя припаяны две металлические трубки, внутрь которых плотно вставлены двухканальные керамические изоляторы. Через одну трубку выводятся тоководы спирали накаливания, через другую — выводы термопары. Питание спирали осуществляют через автотрансформатор (стандартный режим — $U = 220$ В, $I = 1,75$ А), а показание термопары регистрировали прибором М-24.

Опыты проводили следующим образом. В стакан засыпали ВВ в том виде, в котором оно используется в промышленности (без измельчения и пресования), масса образца 1,3–1,5 кг. Поверхность вещества разравнивали, ставили на нее плоской стороной нагревателя и включали питание. Регистрировали изменение температуры нагревателя во времени и одновременно визуально наблюдали процессы, происходящие в стакане. Считали, что если после зажигания горение переходит на всю массу вещества и оно выгорает, то произошло воспламенение. Если же вынужденное горение затухает после того, как нагреватель остановится на ограничителях, то воспламенения нет. Чем меньше время воспламенения и ниже соответствующая температура нагревателя, тем выше чувствительность вещества к тепловому воздействию.

По данной методике в работе исследовали смеси гранулированной аммиачной селитры (АС) с горючими добавками: индустриальное масло И-50 или сажа. Масла добавляли в количестве 1, 3 и 5 %, а сажи — 1, 3, 5, 7 и 10 %. Стехиометрический состав аммиачной селитры с маслом составляет 94,5/5,5, а с сажой — 93/7 (расчет на CO_2).

Предварительно для проверки работы термопары проведены опыты по нагреванию песка, чистой гранулированной АС (размер гранул 1–3 мм) и парафина. Оказалось, что в случае песка температурная кривая носит плавный возрастающий характер с насыщением при максимальной температуре $T = 600$ °С.

На температурной кривой АС наблюдается два плато: при $T = 230$ и

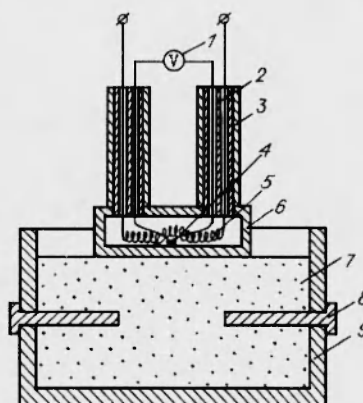


Рис. 1. Схема установки:

1 — измеритель термо-ЭДС; 2 — керамический изолятор; 3 — стальная трубка; 4 — термопара; 5 — спираль накаливания; 6 — корпус нагревателя; 7 — вещество; 8 — ограничитель; 9 — стальной стакан.

350 °С. Вероятно, первое плато связано с плавлением АС, а второе с ее кипением и интенсивным разложением. В опытах с парафином также наблюдается плато, связанное с его плавлением, температура начала плавления 140 °С. Плато не так ярко выражено, как для АС, поскольку парафин использовался в виде сплошного бруска, а не порошка (расплав парафина нагревался, так как не было возможности стекать в глубь образца). Из этих данных сделан вывод, что измеряемая температура дна нагревателя превышает температуру вещества на границе с нагревателем на 60–80°, поскольку температура плавления АС 170 °С, а парафина 60 °С.

Полученные результаты можно условно разделить на три группы:

1) вещество в опытах не воспламенялось; сюда входят чистая АС, ее смесь с 1 % масла и смесь АС с дизельным топливом (АС/ДТ 95/5);

2) в смесях возникало вынужденное горение, но оно прекращалось после выключения нагревателя, достигшего к этому моменту ограничителей. Эту группу составляют смеси АС с 3 % масла и с 1 и 3 % сажи. После осмотра стакана в опытах со смесями этой группы под ограничителями обнаруживали слой расплава толщиной ≈ 10 мм, находящийся ниже ограничителей на расстоянии 5–7 мм. Под расплавом оставалось несколько нагретое, но не разложившееся исходное вещество;

3) воспламенение произошло, и горение после выключения нагревателя продолжалось до полного выгорания смеси (смеси АС с содержанием горючего 5 % и более).

Установлено, что для составов с содержанием горючего не более 5 % на кривых температура — время наблюдаются два характерных участка со слабовозрастающей температурой: первый в интервале времени 6–14 мин, второй в интервале 18–38 мин. Как и в случае АС, первый участок соответствует плавлению смеси, второй кипению с интенсивным разложением. Визуальные наблюдения показали, что для всех смесей плавление начиналось через 6 мин после включения нагревателя, когда его температура $T = 230$ °С. Интенсивное кипение (пузырение с выбросом большого количества дыма) начинается через 18–20 мин при $T_{\text{кип}} = 330\text{--}350$ °С. Эти параметры близки к таковым для чистой АС. Влияние горючего заметно проявляется в том, что с увеличением его содержания в смеси величина температуры на характерных участках возрастает, а их ширина по времени сокращается, т. е. чем больше горючего, тем быстрее прогревается слой смеси, контактирующий с нагревателем. При переходе горючего через стехиометрию в случае сажи (рис. 2) оба участка практически исчезают. Температура нагревателя $T = 420$ °С при зажигании для всех смесей почти одинакова. Если формально уменьшить это значение на $\Delta T = 60\text{--}80^\circ$, то получим грубую оценку температуры зажигания смесей: 340–360 °С. Для более точного определения температуры зажигания (и величины ΔT) необходимы измерения температуры вещества на границе с поверхностью нагревателя. В настоящий момент данная методика не позволяет это.

Представляется следующая картина зажигания изученных смесей. При нагревании АС плавится и ее расплав затекает в поры заряда, отводя тепло от нагревателя. Чем больше время нагрева, тем толще слой расплава, тем выше его температура. В случае жидкого горючего часть его испаряется и концентрация уменьшается. Но с ростом толщины слоя расплава отток горючего затрудняется и концентрация его снова повышается. Когда она достигает некоторого критического значения $c_{\text{кр}}$, вспыхивают пары горючего и смесь горит. Слой смеси с большой концентрацией горючего выгорает и, если действие нагревателя прекращено, вынужденное горение затухает, поскольку в нижних слоях под ограничителями концентрация горючего меньше $c_{\text{кр}}$. В дополнительном опыте использовали смесь АС с дизельным топливом 95/5, вязкое масло И-50 с $T_{\text{кип}} = 200$ °С

заменили на подвижное дизельное топливо с $T_{\text{кип}} = 70^\circ\text{C}$. Этот состав не воспламенялся, так как дизельное топливо быстро улечувывалось из смеси.

В случае смесей АС с сажей по мере плавления селитры и увеличения слоя расплава концентрация сажи повышается, поскольку частицы ее не улечувываются из расплава, а накапливаются. Поэтому для этих смесей значение $s_{\text{кр}}$ достигается быстрее, чем для составов с маслом. Нитрат аммония с 5 % сажи воспламенялся на 6 мин быстрее, чем состав с 5 % масла И-50; вынужденное горение наблюдали в смеси АС с 1 % сажи. Аммиачная селитра с 7 и 10 % сажи воспламенялась без видимой зоны кипения через 11 и 9,5 мин соответственно. По-видимому, здесь в сильной степени проявляются каталитические свойства сажи на горении АС.

Для сравнения проведено два опыта, в них вместо сажи использовали полиэтилен, который в виде тонкой пленки обволакивал каждую гранулу АС. Смесь содержала 6 % полиэтилена. Данная смесь воспламенилась через 10 мин и полностью выгорела. По-видимому, при нагревании этой смеси образуется очень вязкий расплав, отток которого в поры заряда затруднен, вследствие чего теплотери в глубину заряда становятся меньше по сравнению со смесью АС с маслом, а температура расплава значительно выше. Температура вспышки состава АС с полиэтиленом достигается за более короткое время, чем для АС с маслом. Некоторым подтверждением данного объяснения могут служить результаты исследований методом ДТА. Оказалось, что потеря массы смеси АС с дизельным топливом начинается при $T \approx 90^\circ\text{C}$, для АС с маслом И-50 — при $T = 160^\circ\text{C}$, а для смеси АС с сажей и полиэтиленом при 195°C , как и для чистой АС.

Полученные результаты показывают, что воспламеняемость составов на основе нитрата существенно зависит как от состава смеси, так и от агрегатного состояния горючей добавки. Если состав близок к стехиометрическому, то горение происходит при нормальном давлении в заряде диаметром 140 мм.

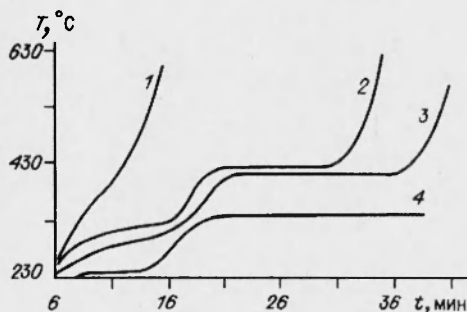


Рис. 2. Зависимости температуры нагревателя от времени при зажигании смесей АС с сажей.

Сажа, %: 1 — 7, 2 — 5, 3 — 1; 4 — чистая АС.

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасенков А. Н., Котова Л. И. Методы определения воспламеняемости промышленных ВВ // Безопасность труда в промышленности. 1992. № 12. С. 24–29.
- Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960.
- Дубнов Л. В., Бахаревич Н. Г., Романов А. И. Промышленные взрывчатые вещества. М.: Недра, 1988.
- Поздняков З. Г., Росси В. Д. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания. М.: Недра, 1977.
- Перечень рекомендуемых промышленных взрывчатых материалов, приборов взрывания и контроля. М.: Недра, 1987.
- Афанасенков А. Н., Демченко Н. Г., Котова Л. И. и др. Тепловое воздействие на промышленные ВВ // Безопасность труда в промышленности. 1991. № 9. С. 56–58.

7. Girdhar H. L., Arora A. J. Ignition of composite solid propellants by the hot plate technique // Combust. Flame. 1978. V. 31, N 3. P. 245-250.
8. Штейнберг А. С., Улыбин В. В., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г. О зажигании конденсированных веществ в условиях постоянства температуры на поверхности // Инж.-физ. журн. 1966. Т. 10, № 4. С. 482-486.
9. Castille C., Bainville D., Reinier P., Belmas R. Experimental study and numerical modeling of thermal initiation and combustion of high heterogeneous explosives // The 9th Symp. (Int.) on detonation, Portland, 1989: Prepr. of papers. S. L., s. a. P. 471-476.

*Поступила в редакцию 5/V 1994 г.,
в окончательном варианте — 14/III 1995 г.*
