



Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
Шосткинський інститут

Буллер М. Ф., Роботько В. А.

ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

Курс лекцій

Суми
Сумський державний університет
2022

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
Шосткинський інститут

ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

Курс лекцій
для студентів спеціальності
133 «Галузеве машинобудування»
всіх форм навчання

Затверджено
на засіданні
кафедри хімічної технології
високомолекулярних сполук
як курс лекцій
із дисципліни «Технології
виробництва вибухових речовин».
Протокол № 8 від 24.05.2022.

Суми
Сумський державний університет
2022

Технології виробництва вибухових речовин: курс лекцій / укладачі: М. Ф. Буллер, В. А. Роботько. – Суми : Сумський державний університет, 2022. – 211 с.

Кафедра хімічної технології високомолекулярних сполук

Вступ. Короткий історичний нарис розвитку порохів і вибухових речовин.....	5
1. Загальні відомості про вибухові речовини та термохімія вибухових процесів.....	16
1.1. Класифікація вибухових процесів.....	20
1.2. Класифікація вибухових речовин.....	23
1.3. Загальні відомості про детонацію.....	26
1.4. Основні характеристики ВР. Чутливість ВР....	32
1.5. Практичне оцінювання чутливості ВР.....	36
1.6. Стійкість ВР.....	45
1.7. Температура та теплота вибуху.....	49
1.8. Об'єм і склад продуктів вибуху.....	56
1.9. Енергетичні характеристики вибуху. Бризантна та фугасна дії вибуху.....	59
2. Теорія нітрації.....	69
2.1. Агенти нітрації.....	70
3. Бризантні вибухові речовини.....	73
3.1. Тротил: виробництво у військовий час і сьогодні, властивості тротилу.....	74
3.2. Пентаеритратетранітрат (ТЕН): хімізм отримання, сфери застосування, властивості та технологія виробництва.....	86
3.3. Гексоген: властивості та технології виробництва.....	102
3.4. Октоген: властивості, способи отримання.....	117
3.5. Технологія виготовлення маркованих пластичних вибухових речовин.....	123
3.6. Емульсійні вибухові речовини.....	127
3.7. Нітрогліцеринові промислові ВР.....	134
3.8. Вибухові речовини на основі утилізованих порохів (біпор).....	138
4. Ініціюючі вибухові речовини.....	142
4.1. Гримуча ртуть. Технологічний процес	

отримання.....	142
4.2. Азид свинцю. Способи отримання азиду свинцю.....	155
4.3. Тринітрорезорцинат свинцю (ТНРС). Виробництво ТНРС.....	173
4.4. Тетразен. Отримання тетразену.....	176
5. Практичні розрахунки термохімічних характеристик вибухових речовин.....	179
5.1. Розрахунок питомого об'єму газоподібних продуктів вибуху.....	179
5.2. Розрахунок теплоти вибуху.....	187
5.3. Розрахунок температури вибуху.....	198
5.4. Розрахунок працездатності та фугасності ВР...	203
Список використаної літератури.....	210

ВСТУП

Короткий історичний нарис розвитку порохів і вибухових речовин [1]

Вибуховими речовинами (ВР) називаються особливі групи речовин, здатні під впливом порівняно невеликих зовнішніх чинників (удару, наколювання, нагрівання тощо) до швидких хімічних перетворень, що супроводжуються швидким виділенням тепла та утворенням сильно нагрітих газів, які можуть виконувати роботу руйнування або метання.

Вибухові речовини мають широке застосування як у військовій справі, так і в різних галузях народного господарства. У військовій справі вибухові речовини застосовуються для металних цілей у вогнепальній зброї та для руйнівних цілей як розривного заряду різних боєприпасів і підривних засобів. Головною перевагою вибухових речовин перед іншими джерелами енергії (за винятком атомної) є величезна потужність їх вибухового перетворення, що дозволяє виконувати значну роботу в надзвичайно короткі проміжки часу, що особливо цінно у військовій справі, де виграв часу в проведенні бойових операцій часто приводить до перемоги. Водночас величезна потужність вибуху обумовлює його надзвичайно сильну руйнівну дію по броні та інших захисних спорудженнях супротивника, що також надзвичайно важливо в умовах сучасної війни. Значення вибухових речовин у військовій справі видно навіть із того, наскільки значна витрата боєприпасів у останніх війнах.

Так, за Першу світову війну 1914–1918 рр. воюючими країнами витрачено більше 1 млрд. артилерійських пострілів.

Ще більшою була витрата боєприпасів у Другу світову війну. Промисловість СРСР виготовила лише в 1944 р. 240 млн. снарядів, бомб і мін.

Виробництво вибухових речовин у найбільших країнах світу в період війни досягало багатьох сотень тисяч тонн

(у Німеччині в 1944 р. виготовлено близько 750 тис. тонн порохів і вибухових речовин).

Величезне значення вибухових речовин у промисловості та сільському господарстві, де вони полегшують працю людини та прискорюють виробництво. Такі роботи, як прокладення тунелів і каналів у твердих породах і знищення підводних скель, були б важко здійснюваними, а іноді й неможливими без застосування вибухових речовин (у 1933 р. для створення проходу для залізничного полотна на Кавказі використано 277 тонн ВР). Видобуток кам'яного вугілля, будівельних матеріалів із гірських порід, різних руд та інших корисних копалини значно полегшується та прискорюється з застосуванням вибухових речовин (у 1966–1967 роках під час будівництва селезахисної греблі у м. Алма-Ата в урочищі Медео на два вибухи використано близько 9 100 тонн ВР, у 2019–2020 роках для розчищення річки, що живить Бурейську ГЕС, після обвалення сопки використано близько 300 тонн ВР).

У сільському господарстві вибухові речовини застосовуються для корчування пнів і знищення валунів. Прикладом широкого використання вибухових речовин може бути застосування таких у кам'яновугільній промисловості, де на кожен тону вугілля витрачається в середньому більше ніж 100 г вибухових речовин (наприклад, у 1936 році під час розкривання Коркинського родовища в Челябінській області було використано 1 808 тонн ВР).

Витрата вибухових речовин на найбільших будівництвах нашої країни становить десятки тисяч тонн.

Першим був застосований на практиці димний порох (механічна суміш калієвої селітри, сірки та деревного вугілля). Неможливо визначити з достатньою точністю, коли та де вперше з'явився цей представник вибухових речовин і порохів.

За історичними документами видно, що склади, подібні до димного пороху, були відомі багатьом азійським народам до нашої ери. Спочатку такі склади знаходили застосування для виготовлення феєрверків. Потім склади типу димного пороху

стали застосовуватися в запальних і підіривних засобах у військовій справі.

Дані літописів дозволяють стверджувати, що порох для вогнепальної зброї з'явився на Русі до 1382 р. Абсолютно точно відомо, що в 1382 р. за Дмитра Донського під час оборони Москви від нашествия татаро-монгольських орд хана Тохтамиша застосували димний порох для артилерійської стрільби.

За Івана Грозного (1533–1584 рр.) виробництво пороху в Росії набуло широкого для того часу розмаху, що дозволило успішно забезпечувати порохом артилерію, яка стояла тоді на досить високому технічному рівні.

Виробництво пороху в Росії довгий час було в руках окремих заводчиків. Перший державний («казенний») завод у Росії був побудований у 1665 р. під Москвою.

У період царювання Петра I (1682–1725 рр.) були побудовані порохові заводи в м. Сестрорецьк і в Петербурзі (Охтинський пороховий завод). Пізніше в 1765 р. був побудований Шосткинський, а в 1788 р. – Казанський порохові заводи. У кінці XVIII ст. на основі робіт великого ученого М. В. Ломоносова у виробництво пороху були внесені значні поліпшення. Зокрема, було підібрано раціональне співвідношення компонентів пороху (75 % калієвої селітри, 15 % деревного вугілля і 10 % сірки) і вдосконалений процес його виробництва.

Склад димного пороху, встановлений на основі робіт М. В. Ломоносова, не зазнав змін до теперішнього часу. Пізніше питаннями поліпшення якості димного пороху займалися професори Артилерійської академії – Л. Н. Шишков (встановив склад продуктів горіння пороху), А. В. Гадолін і Н. В. Майєвський (запропонували вигідну в балістичному відношенні форму зерна димного пороху у вигляді шестигранних призм з одним і з сімома каналами).

Наприкінці XVIII і XIX ст. були зроблені найбільші відкриття в усіх галузях науки і техніки, на основі чого бурхливим темпом розвивалася промисловість, зокрема, хімічна. Внаслідок розвитку хімії та на базі нової сировини у вигляді

неорганічних кислот і органічних сполук створилися можливості для синтезу вибухових речовин.

Гримучу ртуть у 1774 році відкрив лейб-медик французького королівського двору доктор Бойен. Застосувати її у вогнепальній зброї лікар не додумався. Його послідовники – Фуркруа, Вокелен і Бертолле, які проводили досліди з гримучою ртуттю в 1785–1788 рр., так само не змогли застосувати винахід Бойена у збройовій справі. Останньому з цієї трійці, знаменитому хімікові Бертолле, належить відкриття хлорнуватокислого калію, і сьогодні відомого як «бертолетова сіль». Але і бертолетова сіль не знайшла застосування як альтернатива пороховому складу. В 1799 році англієць Едвард Говард винаходить «говардів порох» (інша назва – «говардова ртуть»). Цей порох був сумішшю гримучої ртуті з селітрою та використовувався в кременевому замку стрілецької зброї як запал для пострілу.

Якщо гримучу ртуть винайшов лікар, то досліди з ударними складами для вогнепальної зброї проводив шотландський священник Олександр Джон Форсайт, який у 1809 році запатентував ударну зброю та кульки-капсулі, що вибухають від удару.

З 1843 р. гримуча ртуть стала застосовуватися в Росії для спорядження капсулів-запальників, а з 60-х років XIX ст. – в капсулях-детонаторах. Із появою капсулів-запальників різко покращилися тактико-технічні властивості стрілецької зброї. Незручні гнітові та кременеві рушниці були замінені зручнішими та більш скорострільними рушницями, в яких капсуль розбивався ударом бойка. Застосування капсуля-детонатора, вперше запропонованого капітаном Д. І. Андрієвським у 1865 р., разом із новими вибуховими речовинами (згодом названими бризантними), зіграло величезну роль у розвитку техніки артилерійського озброєння, оскільки дозволило різко збільшити могутність боєприпасів.

У 1832 р. французьким хіміком Анрі Браконно був отриманий піроксилін – нітрат целюлози з високим вмістом азоту. Проте вивченням його властивостей тоді не займалися і

по суті пройшли повз цю вибухову речовину. В 1846–1848 рр. російський академік Г. І. Гесс і полковник А. А. Фадєєв досліджували властивості піроксиліну й показали, що за потужністю піроксилін у декілька разів перевершує димний порох.

У 1877 р. в Росії було вирішено застосувати піроксилін для спорядження артилерійських снарядів. У 1880 р. піроксилін виготовлявся вже у великих кількостях на заводі Морського відомства в Петербурзі. На цьому самому заводі в 1890 р. під керівництвом Д. І. Менделєєва був отриманий «піроколодій», що має низку позитивних якостей порівняно зі звичайним піроксиліном.

Застосування піроксиліну для спорядження боєприпасів замість димного пороху є важливим етапом у розвитку артилерії, оскільки споряджені піроксиліном боєприпаси мали велику могутність під час дії в цілі. Проте істотні недоліки піроксиліну, а саме: його висока чутливість, порівняно мала хімічна стійкість і погана пресувальність, змусили відмовитися від його застосування для спорядження боєприпасів. Піроксилін був незабаром витіснений бризантними вибуховими речовинами, отриманими шляхом нітрації похідних бензолу (фенол, толуол).

У 1847 р. італійський учений Асканіо Собреро першим отримав ще потужнішу вибухову речовину – нітрогліцерин. До 1854 р. нітрогліцерин унаслідок надвеликої небезпеки не використовувався. Вперше пропозицію щодо практичного застосування нітрогліцерину для розривних зарядів у артилерійських снарядах вніс у 1854 р., під час Кримської війни, професор М. М. Зінін. Через велику небезпеку під час спорядження та використання боєприпасів, споряджених нітрогліцерином Головне артилерійське управління відмовилося від застосування нітрогліцерину.

У 60-х роках ХІХ століття учень і співробітник М. М. Зініна В. Ф. Петрушевський запропонував вибухову суміш що нагадує динаміт, складається з 75 % нітрогліцерину та

25 % вуглекислого магнію. М. М. Зініну спільно з іншими вченими також належить відкриття явища детонації.

У 1885 р. французький хімік і винахідник Ежен Тюрпен досліджував вибухові властивості пікринової кислоти, відомої впродовж 100 років як барвник. Пікринова кислота поступається за потужністю піроксиліну та нітрогліцерину, але перевершує їх за стійкістю та безпекою під час використання. Внаслідок цього вона була швидко прийнята для спорядження боєприпасів у низці країн. У Росії пікринова кислота стала застосовуватися як бризантна вибухова речовина для розривних зарядів боєприпасів із 1888 р. Із 1894–1895 рр. пікринова кислота остаточно витіснила піроксилін у снарядах сухопутної артилерії та була штатною вибуховою речовиною до 1909 р., коли вона зі свого боку була замінена тротилом. Основним недоліком пікринової кислоти є її здатність реагувати з металами з утворенням дуже чутливих до зовнішніх дій солей (підкратів).

У 1909 р. у Росії замість пікринової кислоти для спорядження боєприпасів був прийнятий тротил, отриманий вперше в 1863 р. німецьким хіміком Йозефом Вільбрандом.

Тротил – дещо менш потужна вибухова речовина, ніж пікринова кислота, але за задовільних вибухових якостей значно безпечніша в застосуванні, зручна в спорядженні та має ширшу сировинну базу. Внаслідок цього тротил і досі є основною бризантною вибуховою речовиною, що застосовується для спорядження майже всіх видів боєприпасів як у чистому вигляді, так і в сумішах і сплавах з іншими вибуховими речовинами і в основному в суміші з амонійною селітрою.

У 1877 р. німецьким вченим Міхлером був уперше отриманий тетрил. У Росії тетрил стали виробляти з 1910 р. До теперішнього часу тетрил застосовується в основному для виготовлення детонаторів.

Разом із появою нових бризантних речовин з'явилися й нові порохи. Внаслідок малої потужності димного пороху початкова швидкість снарядів, а, отже, й дальність їх польоту були невеликими. Крім того, димний порох під час стрільби давав багато диму, що перешкоджало спостереженню та

демаскувало стрільця. Тому виникло питання щодо дослідження нових, потужніших типів порохів.

Розвиток техніки та, в зв'язку з цим, поява нових вибухових речовин і джерел сировини (целюлоза, гліцерин тощо) зробили це завдання здійсненним.

У 1884 році французький пороховий інженер Поль Вьель винайшов бездимний порох, який був заснований на піроксиліні, змішаному з ефіром і спиртом. Порох Вьеля зробив революцію в світі стрілецької вогнепальної зброї.

У 1887 році Альфред Нобель розробив бездимний порох, названий баліститом, який надалі був модифікований у Великобританії Фр. Абелем і Дж. Дьюаром до нового пороху, названого кордитом.

У 1890 році Д. І. Менделєєв отримав піроколодійний порох. Високу оцінку піроколодійному пороху дав адмірал С. О. Макаров, головний інспектор артилерії морського флоту – випробування 1893 року показали придатність нового пороху для використання в знаряддях усіх калібрів. Незабаром після цього винаходу «піроколодій» Менделєєва був взятий на виробництво в США. Поява бездимних порохів з одночасним застосуванням нарізної артилерії призвела до перевероту в артилерійській техніці: різко збільшилися дальність і точність стрільби. Збільшилася й масовість застосування артилерії. Перед промисловістю постало питання про забезпечення артилерії належною кількістю бездимних порохів високої якості.

Значну роль у розвитку виробництва пороху зіграли праці російських вчених і фахівців. У 1888 р. на Охтинському пороховому заводі професор Артилерійської академії М. П. Федоров, викладач С. В. Панпушко, заступник начальника заводу О. В. Сухинський, начальник опитної майстерні З. В. Калачев у короткий термін відпрацювали два види порохів (пластинчатий для рушниць і стрічковий для гармат) і розробили технології їх приготування. Надалі процес виробництва порохів усебічно досліджувався та вдосконалювався. Д. І. Менделєєв у 1890 р. запропонував

безпечний метод обезводнення піроксиліну спиртом замість небезпечного сушіння.

Велике значення мали також роботи найближчого співробітника Д. І. Менделєєва з лабораторії Військово-морського відомства – І. М. Чельцова в галузі дослідження руйнівної дії вибуху. Результати цих досліджень, особливо в частині, що стосується дії підводних вибухів, не втратили свого значення й нині. Внаслідок робіт таких учених, як М. В. Ломоносов, Д. І. Менделєєв, О. В. Сапожников, і таких фахівців, як Г. П. Киснемський, М. І. Нікольський та ін., у Росії до початку війни 1914–1918 рр. була створена на досить високому рівні промисловість вибухових речовин і порохів. Проте потужність казенних заводів розвивалася дуже повільно та останні під час війни 1914–1918 рр. не змогли забезпечити потреби російської армії в порохам і вибухових речовинах.

Значна частина вибухових речовин і приблизно дві третини порохів ввозилися з-за кордону. Деяким виходом із скрутного становища, пов'язаного з недоліком вибухових речовин, була пропозиція професора Артилерійської академії А. А. Солонини та Е. Г. Громова застосовувати замість тротилу та пікринової кислоти амотоли (суміші амонійної селітри з тротилом). За пропозицією А. А. Солонини стали застосовувати також один із видів амоналу (суміш амонійної селітри, тринітроксилолу та алюмінію) для спорядження ручних гранат.

Амонійно-селітренні вибухові речовини були відомі й до війни 1914–1918 рр., але у військовій справі не застосовувалися, хоча ще в 1886 р. І. М. Чельцов запропонував Морському відомству для спорядження мін і снарядів суміш із 72,5 % амонійної селітри і 27,5 % пікрату амонію.

Після 1917 року уряд вжив усіх заходів до повного забезпечення Радянського Союзу власними вибуховими речовинами та порохами.

У 1926–1928 рр. професор А. А. Солонина провів значну роботу з дослідження властивостей азиду свинцю, відомого в літературі з 1891 р., і розробив досить безпечний метод його отримання. Азид свинцю значно перевершує гримучу ртуть за

ініціюючою здатністю та в два рази менш чутливий до зовнішніх дій. Висока чутливість гримучої ртуті, що застосовувалася раніше в артилерійських капсулях-детонаторах, була серйозною перешкодою до вдосконалення артилерії, оскільки не дозволяла збільшувати початкові швидкості снарядів, що було необхідно для ефективного враження броньованих (танки) і швидкорухомих (літаки) цілей, які з'явилися на полі бою наприкінці Першої світової війни.

Організація виробництва азиду свинцю за методом А. А. Солонини дозволила реалізувати пропозицію С. П. Вуколова (1913 р.) щодо виготовлення комбінованих азидних капсулів-детонаторів, значно стійкіших до струсу під час пострілу та удару об перешкоду, ніж гримучортутні, внаслідок чого трапилася нагода прийняти на озброєння артилерійські системи з великими початковими швидкостями.

У 1927 р. за ініціативою того ж А. А. Солонини був упроваджений у виробництво маловивчений стифнат свинцю. А. А. Солонина запропонував застосовувати стифнат свинцю в азидних капсулях-детонаторах для забезпечення безвідмовної дії їх від капсулів-запальників.

На початку 30-х років ХХ ст. широко розгорнулися роботи з дослідження нових потужних вибухових речовин із метою розширення сировинної бази для бризантних вибухових речовин і підвищення потужності боєприпасів.

Дослідження показали, що зі значної кількості отриманих і вивчених вибухових речовин особливої уваги заслуговують ТЕН і гексоген. ТЕН і гексоген мають широку сировинну базу та за потужністю значно перевершують бризантні вибухові речовини, що застосовувалися раніше.

Під час Другої світової війни ці дві вибухові речовини широко використовувалися воюючими країнами для детонаторів і розривних зарядів бронейних і кумулятивних боєприпасів.

Надалі, разом із дослідженням нових вибухових речовин, велися роботи з удосконалення технологічних процесів виробництва існуючих бризантних речовин. Унаслідок зусиль у

цьому напрямі були встановлені раціональні та високоефективні процеси виробництва.

У період 1923–1924 рр., на основі обліку досвіду Першої світової війни, радянська порохова промисловість освоїла виготовлення зернених семиканальних порохів для артилерії, одноканальних флегматизованих порохів для рушниць і кулеметів і порохів трубчастої форми для великокаліберної морської артилерії. Зернені пороху мають низку відомих переваг перед пластинчатими та стрічковими порохами.

У період 1928–1941 рр. на базі техніко-економічних досягнень у пороховій промисловості відбулися докорінні зміни у виробничих потужностях, у технологічних процесах, в устаткуванні заводів і в номенклатурі порохів, які випускалися, зокрема, було освоєно виробництво нітрогліцеринових порохів.

За роки радянської влади на базі створеної техніки різко покращилося спорядження боєприпасів.

Розвиток оснащувального виробництва в Радянському Союзі здійснювався за лінією розроблення нових ефективніших методів спорядження, механізації окремих операцій і впровадження досконалішої апаратури.

Завдяки цим заходам було досягнуте величезне збільшення продуктивності оснащувальних заводів, а також істотне підвищення якості спорядження, що привело до збільшення ефективності дії радянських боєприпасів.

Вагомий внесок до розвитку технології спорядження боєприпасів вніс розроблений у 30-х роках ХХ ст. радянським фахівцем М. Т. Зверевим новий спосіб наповнення корпусів боєприпасів методом «шнекування».

На початку 30-х років ХХ ст. С. П. Вуколовим був розроблений «кусковий» метод спорядження авіабомб і снарядів великого калібру, що збільшив продуктивність спорядження більше ніж у два рази.

Військова піротехніка також посилено розвивалася. Ще в період Першої світової війни піротехнічні засоби (освітлювальні, сигнальні, запальні тощо) знаходили широкого застосування як допоміжні засоби під час ведення бойових дій.

Велике значення для розвитку військової піротехніки мало відкриття російським академіком М. М. Бекетовим реакції алюмініотермії (1865 р.), яка стала основною теоретичною передумовою для отримання високоефективних запальних засобів.

У розвиток теорії вибухових речовин радянські учені внесли істотний вклад і своїми роботами значно сприяли підвищенню знань цієї галузі. Учені Я. Б. Зельдович, Л. Д. Ландау, К. П. Станюкович істотно доповнили та розвинули гідродинамічну теорію детонації газових і конденсованих вибухових систем. Академіком М. М. Семеновим і його співробітниками була вивчена кінетика термічного розпаду вибухових речовин і кінетика вибухових реакцій. Значний внесок у розвиток теорії вибухових речовин зробили вчені Ю. Б. Харитон, М. А. Садовський, М. А. Лаврентьєв, Г. І. Покровський тощо.

Для вирішення питання щодо раціонального застосування порохів важливими є роботи в галузі вивчення процесів горіння порохів і вибухових речовин О. Ф. Беляєва, Я. Б. Зельдовича, К. К. Андрєєва, М. Є. Серебрякова та ін.

Значний вклад внесений також радянськими ученими в галузі дослідження дії вибуху.

Останніми роками для експериментальних досліджень у галузі вибухових речовин і порохів упроваджена низка нових сучасних методів, що дозволяють вивчити такі тонкі деталі та стадії процесів вибуху та горіння, які раніше залишалися майже недоступними для нашого пізнання.

1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВИБУХОВІ РЕЧОВИНИ ТА ТЕРМОХІМІЯ ВИБУХОВИХ ПРОЦЕСІВ [2]

У господарській і військовій діяльності людей ми часто зіштовхуємося з вибуховими явищами (вибухами).

У широкому значенні слова «вибухом» називається процес дуже швидкого фізичного та хімічного перетворення системи, що супроводжується переходом її потенційної енергії в механічну роботу.

У М. В. Ломоносова в 1748 р. в праці «О природе и рождении селитры» подається визначення вибуху – це дуже швидко виділення значної кількості енергії та великої кількості газів.

До прикладів вибуху можна віднести:

- вибух посудини, що працює під високим тиском (паровий котел, хімічна посудина, паливний бак);
- вибух провідника під час короткого замикання потужного джерела електроенергії;
- зіткнення тіл, що рухаються з великими швидкостями;
- іскровий розряд (блискавка під час грози);
- виверження вулкана;
- ядерний вибух;
- вибух різних речовин (газів, рідин, твердих речовин).

У наведених прикладах дуже швидким перетворенням піддаються різні системи: перегріта вода (чи інша рідина), металевий провідник, струмопровідний шар повітря, розплавлена маса надр землі, заряд радіоактивних речовин, хімічні речовини. Усі ці системи до моменту вибуху мали певний запас енергії різного виду: теплової, електричної, хімічної, ядерної, кінетичної (зіткнення тіл, що рухаються). Перетворення енергії з одного виду в інший приводить до дуже швидких змін стану системи, внаслідок чого вона здійснює роботу.

Ми вивчатимемо вибухи особливих речовин, які широко застосовуються в народногосподарській діяльності. Точніше сказати, «вибух» у процесі вивчення ми розглядатимемо як

основну властивість досліджуваних нами речовин – вибухових речовин.

Щодо ВР під вибухом потрібно розуміти процес надзвичайно швидкого (миттєвого) хімічного перетворення речовини, внаслідок якого її хімічна енергія переходить в енергію сильно стислих і нагрітих газів, які здійснюють роботу під час свого розширення.

Наведене визначення дає три характерні особливості вибуху:

- велика швидкість хімічного перетворення;
- утворення газоподібних продуктів хімічного розкладання речовини – сильно стислих і нагрітих газів, що відіграють роль «робочого тіла»;
- екзотермічність реакції.

Усі три названі особливості відіграють роль головних чинників і є обов'язковими умовами вибуху. Відсутність хоча б однієї з них приводить до звичайних хімічних реакцій, унаслідок яких перетворення речовин не носить характеру вибухового процесу.

Розглянемо чинники, що визначають вибух детальніше.

Екзотермічність реакції є найважливішою умовою вибуху. Це пояснюється тим, що вибух ВР збуджується дією зовнішнього джерела, що має незначний запас енергії. Цієї енергії достатньо лише для того, щоб викликати реакцію вибухового перетворення невеликої маси ВР, що розміщена в точці, на лінії або площині ініціації. Надалі процес вибуху поширюється спонтанно за масою ВР від шару до шару (пошарово) та підтримується за рахунок енергії, що виділяється в попередньому шарі. Кількість виділеного в процесі тепла визначає не лише можливість самопоширення процесу вибуху, а і його корисну дію, тобто працездатність продуктів вибуху, оскільки початкова енергія робочого тіла (газів) повністю визначається тепловим ефектом хімічної реакції вибуху.

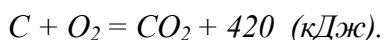
Велика швидкість поширення реакції вибухового перетворення є його характерною особливістю. Процес вибуху деяких ВР відбувається настільки швидко, що створюється

враження, що реакція розкладання відбувається миттєво. Проте це не так. Швидкість поширення вибуху ВР хоч і є великою, але має кінцеве значення (максимальна швидкість поширення вибуху ВР не перевищує 10 000 м/с).

Наявність сильно стислих і нагрітих до високої температури газоподібних продуктів також є однією з основних умов вибуху. Різко розширюючись, стислі гази роблять удар по довкіллю, збуджуючи в ньому ударну хвилю, яка здійснює заплановану роботу. Отже, стрибок (перепад) тисків на межі розділу вибухової речовини та довкілля, що виникає в початковий момент, є дуже характерною ознакою вибуху. Якщо під час реакції хімічного перетворення газоподібні продукти не утворюються (тобто немає робочого тіла), процес реакції не є вибуховим, хоча продукти реакції можуть мати високу температуру, не маючи інших властивостей вони не можуть створити стрибка тисків і, отже, не можуть здійснювати роботу.

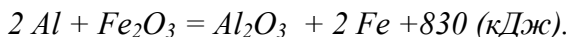
Обов'язковість наявності всіх трьох розглянутих чинників у явищі вибуху проілюструємо на деяких прикладах.

Приклад 1. Горіння вугілля:



Під час горіння виділяється тепло (наявність екзотермічності) та утворюються гази (є робоче тіло). Проте реакція горіння відбувається повільно. Тому процес не є вибуховим (немає значної швидкості хімічного перетворення).

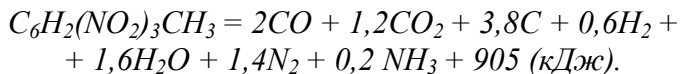
Приклад 2. Горіння терміту:



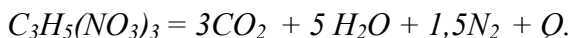
Реакція проходить дуже інтенсивно та супроводжується виділенням великої кількості тепла (енергії). Проте продукти реакції, що утворилися, не є газоподібними, хоча й мають

велику температуру (близько 3 000 °С). Реакція не є вибухом (немає робочого тіла).

Приклад 3. Вибухове перетворення тротилу:

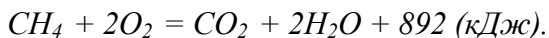


Приклад 4. Вибухове розкладання нітрогліцерину:



Ці реакції проходять дуже швидко, виділяється теплота (реакції екзотермічні), газоподібні продукти вибуху розширюючись здійснюють роботу. Реакції мають вибуховий характер.

Необхідно мати на увазі, що наведені основні чинники, що визначають вибух, потрібно розглядати не ізольовано, а в тісному взаємозв'язку як між собою, так і з умовами перебігу процесу. В одних умовах реакція хімічного розкладання може проходити спокійно, в інших – мати вибуховий характер. Як приклад можна навести реакцію горіння метану:



Якщо горіння метану відбувається невеликими порціями і його взаємодія з киснем повітря здійснюється за фіксованою контактною поверхнею, реакція має характер стійкого горіння (є екзотермічність, є газоутворення, немає великої швидкості процесу – немає вибуху). Якщо ж метан заздалегідь змішати з киснем у значному об'ємі та викликати горіння, швидкість реакції значно збільшиться й процес може стати вибуховим.

Потрібно зауважити, що велика швидкість і екзотермічність процесу створюють враження про те, що ВР мають надзвичайно великий запас енергії. Проте це не так. Як впливає з даних, наведених у таблиці 1.1, за теплоємністю

(кількість тепла, що виділяється під час вибуху 1 кг речовини) деякі горючі речовини набагато перевершують ВР.

Таблиця 1.1 – Теплоємність деяких речовин

Речовина	Теплоємність, кДж/кг	Речовина	Теплоємність, кДж/кг
Керосин	50 260	Дерево	18 000
Бензин	41 890	Тротил	4 230
Антрацит	33 510	Димний порошок	2 930
Алюміній	30 580	Гримуча ртуть	1 740

Відмінність процесу вибуху від звичайних хімічних реакцій полягає в більшій об'ємній концентрації енергії, що виділяється. В деяких ВР процес вибуху відбувається настільки швидко, що вся виділена енергія в перший момент сконцентрована практично в початковому об'ємі, що займає ВР. Досягти такої концентрації енергії за реакцій іншого роду, наприклад, від спалювання бензину в автомобільних двигунах, неможливо.

Створювані під час вибуху великі об'ємні концентрації енергії призводять до утворення питомих потоків енергії (питомим потоком енергії називається кількість енергії, що передається через одиницю площі в одиницю часу, розмірність у Вт/м^2) великої інтенсивності, що й обумовлює значну руйнівну здатність вибуху.

1.1. Класифікація вибухових процесів

На характер вибухового процесу та його кінцевий результат визначальний вплив мають такі чинники:

- природа ВР, тобто її фізико-хімічні властивості;
- умови збудження хімічної реакції;
- умови, за яких відбувається реакція.

Спільний вплив цих чинників зумовлює не лише швидкість поширення реакції за масою ВР, а і сам механізм хімічної реакції розкладання в кожному реагуючому шарі. Якщо, наприклад, підпалити шматочок тротилу, то на відкритому повітрі він повільно горітиме полум'ям, що «коптить», водночас швидкість горіння не перевершує декількох часток сантиметра за 1 секунду. Енергія, що виділяється, витратиться на нагрівання повітря та інших тіл, що є поруч. Якщо реакцію розкладання такого шматка тротилу збудити дією капсуля-детонатора, то вибух станеться впродовж декількох десятків мікросекунд, водночас продукти вибуху проведуть різкий удар по повітрю та навколишнім тілам, збуджуючи в них ударну хвилю та виконавши роботу. Енергія, що виділяється під час вибуху, витратиться на здійснення роботи деформації, руйнування та відкидання довкілля (камінь, руда, повітря тощо).

Загальним в обох розглянутих прикладах є те, що хімічне розкладання за масою (об'ємом) тротилу походить послідовно від одного шару до іншого. Проте швидкість поширення реагуючого шару та сам механізм розкладання часток тротилу в реагуючому шарі в кожному випадку будуть абсолютно різними. Характер перебігу процесів, що відбуваються в реагуючому шарі ВР, визначає, в кінцевому випадку, і швидкість поширення реакції. Проте справедливе та зворотне твердження: за швидкістю поширення хімічної реакції можна судити і про її механізм. Ця обставина й дозволила взяти швидкість реакції вибухового перетворення за основу класифікації вибухових процесів. За величиною швидкості поширення реакції та її залежності від умов вибухові процеси поділяються на такі основні види: *горіння, вибух (власне вибух) і детонацію.*

Процеси горіння відбуваються порівняно повільно (від 10^{-3} м/с до 10 м/с), водночас швидкість горіння істотно залежить від зовнішнього тиску. Чим більше тиск довкілля, тим більше швидкість горіння. На відкритому повітрі горіння відбувається спокійно. В обмеженому об'ємі процес горіння прискорюється та стає енергійнішим, що призводить до

швидкого наростання тиску газоподібних продуктів. У такому разі газоподібні продукти горіння набувають здатності виконувати роботу метання. Горіння є характерним видом вибухового перетворення порохів і ракетних палив.

Власне вибух порівняно з горінням є якісно іншою формою поширення процесу. Відмінними рисами вибуху є: різкий стрибок тиску в місці вибуху, змінна швидкість поширення процесу, яка вимірюється тисячами метрів за секунду й порівняно мало залежить від зовнішніх умов. Характер дії вибуху – різкий удар газів по довкіллю, що викликає дроблення та сильні деформації предметів, які розміщені поблизу місця вибуху. Процес вибуху істотно відрізняється від горіння за характером свого поширення. Якщо під час горіння енергія від реагуючого шару до сусіднього незбудженого шару ВР передається шляхом теплопровідності, дифузії та випромінювання, то під час вибуху енергія передається шляхом стискання речовини ударною хвилею.

Детонація є стаціонарною формою процесу вибуху. Швидкість детонації в процесі вибуху, що відбувається в заданих умовах, не змінюється та є найважливішою константою цієї ВР. В умовах детонації досягається максимальна «руйнівна» дія вибуху. Механізм збудження реакції вибухового перетворення під час детонації такий самий, як і під час власне вибуху, тобто передача енергії від шару до шару здійснюється у вигляді ударної хвилі.

Вибух займає проміжне положення між горінням і детонацією. Хоча механізм передачі енергії під час вибуху такий самий, як і під час детонації, все ж нехтувати процесами передачі енергії у вигляді теплопровідності, випромінювання, дифузії, конвенції не можна. Ось чому вибух іноді розглядають як нестационарний процес, що об'єднує ефекти горіння, детонації, розширення газоподібних продуктів та інші фізичні процеси. Для однієї й тієї самої ВР за одних умов реакцію вибухового перетворення можна класифікувати як інтенсивне горіння (порох у стволі гармати). За інших умов процес вибухового перетворення цієї самої ВР відбувається у вигляді

вибуху або навіть детонації (наприклад, вибух того самого пороху в шпурі). І хоча під час вибуху або детонації наявні процеси, властиві горінню, їх вплив на загальний механізм вибухового розкладання є незначним.

1.2. Класифікація вибухових речовин

Нині відома величезна кількість хімічних речовин, здатних до реакцій вибухового розкладання, їх кількість постійно збільшується. За своїм складом, фізико-хімічними властивостями, за здатністю до збудження в них реакції вибуху та за її поширенням ці речовини істотно відрізняються одна від одної. Для зручності вивчення ВР об'єднують у ті або інші групи за різними ознаками. Ми зупинимося на трьох основних ознаках класифікації:

- за складом;
- за призначенням;
- за схильністю до вибухового перетворення (вибухонебезпека).

За складом усі ВР поділяються на однорідні вибухові хімічні сполуки та вибухові суміші.

Вибухові хімічні сполуки є нестійкими хімічними системами, здатними під впливом зовнішніх дій до швидких екзотермічних перетворень, унаслідок яких відбувається повний розрив внутрішньомолекулярних зв'язків і подальша рекомбінація вільних атомів, іонів, груп атомів у термодинамічно стійкі продукти (гази). Більшістю ВР цієї групи є кисневмісні органічні сполуки, а їх хімічна реакція розкладання є реакцією повного та часткового внутрішньомолекулярного окислення. Прикладами таких ВР можуть бути тротил і нітрогліцерин. Проте є й інші вибухові сполуки (азид свинцю $Pb(N_3)_2$), що не містять кисню, здатні до екзотермічних реакцій хімічного розкладання під час вибуху.

Вибухові суміші є системами, що складаються, принаймні, з двох хімічно не пов'язаних між собою компонентів. Зазвичай один із компонентів суміші є речовиною,

відносно багатою киснем (окисник), а другий компонент – горюча речовина, що зовсім не містить кисню, або містить його в кількостях, недостатніх для повного внутрішньомолекулярного окислення. До них можна віднести суміші, які складаються з окисника та горючої речовини (не ВР) – димний порох, емульсійні ВР, а також суміші, що складаються з окисника та ВР, наприклад, аміачно-тротильні суміші.

Необхідно відмітити, що є так звана проміжна група вибухових сумішей:

- речовини однакової природи (вибухові хімічні сполуки) з різним вмістом активного кисню (тротил, гексоген);
- вибухова хімічна сполука в інертному наповнювачі (динаміт).

Вибухові суміші (як і вибухові хімічні сполуки) можуть перебувати в газоподібному, рідкому та твердому станах.

За призначенням вибухові речовини поділяються на чотири основні групи:

- ініціюючі ВР (ІВР);
- бризантні ВР (БВР);
- металні ВР (порохи і палива);
- піротехнічні склади (зокрема димний порох).

Відмітною особливістю ІВР є їх висока чутливість до зовнішніх дій (удар, наколювання, електрика, промінь вогню), здатність вибухати в дуже малих кількостях і викликати вибухове перетворення інших менш чутливих ВР.

Бризантні ВР мають великий запас енергії, менш чутливі до дії початкових імпульсів.

Основним видом хімічного розкладання ІВР і БВР є детонація.

Характерною ознакою (видом) хімічного розкладання металних ВР є горіння. Для піротехнічних складів – основним видом реакції вибухового перетворення є також горіння, хоча деякі з них здатні до реакції вибуху. Більшість піротехнічних складів є сумішами (механічними) горючих речовин та окисників із різними цементуючими та спеціальними добавками, що створюють певний ефект.

Проте така класифікація вже не задовольняє сучасним реаліям, оскільки нині межі між ініціюючими, бризантними ВР і порохами розмилися настільки, що класифікувати ці речовини за переходом горіння в детонацію та об'єднувати загальним терміном «вибухові речовини» було б не зовсім правильним.

Наприклад, існують такі малочутливі бризантні ВР, горіння яких переходить у детонацію так само важко, як і горіння порохів, але вони застосовуються лише як ВР і навпаки. З цієї причини в 70-х роках з'явилося нове поняття – «High Energy Density Materials» (HEDM) або у вітчизняній літературі – «Енергоємні матеріали» (ЕМ). ЕМ це узагальнене поняття, до якого відносять усі речовини або суміші, так або інакше здатні розкладатися без доступу повітря з виділенням енергії.

Відповідно відмінність між такими елементами ЕМ, як ініціюючими ВР, бризантними ВР, порохами та піротехнічними складами, визначається більше не за умовами переходу горіння в детонацію, а за сферами практичного застосування і, частково, технології виготовлення, що є більше обґрунтованим підходом.

За схильністю до вибухового перетворення ВР поділяються на:

- первинні;
- вторинні;
- третинні.

До категорії первинних належать ініціюючі ВР. До категорії вторинних належать бризантні ВР. Їх детонацію збудити важче, ніж у ІВР, вони менш небезпечні в поводженні, хоча і є потужнішими. Детонація БВР (вторинних) збуджується вибухом ініціюючих засобів.

До категорії третинних належать ВР із слабо вираженими вибуховими властивостями. Типовими представниками третинних ВР можна вважати аміачну селітру та емульсію окисника в пальному (емульсійні ВР). Третинні ВР практично безпечні в поводженні, в них дуже важко збудити реакцію розкладання. Часто ці речовини належать до категорії невибухових. Проте повне нехтування їх вибухових властивостей може призвести до трагічних наслідків. Під час

змішування третинних ВР із горючими речовинами або після додавання сенсibilізаторів їх вибухонебезпека підвищується.

1.3. Загальні відомості про детонацію

Згідно гідродинамічної теорії детонацією вважають переміщення за ВР зони хімічного перетворення, що відбувається за допомогою ударної хвилі постійної амплітуди. Амплітуда та швидкість переміщення ударної хвилі постійні, оскільки дисипативні втрати, що супроводжують ударне стискання речовини, компенсуються тепловою реакцією перетворення ВР. У цьому одна з головних відмінностей хвилі детонації від ударної хвилі, поширення якої в хімічно неактивних матеріалах супроводжується спадом швидкості та параметрів хвилі (згасання).

Рух звичайної ударної хвилі складається з руху стрибка згущення та переміщення самого середовища. Детонаційна хвиля володіє більш складною структурою; поширення останньої обумовлюється рухом ударної хвилі, зони хімічної реакції та кінцевих продуктів вибуху.

Детонація різних твердих вибухових речовин проходить зі швидкостями від 1 500 м/с до 9 500 м/с.

Основною характеристикою детонації ВР є швидкість детонації, тобто швидкість поширення за ВР детонаційної хвилі. Завдяки дуже високій швидкості поширення детонаційної хвилі за зарядом ВР зміни її параметрів (тиску (P), температури (T), об'єму (V)) на фронті хвилі відбуваються стрибкоподібно, як і в ударній хвилі.

Схема зміни параметрів (P , T , V) під час детонації твердої ВР наведена на рисунку 1.1.

Тиск (P) стрибкоподібно зростає на фронті ударної хвилі, а потім у зоні хімічної реакції починає поступово падати. Температура T так само стрибкоподібно зростає, але меншою мірою, ніж тиск, а потім через хімічне перетворення ВР дещо зростає. Об'єм V , займаний ВР, завдяки високому тиску

зменшується та залишається практично незмінним до кінця перетворення ВР на продукти детонації.

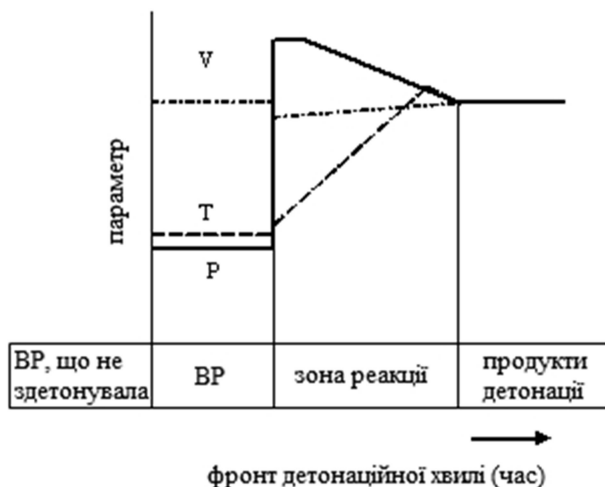


Рисунок 1.1 – Схема зміни параметрів під час детонації твердих ВР

Гідродинамічна теорія детонації (російський вчений В. О. Міхельсон, англійський вчений фізик Д. Чепмен, французький вчений фізик Е. Жуге), заснована на теорії ударної хвилі (Ю. Б. Харитон, Я. Б. Зельдович, Л. Д. Ландау), дає можливість, користуючись даними про теплоту перетворення ВР і про властивості продуктів детонації (середня молекулярна маса, теплоємність та ін.), встановити математичну залежність між швидкістю детонації, швидкістю руху продуктів вибуху, об'ємом і температурою продуктів детонації.

Для встановлення цих залежностей використовують загальноприйняті рівняння, що виражають закони збереження речовини, кількості руху та енергії під час переходу від початкової ВР до її продуктів детонації, а також так зване рівняння Жуге та рівняння стану продуктів детонації, що виражає залежність між основними характеристиками продуктів вибуху. Згідно з рівнянням Жуге під час усталеного процесу

швидкість детонації D дорівнює сумі швидкості руху продуктів детонації за фронтом ω і швидкості звуку c в продуктах детонації:

$$D = \omega + c.$$

Для продуктів детонації газів, що мають порівняно невеликий тиск, застосовують загальновідоме рівняння стану ідеальних газів:

$$PV = RT,$$

де P – тиск;

V – питомий об'єм;

R – газова стала;

T – температура.

Для продуктів детонації конденсованих вибухових речовин було виведено рівняння стану Л. Д. Ландау і К. П. Станюковичем:

$$PV^n = const,$$

де P , V – тиск та об'єм продуктів вибуху в момент їх виникнення;

$n = 3$ – показник ступеня в рівнянні стану для конденсованих ВР за густини ВР більше ніж 1 г/см^3 .

Швидкість детонації за гідродинамічною теорією

$$D = \sqrt{2(n^2 - 1)Q_V},$$

де Q_V – теплота вибухового перетворення.

Якщо взяти, що $n = 3$, то $D = 4\sqrt{Q_V}$.

Проте, одержані за цим виразом значення D , завжди завищені, навіть з урахуванням змінного, залежного від густини ВР, значення n . Отже, для низки оцінювань корисно використовувати подібну залежність у загальному вигляді:

$$D = f(\rho_0) \sqrt{2(n^2 - 1) Q_V},$$

де ρ_0 – густина ВР.

Для наближених оцінювань швидкості детонації нової речовини (якщо немає можливості експериментального її визначення) можна користуватися таким відношенням:

$$\frac{D_X}{D_{ЭТ}} = \sqrt{\frac{Q_X}{Q_{ЭТ}}},$$

де індекс «X» належить до невідомої (нової) речовини, а «ЭТ» – до еталонної з відомою швидкістю детонації за рівної густини та передбачуваних близьких значень політропи (n).

Отже, швидкість детонації залежить від трьох основних характеристик ВР: теплоти її вибуху, густини та складу продуктів вибуху (через n і молекулярну масу M).

Перетворення ВР у формі детонації є найбільш бажаним, оскільки воно забезпечує значну швидкість хімічного перетворення та створює найбільший тиск і густину продуктів вибуху. Це положення може бути дотримане за умови, сформульованою Ю. Б. Харитоновим:

$$\tau < \theta,$$

де τ – тривалість хімічного перетворення ВР;

θ – час розкидання початкової ВР.

Ю. Б. Харитон ввів поняття критичного діаметра, величина якого є однією з найважливіших характеристик ВР. Співвідношення часу реакції та часу розкидання дозволяє дати правильне пояснення наявності для кожної ВР критичного або граничного діаметра.

Якщо взяти швидкість звуку в продуктах вибуху через c , а діаметр заряду через d , то час розкидання речовини приблизно можна визначити з вираження

$$\theta \cong \frac{d}{c}.$$

Враховуючи, що умовою можливості проходження детонації є $\theta > \tau$, можна записати $\frac{d}{c} > \tau$, звідки критичний діаметр, тобто найменший діаметр, за якого ще може проходити стійка детонація ВР, дорівнюватиме:

$$d_{кр} = c\tau.$$

З цього вираження випливає, що будь-який чинник, що збільшує час розкидання речовини, повинен сприяти детонації (оболонка, збільшення діаметра). Також діятимуть чинники, що прискорюють процес хімічного перетворення ВР у детонаційній хвилі (введення високоактивних ВР – потужних і схильних до детонації).

Експериментальні вимірювання показують асимптотичний характер зростання швидкості детонації зі збільшенням діаметра заряду. Починаючи з граничного діаметра заряду $d_{кр}$, під час подальшого його збільшення швидкість практично не зростає (рис. 1.2).

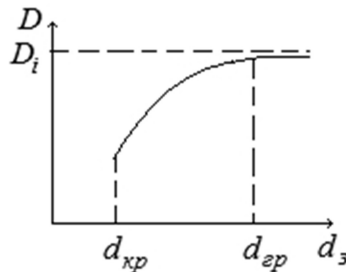


Рисунок 1.2 – Залежність швидкості детонації D від діаметра заряду d_3 : D_i – ідеальна швидкість детонації; $d_{кр}$ – критичний діаметр; $d_{зр}$ – граничний діаметр

Критичні геометричні характеристики заряду залежать також від густини ВР та її однорідності. Для індивідуальних ВР

зі збільшенням густини зменшується $d_{кр}$, аж до області, близької до густини монокристала, де, як показав А. Я. Апін, може спостерігатися деяке збільшення $d_{кр}$ (наприклад, для тротилу).

Якщо діаметр заряду ВР значно більший за критичний, то підвищення густини ВР призводить до збільшення швидкості детонації, що досягає межі за максимально можливої густини ВР.

Для аміачно-селітряних ВР критичні діаметри порівняно великі. У зазвичай вживаних зарядах вплив густини має подвійний характер – збільшення густини спочатку приводить до підвищення швидкості детонації (D), а потім за подальшого збільшення густини швидкість детонації починає падати і може настати затухання детонації. Для кожної аміачно-селітряної ВР, залежно від умов її застосування, існує своя критична густина. Критичною називають ту максимальну густину, за якої (в цих умовах) ще можлива стійка детонація ВР. Під час невеликого підвищення густини заряду вище критичної детонація затухає.

Критична густина ($\rho_{кр}$) (точки максимуму на кривій $D = f(\rho_0)$) не є константою тієї або іншої ВР, яка визначається її хімічним складом. Вона міняється зі зміною фізичних характеристик ВР (розмірів часток, рівномірності розподілу часток компонентів у масі речовини), поперечних розмірів зарядів, наявністю та властивостями оболонки заряду.

Виходячи з цих уявлень, вторинні ВР діляться на дві великі групи. Для ВР 1-го типу, до яких належать в основному потужні мономолекулярні ВР (тротил, гексоген та ін.), критичний діаметр стаціонарної детонації зменшується зі збільшенням густини ВР. Для ВР 2-го типу, навпаки, критичний діаметр збільшується під час зменшення пористості (збільшення густини) ВР. Представниками цієї групи є, наприклад, аміачна селітра, перхлорат амонію, та низка сумішевих промислових ВР: АСДТ (суміш аміачної селітри з дизельним паливом), емульсійні ВР та ін.

Для ВР 1-го типу швидкість детонації D циліндричного заряду діаметром d монотонно росте під час збільшення густини

ρ_0 вибухової речовини. Для ВР 2-го типу швидкість детонації спочатку росте під час зменшення пористості ВР, досягає максимуму, а потім зменшується, аж до припинення детонації під час досягнення так званої критичної густини. Немонотонну поведінку залежності $D = f(\rho_0)$ для сумішевих (промислових) ВР пов'язують із утрудненою фільтрацією вибухових газів, поглинанням енергії детонаційної хвилі інертними добавками, багатостадійністю вибухового перетворення окремих компонентів, неповним перемішуванням продуктів вибуху компонентів і низкою інших чинників.

Вважається, що під час зменшення пористості ВР швидкість детонації спочатку росте за рахунок збільшення питомої енергії вибуху Q_V , оскільки $D \sim \sqrt{Q_V}$, а потім із зазначених вище причин зменшується.

1.4. Основні характеристики ВР. Чутливість ВР

З моменту появи ВР встановлена їх висока небезпека під час механічних і теплових дій (удар, тертя, вібрація, нагрівання). Здатність ВР вибухати під час механічних дій визначали як чутливість до механічних дій, а здатність ВР вибухати під час теплової дії визначали як чутливість до теплових дій (теплого імпульсу). Інтенсивність дії, або, як кажуть, величина мінімального початкового імпульсу, необхідної для збудження реакції вибухового розкладання, для різних ВР може бути різною і залежить від їх чутливості до того або іншого виду імпульсу.

Для оцінювання безпеки виробництва, транспортування та зберігання ВР великого значення набуває їх чутливість до зовнішніх дій.

Існують різні фізичні моделі виникнення та розвитку вибуху під час локальних зовнішніх дій (удар, тертя). В ученні про чутливість ВР отримали поширення дві концепції про причини виникнення вибуху під час механічних дій – *теплова та нетеплова*. Про причини виникнення вибуху під час теплової дії (нагрівання) все однозначно та зрозуміло.

Згідно *нетеплової теорії* – до збудження вибуху призводить деформація молекул і руйнування внутрішньомолекулярних зв'язків унаслідок прикладання до речовини деяких критичних тисків усебічного стискування або зсувних напруг. Відповідно до теплової теорії виникнення вибуху енергія механічної дії дисипує (розсіюється) у вигляді тепла, що призводить до розігрівання та займання ВР. Під час створення уявлень про теплову природу чутливості ВР значний вплив зробили ідеї та методи теорії теплового вибуху, розробленої академіками М. М. Семеновим, Ю. Б. Харитоновим, Я. Б. Зельдовичем, Д. А. Франк-Каменецьким та О. Г. Мержановим.

Оскільки швидкість термічного розкладання ВР, визначальна можливість перебігу реакції, за механізмом теплового вибуху є експоненціальною функцією температури (закон Ареніуса: $k = k_0 e^{-E/RT}$), то стає зрозумілим, чому не загальна кількість дисипативного тепла, а його розподіл за об'ємом ВР повинен відіграти вирішальну роль у процесах ініціації вибуху. В зв'язку з цим видається закономірною та обставина, що різні шляхи, під час яких механічна енергія перетворюється на тепло, нерівноцінні між собою. Ці представлення стали відправною точкою для створення локально-теплової (осередкової) теорії ініціації вибуху (М. О. Холево, К. К. Андрєєв, Ф. А. Баум тощо).

Згідно осередкової теорії збудження вибуху енергія механічної дії дисипує не рівномірно за усім об'ємом ВР, а локалізується в окремих ділянках, що зазвичай є фізичними та механічними неоднорідностями вибухової речовини. Температура таких ділянок («гарячих точок») набагато перевищує температуру навколишнього однорідного тіла (речовини).

Які ж причини появи осередку розігрівання під час механічної дії на ВР? Можна вважати, що внутрішнє тертя є основним джерелом розігрівання в'язкопластичних тіл, що мають однорідну фізичну структуру. Високотемпературні осередки розігрівання в рідких ВР під час ударно-механічних

дій в основному пов'язані з адіабатичним стисканням і розігріванням газу або пари ВР у невеликих бульбашках, розсіяних за об'ємом рідких ВР.

Який же розмір гарячих точок? Граничний розмір гарячих точок, здатних призвести до вибуху ВР під час механічних дій, становить 10^{-3} – 10^{-5} см, необхідне підвищення температури в осередках досягається за 400–600 К, а тривалість розігрівання коливається від 10^{-4} до 10^{-6} с.

Л. Г. Болховитинов зробив висновок про наявність мінімального розміру бульбашки, яка здатна схлопуватись адіабатично (без теплообміну з довкіллям). Для типових умов механічного удару її величина становить близько 10^{-2} см. Кінокадри схлопування повітряної порожнини подані на рисунку 1.3.

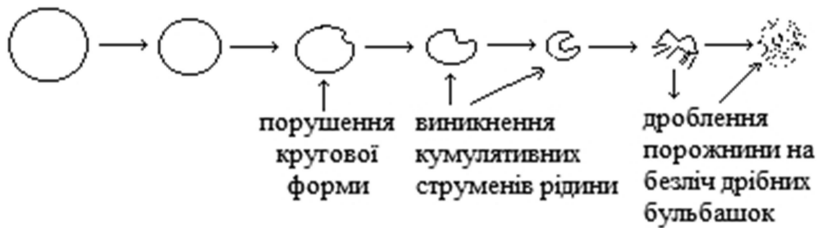


Рисунок 1.3 – Етапи схлопування бульбашок під час стискання

Від чого залежить чутливість ВР і які чинники впливають на її величину?

До таких чинників можна віднести фізичний стан, температуру та густину вибухової речовини, а також наявність домішок у вибуховій речовині. З підвищенням температури ВР її чутливість до удару (тертя) зростає. Проте такий очевидний постулат не завжди однозначний на практиці. Як доказ цього завжди наводиться приклад, коли заряди аміачної селітри з додаванням мазуту (3 %) і піску (5 %), у середину яких поміщали сталеві пластини, вибухали від прострілу кулею за звичайної температури, але не вибухали в цих самих умовах під час попереднього нагрівання заряду до 60 °С. С. М. Муратов

наголошував, що в цьому прикладі не врахований чинник зміни фізичного стану заряду під час зміни температури і, що особливо важливо, – умови міжграничного тертя між предметом, що рухається, і зарядом ВР. Вплив температури часто нівелюється іншими чинниками, пов'язаними з температурою.

Збільшення густини ВР зазвичай знижує чутливість до удару (тертя).

Чутливість ВР можна цілеспрямовано регулювати введенням добавок. Для зниження чутливості ВР вводять флегматизатори, для збільшення – сенсibilізатори.

На практиці часто можуть трапитися такі сенсibilізуючі добавки – пісок, дрібні частки породи, металева стружка, частки скла.

Тротил, що дає в чистому вигляді під час випробування на чутливість до удару 4–12 % вибухів, під час введення в нього 0,25 % піску дає 29 % вибухів, а під час введення 5 % піску – 100 % вибухів. Сенсibilізуючий вплив домішок пояснюється тим, що використання твердих речовин у ВР сприяє під час удару концентрації енергії на твердих частках та їх гострих гранях і полегшує умови створення локальних «гарячих точок».

Речовини з твердістю, що менше твердості часток ВР, пом'якшують удар, створюють можливість вільного руху часток ВР і тим самим знижують імовірність концентрації енергії в окремих «точках». Як флегматизатори ВР зазвичай використовують легкоплавкі речовини, маслянисті рідини, що мають гарну обволікаючу здатність та високу теплоємність: парафін, церезин, вазелін, різні олії. Флегматизатором ВР є також вода.

1.5. Практичне оцінювання чутливості ВР

Для практичного оцінювання (визначення) параметрів чутливості існують різні методи.

1.5.1. Чутливість ВР до теплової дії (імпульсу)

Мінімальна температура, за якої впродовж умовно заданого відрізка часу теплоприхід стає більше тепловідводу й хімічна реакція внаслідок самоприскорення набуває характеру вибухового перетворення, називається температурою спалаху.

Температура спалаху залежить від умов випробування ВР – величини наважки, конструкції приладу та швидкості нагрівання, тому умови випробування повинні бути строго регламентовані.

Проміжок часу від початку нагрівання за заданої температури до моменту виникнення спалаху називають періодом затримання спалаху.

Затримання спалаху буде настільки менше, наскільки вище температура, дії якої піддається речовина.

Для визначення температури спалаху, що характеризує чутливість ВР до нагрівання, використовують прилад «для визначення температури спалаху» (наважка ВР – 0,05 г, мінімальна температура, за якої спалах відбувається через 5 хв, після поміщення ВР у нагріту баню).

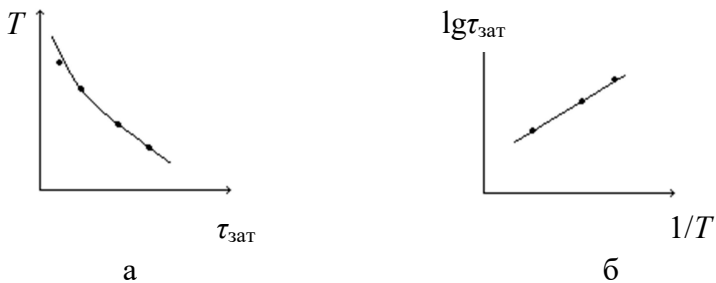


Рисунок 1.4 – Залежність часу затримання спалаху ВР $\tau_{зат}$ від температури нагрівання T (а); залежність у логарифмічній формі (координати Ареніуса) $\lg \tau_{зат} - 1/T$ (б)

Температура спалаху становить для:

тритилу – 285–295 °С,

амоніту № 6 – 280–320 °С.

Більш повно чутливість ВР до нагрівання характеризує крива, що показує залежність $T_{cn} = f(\tau_{зам})$ (рис. 1.4).

1.5.2. Чутливість до вогню (спалахуваність)

ВР випробовують на сприйнятливості від променя вогню вогнепровідного шнура. Для цього 1 г ВР поміщають у пробірку, закріплену на штативі. У пробірку вводять кінець вогнепровідного шнура, щоб він розміщувався на відстані 1 см від поверхні ВР. Під час згорання шнура промінь полум'я, впливаючи на ВР, може викликати його займання. На вибухових роботах застосовуються лише ті ПВР, які в 6 паралельних визначеннях не дають жодного спалаху або вибуху. ВР, що не витримують таке випробування, наприклад порох, використовують на вибухових роботах лише у виняткових випадках.

В іншому варіанті випробування визначають максимальну відстань, за якої запалюється ВР.

1.5.3. Чутливість ВР до механічних дій

Чутливість ВР до удару та тертя визначають за допомогою копрів (К-44-II, БК-6 – на удар, К-44-III – на тертя ударного характеру).

Копер К-44-II – складається з двох, іноді з трьох напрямних, строго паралельних, вертикальних, за якими вільно рухається вантаж, що спричиняє удар ВР. Вантаж у верхній частині має механічний захват, що фіксує його на певній висоті. На міцному фундаменті поміщається масивне сталеве ковадло, на якому розміщується штемпельний прилад (№ 1 або № 2) із наважкою ВР. Прилад № 1 складається з металевого піддону, прямої обойми та двох роликів, між торцями яких поміщається наважка (зазвичай 0,02–0,05 г) досліджуваної ВР.

Ролики в приладі № 1 точно підігнані до каналу обойми і не мають фасок на торцях (під час визначення за ГОСТом 4545-88 ці фаски на торцях є), так що під час удару ВР стискається, не маючи можливості до вільної течії. Прилад № 2, запропонований М. О. Холево, відрізняється від приладу № 1 наявністю кільцевої канавки в обоймі на рівні розміщення наважки ВР, що дозволяє оцінити чутливість ВР в умовах її течії.

Під час випробування рідких ВР наважку поміщають у чашку з м'якого металу, щоб унеможливити випліскування ВР із приладу під час удару.

Для визначення чутливості ВР до удару в основному застосовують три види випробувань:

- частість вибухів (прилад № 1, маса 10 кг, висота 250 мм);
- нижня межа в приладі № 2;
- верхня межа в приладі № 2.

В останніх двох випадках наважку (0,12 г) заздалегідь підпресовують під тиском 3 000 кг/см².

Чутливість ВР, що характеризується частістю вибухів, виражається у відсотках та обчислюється за формулою

$$X = \frac{N \cdot 100}{25},$$

де N – кількість вибухів;

25 – кількість визначень.

Чутливість ВР, що характеризується нижньою або верхньою межею, виражається висотою (мм) падіння вантажу, масою 10 кг.

Нижня межа – це максимальна висота падіння вантажу, за якої спостерігаються усі відмови.

Верхня межа – це мінімальна висота падіння вантажу, за якої спостерігаються усі вибухи.

Для характеристики відносної чутливості промислових ВР до ударних дій застосовують великі копри типу БК-6. В

цьому разі наважку досліджуваної ВР масою 3,0 г і діаметром 20 мм поміщують між двома сталевими пластинами діаметром 41 мм і товщиною 10 мм. За характеристику чутливості взята нижня межа, виражена максимальною висотою падіння вантажу масою 24 кг, за якої не спостерігається розкладання ВР в 25 дослідах. Іноді визначають частість вибухів із 25 дослідів за постійної заданої висоти скидання вантажу (2 000 мм).

Чутливість до удару (%) деяких ВР такі:

ТЕН	100
Побідит ВП-4	88
Амоніт скальний	80
Грамоніт 79/21	48
Амоніт 6ЖВ	24
Акватол 65/35	0
Аміачна селітра	0–4

Чутливість до тертя ударного характеру визначають на копрі К-44-III. Копер К-44-III складається з пресу, маятника (вантаж) з ударником і штемпельного вузла з поворотним механізмом. Пресом створюється тиск на ВР, поміщену між верхнім і нижнім роликми.

Поворотним механізмом проводиться опускання муфти (обойми) до того часу, поки наважка та нижній край верхнього ролика не поєднуються з верхнім краєм обойми (муфти), що дає можливість верхньому ролику зміщуватись у горизонтальній площині та здійснювати тертя випробовуваною наважкою ВР під тиском. Маятником із вантажем за допомогою ударника проводиться зміщення верхнього ролика щодо нижнього ролика за площиною наважки на відстань 1,5 мм.

Чутливість ВР до тертя ударного характеру, що характеризується за нижньою та верхньою межами, виражається тиском притиснення наважки в кгс/см².

1.5.4. Чутливість ВР до ударної хвилі

Зазвичай оцінювання чутливості до ударної хвилі, що поширюється в середовищі, проводять за мінімальним або

критичним тиском ($P_{кр}$) в ударній хвилі, що ініціює детонацію в заряді. Для визначення критичного тиску ініціації потрібне значення ударної адіабати досліджуваної ВР, яка визначається як зв'язок величини тиску та питомого об'єму речовини на ударному фронті $P = f(V)$. Часто ударну адіабату (показує процес на термодинамічній діаграмі без теплообміну системи з довкіллям) описують залежністю тиску від масової швидкості речовини $P = f(U_m)$. Це впливає з того, що параметри P , V , D , U_m пов'язані між собою рівняннями збереження маси та кількості руху в ударній хвилі:

$$V = V_0 \left(1 - \frac{U_m}{D} \right); P = \rho_0 D U_m.$$

Знання будь-якої пари параметрів достатнє для знаходження за рівняннями інших двох. В експериментах зазвичай визначають швидкість ударної хвилі та масову швидкість речовини.

Експериментальне визначення ударних адіабат промислових ВР трудомістке і не завжди дає задовільні результати внаслідок неоднорідності ВР. У зв'язку з цим під час визначення критичного тиску ініціації зазвичай припускають, що ударні адіабати більшості промислових ВР густиною 0,8–1,3 г/см³ збігаються з ударною адіабатою порошкоподібного тротилу тієї самої густини, яка визначена експериментально. Для експериментального визначення критичного тиску ініціації використовується схема дослідів, що показана на рисунку 1.5.

За допомогою вибухової лінзи (4) в активному заряді (3) формується детонаційна хвиля з плоским фронтом. Під час її зіткнення з перешкодою з інертного матеріалу (2) ударна хвиля входить у неї та впливає на випробувану речовину (1). Зміна інтенсивності ударної хвилі, що увійшла до заряду випробуваної ВР, досягається вибором активного заряду (3) за постійної товщини перешкоди (3–5 мм). Підбирають такий активний заряд, за якого ще можливе збудження детонації в заряді випробуваної ВР. Якщо ударна адіабата випробуваної ВР відома, то $P_{кр}$ легко визначається графічним способом. На

графіці в координатах тиск – масова швидкість (рис. 1.6) подані ударні адіабати матеріалу перешкоди (I) та досліджуваної ВР (II).

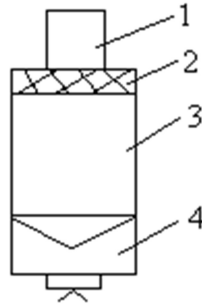


Рисунок 1.5 – Схема дослідів для вимірювання критичного тиску

Нехай під час вибуху активного заряду ВР у перешкоду входить ударна хвиля з відомим тиском P_1 , що відповідає точці А. Побудувавши з точки А ізентропу розширення матеріалу перешкоди, що є дзеркальним відображенням кривої ОА, знаходимо точку Б перетину ізентропи розширення з ударною адіабатою II випробуваної речовини. Точка Б відповідає тиску ударної хвилі, що увійшла у випробувану ВР. $P_{кр}$ для тротилу – 7 000 кг/см², побідиту ВП-3 – 5 600 кг/см².

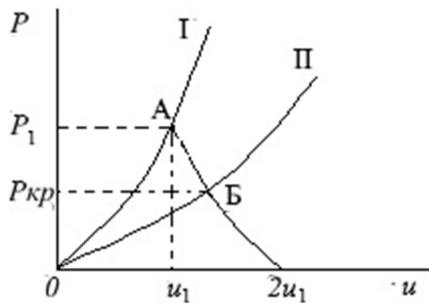


Рисунок 1.6 – Ударні адіабати матеріалу перешкоди (I) та досліджуваної ВР (II)

Однією з форм прояву чутливості ВР до ударної хвилі є *передача детонації на відстань*, що характеризується критичною відстанню (R), на якій збуджується або не збуджується детонація в пасивному заряді від детонації активного заряду, і визначається масою активного заряду G , чутливістю пасивного заряду до ударної хвилі та властивостями передавального середовища, що визначають дисипативні втрати енергії ударної хвилі.

За І. Є. Таммом на поверхні землі

$$R = k \sqrt[3]{2G} \cdot \sqrt[4]{d},$$

де d – ефективний поперечний розмір пасивного заряду;

k – коефіцієнт, такий, що дорівнює 1,5 для тротилу і 0,65 для амоніту № 6.

На практиці через те, що передача детонації носить імовірнісний характер, розрізняють три характерні відстані: що відповідає 100 % імовірності передачі детонації, 50 % і 0 %. Нульову відстань часто називають безпечною під час передачі детонації на відстань (максимальна відстань, за якої передача детонації не відбувається).

Малі заряди циліндричної форми (патрони) на передачу детонації випробовують, укладаючи два патрони ВР на щільний ґрунт, на деякій відстані один від одного так, щоб вісь одного патрона служила продовженням осі іншого патрона. Один із патронів (бойовик) споряджається електродетонатором. У такий спосіб визначається максимальна відстань між патронами, під час якої в двох випробуваннях детонація передається від патрона бойовика до пасивного патрона. Для визначення повноти детонації пасивного заряду (патрона) Макіївський НДІ запропонував «трипатронний» метод. Третій патрон – патрон «свідок».

1.5.5. Чутливість ВР до ініціюючого імпульсу

Збудження стійкої детонації в заряді ВР визначається її чутливістю до ініціюючого імпульсу. Для кожної ВР існує деякий мінімальний ініціюючий імпульс, необхідний для збудження стійкої детонації заряду. Якщо прикладений імпульс слабший за мінімальний, то детонації не буде за будь-якого діаметра заряду. Очевидно, що в цьому разі відсутність детонації буде пов'язана з недостатністю ініціюючого імпульсу. Знання мінімального ініціюючого імпульсу для ВР дозволить більш правильно використовувати їх на практиці.

Мінімальний ініціюючий імпульс визначають так: наважка ініціюючої ВР (зазвичай гримучої ртуті), зважена з точністю $\pm 0,01$ г, запресовується в латунну чашку діаметром 6 мм під тиском 180 кгс/см^2 . Чашку з запресованою наважкою ВР поміщають у мідну гільзу від капсуля-детонатора № 8 і зверху вставляють відрізок вогнепровідного шнура до зіткнення з наважкою ВР. Ініціатор вставляють у заряд досліджуваної ВР діаметром 40 мм, масою 50 г, який встановлюється на свинцевий циліндр, як під час визначення бризантності. За величину мінімального ініціюючого імпульсу беруть ту найменшу наважку ініціюючої ВР, за ініціації якої заряд досліджуваної ВР дає обтискання свинцевого стовпчика, близьке до обтискання, отриманого за стандартною пробєю Гесса.

Величини мінімального ініціюючого імпульсу в г для низки ВР такі:

гексоген ($1,0 \text{ г/см}^3$)	0,14
побідит ВП-7 ($1,0 \text{ г/см}^3$)	0,14
амоніт № 6 ($1,0 \text{ г/см}^3$)	0,17.

Визначення мінімального ініціюючого імпульсу виражається масою ініціюючої ВР, здатною збудити стійку детонацію досліджуваної ВР, можливо лише для ВР, чутливих до первинних засобів ініціації. На практиці широко застосовуються ВР, що вимагають потужнішого ініціюючого імпульсу, наприклад, вибуху патрона-бойовика. Знаходження

критичних параметрів патрона-бойовика можливе як розрахунковим, так і експериментальним шляхом.

Енергія, що виділилася з ініціатора (бойовика), що прилягає до заряду збуджуваної ВР, дорівнює $\rho_0 \cdot d_0^3 \cdot D_0^2$ (враховуючи, що $Q \approx D^2$). З передумови рівності енергії $\rho_0 \cdot d_0^3 \cdot D_0^2 = \rho_0 \cdot d_{кр}^3 \cdot D_{кр}^2$ маємо:

$$d_0 = d_{кр} \frac{\rho_0^{1/3} \cdot D_{кр}^{2/3}}{\rho_0^{1/3} \cdot D_0^{2/3}},$$

де d_0 – діаметр бойовика;

$d_{кр}$ – критичний діаметр випробуваної ВР;

ρ_0 – густина випробуваної ВР;

$D_{кр}$ – критична швидкість детонації (за $d_{кр}$);

ρ_0 – густина бойовика;

D_0 – швидкість детонації бойовика.

Масу бойовика можна розрахувати, виходячи з оптимальних технологічних співвідношень бойовика (його геометрії) висоти до діаметра $h/d = 1,5$ і густини (ρ_0).

Критичний діаметр на практиці визначають методом телескопічних зарядів. За цим методом збирають заряд, що складається з набору циліндричних зарядів різного діаметра та завдовжки не менше ніж 10 діаметрів так, щоб вісь одного заряду служила продовженням осі іншого заряду. Такий складений заряд ініціюють із боку великого заряду та визначають, на якій ступені затухла детонація.

Величини критичних діаметрів (мм) для деяких ВР такі:

нітрогліцерин ($1,59 \text{ г/см}^3$)	2,0
гексоген ($1,2 \text{ г/см}^3$)	1,0–1,5
тротил порошкоподібний ($1,0 \text{ г/см}^3$)	8–10
тротил литий ($1,46 \text{ г/см}^3$)	31
грамоніт 79/21 ($0,9 \text{ г/см}^3$)	100
грануліт АС-8 ($0,85 \text{ г/см}^3$)	120
акватол ($1,35 \text{ г/см}^3$)	80.

1.6. Стійкість ВР

Стійкістю ВР називають здатність ВР зберігати постійними свої первинні хімічні та фізичні властивості. Відповідно до цього розрізняють хімічну та фізичну стійкості ВР.

Хімічною стійкістю ВР називають здатність їх зберігати практично незмінними хімічний склад і хімічні властивості впродовж досить тривалого терміну. Вона залежить від хімічної природи та чистоти ВР. Показником хімічної стійкості ВР є гарантійний термін зберігання – граничний термін, упродовж якого у ВР зберігаються первинний хімічний склад і властивості. Для збільшення гарантійних термінів до складу ВР вводять стабілізатори хімічної стійкості (крейда, сода).

Способи визначення хімічної стійкості:

Г. К. Клименко подана така класифікація методів випробування стійкості ВР:

- якісні методи;
- методи, засновані на термічному розкладанні за наявності продуктів розкладання;
- методи, засновані на термічному розкладанні за відсутності продуктів розкладання;
- методи, засновані на визначенні температури спалаху та часу до спалаху;
- методи, засновані на вивченні розкладання з явно вираженим процесом автокаталізу;
- методи без нагрівання випробуваного ВР.

У практиці випробувань ВР визначення хімічної стійкості проводиться за «манометричною» пробою на установці «Вулкан». Параметри проведення випробування: температура – 110 °С, час – 14 годин, газовиділення – не більше ніж 20 мм рт. ст.

Фізичною стійкістю ВР називають здатність ВР зберігати незмінними свої первинні фізичні властивості та структуру в умовах нормального зберігання та застосування.

Схильність ВР до тих або інших фізичних змін фіксується різними спеціальними пробами. Ми зупинимося на тих основних фізичних змінах ВР, які можуть чинити істотний вплив на здатність їх до вибуху або зробити незручними в поводженні.

Гігроскопічність – це характерна для багатьох речовин здатність за певних зовнішніх умов поглинати вологу з довкілля. Гігроскопічність мають аміачно-селітряні ВР, що містять у своєму складі сильно гігроскопічну речовину – аміачну селітру.

Гігроскопічна точка (h^*) математично виражається як

$$h^* = \frac{P_a}{P_0} \cdot 100,$$

де P_a – пружність пари над насиченим розчином речовини, мм рт. ст.;

P_0 – пружність пари, що насичує повітря, за тієї самої температури, мм рт. ст.

Гігроскопічна точка (h^*), відносна вологість повітря, за якої не відбувається ні підсихання, ні зволоження речовини, служить однією з характеристик стійкості різних ВР щодо зволоження. Чим вище гігроскопічна точка тієї або іншої речовини, тим менш гігроскопічною вона є.

Величина гігроскопічної точки залежить від температури.

Зазвичай чим вище температура, тим за меншої відносної вологості зволожується речовина.

Гігроскопічну точку на практиці знаходять, витримуючи наважку ВР в ексикаторах над розчинами, що мають різну, але напевно визначену пружність водяної пари. Зважаючи зразки ВР після витримки над цими розчинами до насичення, знаходять, за якої пружності водяної пари маса зразка не змінюється.

Часто гігроскопічність визначають за швидкістю зволоження ВР порівняно з іншими речовинами, гігроскопічність яких відома. Швидкість поглинання вологи зазвичай тим більше, чим нижче гігроскопічна точка.

Гігроскопічність зазвичай сприяє злежуваності ВР (наприклад, аміачно-селітряні).

Злежуваністю називають здатність деяких порошкоподібних речовин втрачати під час зберігання сипучість і перетворюватися на міцну суцільну масу.

Головною причиною злежуваності сумішей (аміачно-селітряні ВР, димний порох) є зв'язування часток ВР (нерозчинних у воді) за рахунок утворення на поверхні розділу первинних часток кристалів (розчинних у воді), що утворюються в процесі циклу: зволоження – підсушення.

У звичайних умовах зберігання ВР не завжди спостерігається пряма залежність між гігроскопічністю та злежуваністю ВР. ВР, що мають дуже низьку гігроскопічну точку (50–70 %), легко зволожуються, проте перехід від стану зволоження до підсихання в таких ВР відбувається рідше, ніж у речовин із більш високою гігроскопічною точкою. Сприятливі умови для злежуваності ВР із низькою точкою гігроскопічності (підсихання) створюються рідше.

Процесу злежуваності сприяє здавлювання часток ВР.

Не чинять впливу на злежуваність ВР модифікаційні переходи у водорозчинних компонентах (аміачна селітра, калієва селітра).

Злежуваність зі збільшенням розміру часток ВР зазвичай зменшується.

Міру злежуваності найчастіше кількісно визначають за зусиллям, необхідним для розминання ВР у патроні або мішку (упаковці).

Водостійкість. Водостійкими називають такі ВР, заряди яких здатні під час безпосереднього контакту з водою зберігати впродовж деякого часу незмінними свої основні властивості або змінювати їх в незначному інтервалі.

Зміна вибухових властивостей ВР під час контакту з водою може відбуватися або внаслідок флегматизувальної дії води, або внаслідок часткового або повного розчинення у воді окремих компонентів.

У цілях запобігання проникненню в заряд занадто великої кількості води, доцільно обводнені свердловини, споряджати не засипкою, а шляхом поміщення в них щільних зарядів ВР у

досить міцних оболонках. Заряди зі шматків пресованого тротилу добре детонують і під час поміщення їх в обводнені свердловини без оболонок.

Досить водостійкі ВР – ВР на основі нітрогліцерину (зі значним його вмістом), тротилу (акватоли), емульсійні ВР.

Для надання водостійкості гідрофільним ВР у них необхідно вводити гідрофобні добавки. Особливо високу гідрофобність має парафін. На жаль, більшість гідрофобних добавок флегматизують ВР, тобто знижують їх чутливість до первинного імпульсу. Так, граничний ініціюючий заряд гримучої ртуті для амоніту № 6 під час додавання до нього 1%-го за масою стеарату кальцію збільшується від 0,3 г до 0,8 г.

Крім того, введення гідрофобних добавок призводить до зниження енергетики ВР і може відбитися на їх детонаційній здатності.

Міра замокання водостійких зарядів визначається часом, температурою, глибиною поміщення заряду в свердловину, його геометрією та станом довкілля.

Водостійкість ВР під час випробувань у полігонних і лабораторних умовах характеризують збереженням здатності до передачі детонації на відстань після витримання патронів у воді певний час. Стандартними вважають умови випробування, за яких патрони діаметром 32 мм і масою 200 г поміщають у вертикальному положенні в бак із водою так, щоб над їх верхнім торцем розміщувався стовп води заввишки 1 м. У такому положенні патрони витримують упродовж 1 години. Витягнуті з води патрони повинні передавати детонацію за стандартною пробою на відстань, що небагато відрізняється від відстані, встановленої для сухих патронів. Водночас мінімальна відстань, на яку в патронах повинна передаватися детонація, повинна бути, принаймні, не менше ніж 2 м.

Водостійкі заряди підвищеної густини та великих розмірів (для свердловин) перевіряють на повноту детонації після витримання без оболонки у воді у вертикальному положенні впродовж 4 год. Про повноту детонації можна

говорити за утворенням після вибуху воронки та за відсутності залишків ВР.

Густина ВР

На практиці під час робіт із ВР розрізняють три види густини:

– гравіметрична (або насипна), що визначається як відношення маси вільно насипаної в гравіметр (циліндр) ВР до об'єму гравіметра;

– густина патронів, що визначається зазвичай як відношення маси усього патрона до об'єму всього патрона;

– щільність заряджання, що визначається як відношення маси заряду ВР до об'єму зарядної камери, відведеної під заряд ВР.

1.7. Температура та теплота вибуху

Вибуховий процес (із визначення) є екзотермічною хімічною реакцією перетворення ВР. Це означає, що під час вибуху завжди відбувається виділення енергії. Говорячи про тепловий ефект хімічної реакції, завжди необхідно наголошувати на ті умови, в яких ця реакція відбувається, щоб уникнути помилки під час визначення кількості тепла, що виділяється під час вибуху. Умовою вибуху є ізохорність процесу. Усе тепло практично виділяється під час постійного об'єму (немає зміни об'єму – немає роботи). Все виділене тепло згідно з першим законом термодинаміки витрачається на зміну внутрішньої енергії речовини. *Кількість тепла* Q_V , що виділилася під час вибуху 1 кг (1 моля) ВР під час ізохорного процесу, називається теплою вибуху. Нині в теорії ВР використовується й інша енергетична характеристика – питома енергія ВР U_1 . Теплота вибуху Q_V і питома енергія ВР U_1 вимірюються в одних і тих самих одиницях – Дж/кг (у системі СІ) $U_1 = 4,19 Q_V$.

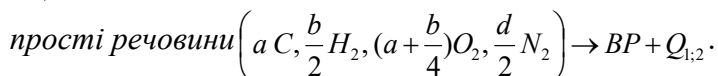
Теплота вибуху є дуже важливою характеристикою ВР. Чим більше тепла виділяється під час вибухового перетворення, тим вища працездатність ВР.

Теплота вибуху визначається теоретичним або експериментальним шляхом.

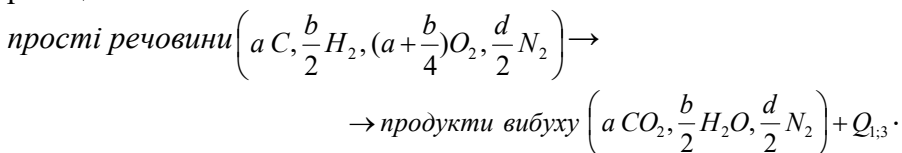
В основі обчислення теплоти реакції лежить закон Гесса, згідно з яким тепловий ефект реакції не залежить від шляху реакції, а залежить лише від початкового та кінцевого станів термодинамічної системи. Це означає, що ми можемо використати теплоту утворення вибухових речовин і теплоту утворення продуктів розкладання (вибуху) з простих речовин, взявши абсолютно умовно, що хімічне перетворення йде через проміжну реакцію утворення простих речовин.

У цьому разі теплота вибуху повинна дорівнювати алгебраїчній сумі теплоти обох реакцій.

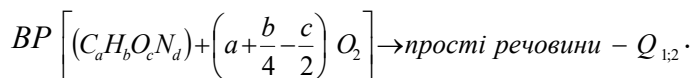
Теплота утворення ВР виділяється (або поглинається) під час реакції:



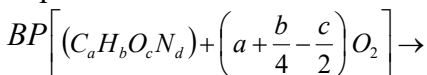
Теплота утворення продуктів вибуху виділяється під час реакції:



Оскільки початковою в процесі вибуху є готова вибухова речовина, то першу реакцію потрібно подати тією, що йде в зворотному напрямку, тоді теплота утворення ВР повинна бути в правій частині рівняння та зі зворотним знаком:



Отже, теплота перетворення ВР у продукти вибуху виражається:



$$\rightarrow \text{продукти вибуху} \left(a \text{CO}_2, \frac{b}{2} \text{H}_2\text{O}, \frac{d}{2} \text{N}_2 \right) + Q_{2;3}$$

і розраховується як

$$Q_{2;3} = Q_{1;3} - Q_{1;2}.$$

Теплота вибуху дорівнює різниці між теплотою утворення продуктів вибуху та теплотою утворення ВР (рис. 1.7).

Якщо довідкові дані за теплотою утворення подані за постійного тиску (Q_P), в рівняння необхідно внести поправку на роботу, що здійснюється продуктами вибуху під час їх розширення:

$$Q_{V(2;3)} = Q_P + AP(V_2 - V_1),$$

де A – механічний еквівалент тепла;

P – кінцевий тиск;

V_2 і V_1 – початковий і кінцевий об'єми продуктів вибуху.

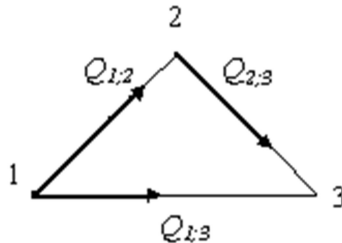


Рисунок 1.7 – Схематичне зображення закону Гесса:

1 – стан простих речовин; 2 – стан ВР; 3 – стан продуктів вибуху

Підстановка значень у рівняння розрахунку Q_V дає спрощене рівняння

$$Q_V = Q_P + 0,58 n,$$

де n – кількість молей газів, що утворилися під час вибуху 1 кг ВР.

Під час розрахунків необхідно зазначати, в якому агрегатному стані перебуває вода в продуктах вибуху. Q_V для пари менше ніж Q_V для води на величину теплоти конденсації водяної пари.

Склад продуктів вибуху може бути різним залежно від кінцевих параметрів стану газів, що пов'язано з константами рівноваги між оборотними реакціями в продуктах, які є функцією температури. Тоді й теплота вибуху цієї ВР перестає бути постійною величиною, якщо лише ми не задамося якими-небудь кінцевими умовами, загальними для ВР будь-якої хімічної природи і, що дозволяють однозначно встановити хімічний склад продуктів вибуху. Умовою, що найкраще відповідає цьому положенню, необхідно визнати ту, що відповідає максимальній зміні ентропії (правило Бертло) системи в процесі вибуху з утворенням термодинамічно найбільш стійких сполук. Вибрана умова відповідає максимальному тепловиділенню (Q_{max}) під час вибуху, причому Q_{max} є константою для ВР, оскільки не залежить від параметрів кінцевого стану продуктів вибуху.

Інша можлива умова – максимальний об'єм продуктів вибуху – заснована на принципі Ле Шательє, згідно з яким під час вільного та необмеженого розширення продуктів вибуху система прагнучиме до рівноваги, що відповідає найбільшому їх об'єму.

Цей принцип (найбільший об'єм газів) передусім вимагає відсутності в продуктах вибуху твердого вуглецю. Якщо кисню бракує для повного окислення вуглецю та водню, то послідовність реакцій, згідно з цим принципом, буде такою, як в схемі Ле Шательє – спочатку весь вуглець буде окислюватися до CO , кисень, що залишився, порівну розподілиться на окислення CO до CO_2 і H_2 до H_2O , але з урахуванням рівноваги реакції водяного газу ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$). За наявності алюмінію в складі ВР передбачається, що спочатку буде окислюватися C до CO , а потім алюміній.

Експериментальні вимірювання теплоти вибухів повністю не збігаються з величинами теплоти вибухів,

розрахованими за обумовленим вище принципом (максимального об'єму). Через наявність деякого рівноважного стану газів вона завжди менша. Найбільший збіг відповідає ВР із нульовим і незначним позитивним кисневим балансом.

Г. А. Авакян запропонував спрощений спосіб розрахунку теплоти вибуху, що не вимагає знання кінцевого рівноважного складу продуктів вибуху. Ним доведено, що сам склад продуктів вибуху, а отже, і теплота їх утворення – функція кисневого коефіцієнта ВР, під яким розуміється відношення наявного у ВР кисню до кількості, необхідної для отримання повних продуктів окислення. Якщо ВР має хімічну формулу $C_aH_bO_cN_d$, то кисневий коефіцієнт

$$A = \frac{c}{2a + b/2} \cdot 100,$$

Теплота утворення фактичних продуктів вибуху береться пропорційною теплоті утворення продуктів, що відповідають максимальній теплоті Q_{max} , тобто

$$Q_{ПВ} = \kappa Q_{ПВ max},$$

де κ – коефіцієнт, $\kappa < 1$ і, згідно з експериментальними даними, є степеневою функцією від кисневого коефіцієнта:

$$\kappa = 0,32 \cdot A^{0,24}.$$

Отримавши значення $Q_{ПВ}$, на підставі закону Гесса можна розрахувати Q_V для досліджуваної ВР. Емпірична формула визначення коефіцієнта κ отримана для ВР з густиною $1,6 \text{ г/см}^3$, тому запропонований метод розрахунку може застосовуватися до ВР із високою густиною.

Отже, константою ВР може бути лише деяка ідеалізована теплота вибуху, заснована на правилі відбору складу продуктів вибуху незалежно від конкретних умов їх розширення та фізичного стану ВР. Користуватися такою величиною для

інженерних розрахунків, пов'язаних, наприклад, з оцінюванням ефективності вибуху, потрібно обережно, зіставляючи взяті під час розрахунку умови з реальними умовами підриву. Дійсна теплота вибуху може бути визначена лише з урахуванням констант рівноваги оборотних газових реакцій, що відповідають заданим умовам, або експериментально в умовах, що досить близько моделюють практичні.

Під час експериментальних визначень $Q_{вib}$ для ВР із від'ємним кисневим балансом виявлений значний вплив густини ВР, заповнення порожнеч між частками ВР рідинами, товщина металеві оболонки заряду. Цей вплив тим сильніше, чим більш від'ємним є кисневий баланс ВР.

Приріст теплоти вибуху зі збільшенням густини пояснюється зрушенням рівноваги реакції генераторного газу



у праву сторону внаслідок збільшення тиску вибуху.

Заповнення порожнеч за дією аналогічно ущільненню ВР. Експериментально підтверджено, що зі збільшенням густини наповнювача теплота вибуху зростає.

Наявність масивної оболонки перешкоджає швидкому розширенню продуктів вибуху та сприяє завершенню реакції з максимальним тепловиділенням, що відбувається за високих тисків.

Залежність теплоти вибуху від густини ВР із від'ємним кисневим балансом лінійна в загальному вигляді:

$$Q_V = Q_{I,V} + a(\rho_0 - 1),$$

де $Q_{I,V}$ – теплота вибуху за $\rho = 1$;

a – коефіцієнт приросту теплоти.

Для гексогену: $Q_{I,V} = 5759, a = 700.$

Для тротилу: $Q_{I,V} = 4202, a = 1\,034.$

Якщо як наповнювач порожнеч замість води застосовуються водні розчини окисників, то густина заряду ще

більше підвищуватиметься, що призведе до більшого підвищення теплоти вибуху. Окисники (їх водні розчини) з від'ємним кисневим балансом більш ефективні, ніж окисники з нульовим і додатним кисневим балансом.

Експериментальне визначення теплоти вибухового перетворення виконується за допомогою калориметричної бомби (бомбовий калориметр) та обчислюється за формулою

$$Q_V = (c + c_0) (T_k - T_n) / \frac{1000}{m},$$

де c – теплоємність води, Дж/К;

c_0 – теплоємність апаратури, Дж/К;

T_k, T_n – кінцева та початкова температури води та бомби, К;

m – наважка ВР, г.

Для низки термодинамічних розрахунків необхідно знати початкову температуру продуктів вибуху (чи максимальну температуру, до якої можуть нагріватися під час вибухового перетворення продукти розкладання ВР), яку в загальному вигляді розраховують за рівнянням

$$T_{\text{виб}} = \frac{Q_V \cdot 1000}{\sum \bar{C}_V n}, \quad (1.1)$$

де Q_V – теплота вибуху, кДж/кг;

n – кількість молів продуктів вибуху;

\bar{C}_V – середня молекулярна теплоємність продуктів вибуху.

Точний розрахунок ускладнюється тим, що \bar{C}_V перебуває в складній залежності від температури (T)

$$\bar{C}_V = a + bT + cT^2.$$

Зазвичай обмежуються двома першими членами, тоді рівняння (1.1) перетвориться в рівняння

$$T_{\text{виб}} = \frac{Q_v \cdot 1000}{\sum n_i (a_i + b_i T)}$$

де n_i – кількість молів відповідних газів;

a_i і b_i – табличні коефіцієнти для відповідних газів.

Температура вибуху промислових ВР коливається в межах 3 000–4 500 К.

1.8. Об'єм і склад продуктів вибуху

Склад продуктів вибуху промислових ВР значною мірою визначається їх кисневим балансом.

Кисневим балансом називають надлишок (чи недолік) кисню в речовині порівняно з кількістю, необхідною для повного окислення в ній вуглецю, водню та інших елементів, здатних до окислення під час вибуху. Кисневий баланс виражають зазвичай у грамах відсутнього або надмірного кисню на 1 г речовини. У тому разі, якщо в речовині є надмірний кисень, кисневий баланс (*КБ*) вважається додатним (+), в протилежному разі – від'ємним (–). Іноді вміст надмірного або відсутнього кисню відносять у грамах на 100 г ВР і виражають у відсотках. Якщо склад ВР виражається формулою $C_a H_b O_c N_d$, то

$$КБ = -\frac{16}{100} \left(2a + \frac{b}{2} - c \right),$$

де 16 – атомна маса кисню.

Залежно від співвідношення між a , b , c усі вибухові речовини умовно діляться на три групи з відповідними продуктами вибуху :

1) якщо $c \geq (2a + b/2)$, то продукти вибуху містять в основному CO_2 , H_2O , N_2 і частково продукти їх дисоціації;

2) якщо $(a + b/2) < c < (2a + b/2)$, то зазвичай утворюються такі продукти вибуху: CO_2 , CO , H_2O , H_2 , N_2 ;

3) якщо $c \leq (2a + b/2)$, то в складі продуктів вибуху може бути вільний вуглець у вигляді сажі, за $c < a$, утворення вільного вуглецю неминуче.

Визначення *об'єму газоподібних продуктів* вибуху важливе для оцінювання працездатності ВР. Знання складу газоподібних продуктів вибуху дозволяє встановити можливість застосування ВР під час підземних вибухових робіт. ВР, в продуктах вибуху яких є значна кількість оксиду вуглецю (С) і оксидів азоту (NO і NO_2), не допускають до застосування в шахтах.

Якщо маємо реакцію вибухового розкладання 1 кг ВР, то об'єм газоподібних продуктів, приведений до нормальних умов (температура $0^\circ C$ і тиск 760 мм рт. ст.) і віднесений до 1 кг ВР, обчислюється за формулою

$$V = 22,4 \sum n_i,$$

де $\sum n_i$ – кількість молів газоподібних продуктів, що утворюються під час вибуху 1 кг ВР;

22,4 – об'єм газу, л/моль.

Якщо реакція складена на одну або декілька молекул вихідної ВР, то розрахунок об'єму газів необхідно робити за формулою

$$V = \frac{22,4 \cdot \sum n_i \cdot 1000}{N \cdot M},$$

де $\sum n_i$ – кількість газоподібних молекул, що утворюються за реакцією;

N – кількість молекул вихідної речовини;

M – молекулярна маса вихідної речовини.

Для експериментального визначення об'єму та складу продуктів вибуху виконують вибух деякої кількості ВР у сталевій бомбі Долгова. Маса заряду ВР приблизно 100 г. Об'єм газів, що утворилися під час вибуху, визначають, вимірюючи

тиск у бомбі після вибуху. Внутрішній об'єм бомби – від 15 л до 50 л. Об'єм «сухих» газоподібних продуктів вибуху, отриманих за нормальних умов на 1 кг ВР, обчислюють за формулою

$$V_2 = \frac{V_0(P - \omega) 273 \cdot 1000}{760 \cdot T \cdot a},$$

де V_2 – сумарний об'єм газів, що утворилися під час вибуху, за атмосферного тиску і 0 °С, л/кг;

V_0 – об'єм бомби, л;

P – абсолютний тиск у бомбі після вибуху за винятком залишкового тиску перед вибухом, мм рт. ст.;

ω – пружність водяної пари, що насичує повітря за температури T , К;

T – абсолютна температура тіла бомби в момент вимірювання тиску, К;

a – маса випробуваної ВР, г.

Під час вибуху ВР можуть утворюватися отруйні оксид вуглецю (CO), оксиди азоту (NO , NO_2 , N_2O_3) і в незначних кількостях інші отруйні гази. Під час вибуху хлоратних і перхлоратних ВР можуть виділятися отруйні гази, що містять хлор – хлористий водень та ін. Отруйні сполуки сірки утворюються під час вибуху ВР, що містять нафтопродукти.

Головні причини утворення отруйних газів:

– відхилення кисневого балансу ВР від нульового.

За від'ємного балансу закономірне утворення CO , за додатного балансу – оксидів азоту, особливо для аміачно-селітряних ВР. Оболонка патронів сприяє утворенню CO ;

– неповнота перетворення, виражена у відставанні вторинних реакцій взаємодії продуктів первинного розпаду компонентів, а також у відхиленні від оптимуму самих реакцій первинного розпаду (під час розкидання з периферійної частини ВР, що не розклалися, і догорання її часток поза детонаційною хвилею, низькі температури та тиск);

– можливість хімічної взаємодії продуктів вибуху з доквіллям, що приводить, зокрема, до відновлення CO_2 до CO .

Під час взаємодії з сірковмісними рудами можливе утворення токсичних оксидів сірки та сірководню. Б. Д. Россі зазначає, що вплив властивостей гірських порід на утворення отруйних газів може бути навіть більшим, ніж вплив властивостей самих ВР.

Склад продуктів вибуху нині визначають в основному методом газової хроматографії.

1.9. Енергетичні характеристики вибуху. Бризантна та фугасна дії вибуху

1.9.1. Енергетичні характеристики вибуху. Розподіл енергії ВР під час вибуху

Загальною енергією хімічного перетворення ВР (потенційна енергія) зазвичай вважають теплоту, що виділяється під час вибуху ВР за постійного об'єму без здійснення зовнішньої роботи.

Наявність газів у продуктах вибуху робить можливою в процесі їх розширення перетворення тепла на механічну роботу.

Перетворення тепла під час вибуху в механічну роботу відбувається з великими втратами. Крім того, саме хімічне перетворення ВР в умовах практичного застосування майже ніколи не буває повним.

Як вже було сказано раніше, під час детонації відбувається часткове розкидання ВР («бічне розкидання»), що обумовлює хімічні втрати, тобто втрати, пов'язані з неповнотою хімічного перетворення ВР. Втрати такого роду бувають відносно тим більшими, чим менше діаметр заряду та чим він ближче за величиною до критичного значення.

У деяких випадках утворення під час вибуху проміжних продуктів хімічного перетворення йде з поглинанням тепла (енергії) та розкидання таких продуктів призводить до ще більших втрат, ніж розкидання частинок вихідної ВР.

До хімічних втрат можна віднести також і втрати, пов'язані з намоканням ВР у шпурах, унаслідок якого збільшується розкидання часток ВР, що не розклалися під час вибуху.

Вся енергія ВР за вирахуванням хімічних втрат виділяється в момент вибуху у вигляді тепла й становить *повну фактичну теплову енергію ВР*. Але й ця енергія не може бути повністю перетворена на механічну роботу. Неповнота перетворення теплової енергії в механічну роботу обумовлена *наявністю теплових втрат* (або термодинамічних втрат).

Роботу вибуху ми розглядаємо як роботу адіабатичного розширення продуктів вибуху, тобто такого розширення, за якого не відбувається теплообміну між продуктами вибуху та оточенням, що підривається. Повне перетворення тепла на механічну роботу в процесі адіабатичного розширення можливе лише в тому разі, якщо розширення відбувається до нескінченно великого об'єму. Практично в умовах застосування ВР розширення продуктів вибуху під час здійснення ними роботи обмежується деякими межами. За умовну межу можна взяти величину атмосферного тиску, хоча під час вибуху в повітрі кінцевий тиск на деякий момент може стати меншим атмосферного.

Роботу розширення продуктів вибуху до атмосферного тиску називають *повною ідеальною роботою вибуху*.

Математично ця робота (повна робота вибуху, повна робота розширення продуктів вибуху) може бути виражена, виходячи з першого закону термодинаміки, згідно з яким у процесі розширення газів зменшення їх внутрішньої енергії (dU) дорівнює кількості тепла (dQ), що виділилося в довкілля, і виконаній роботі (dA):

$$-dU = dQ + dA.$$

У разі вибуху, зважаючи на його короткочасність, можна знехтувати теплообміном із довкіллям й апроксимувати процес розширення газів як адіабатичний (про це ми вже раніше говорили).

Тоді рівняння роботи вибуху набирає вигляду (за $dQ = 0$)

$$-dU = dA \text{ і } A = \int_{T_2}^{T_1} \bar{C}_V dT = \bar{C}_V (T_1 - T_2) = \bar{C}_V T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right),$$

де T_1 – початкова температура продуктів вибуху;

T_2 – температура продуктів вибуху наприкінці розширення;

\bar{C}_V – середня теплоємність продуктів вибуху.

Знаючи потенційну енергію ВР

$$E = Q_V + \bar{C}_V T_0 \text{ або } E = \bar{C}_V T_{\text{внб}}$$

як повну внутрішню енергію продуктів вибуху, роботу вибуху визначимо:

$$A = E \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \approx Q_V \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right).$$

Використовуємо відомі співвідношення для адіабати

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}},$$

де V_1 і P_1 – питомий об'єм і тиск продуктів вибуху на початку розширення;

V_2 і P_2 – питомий об'єм і тиск продуктів вибуху наприкінці розширення;

k – показник адіабати (ізоентропи) – відношення середніх теплоємностей газоподібних продуктів вибуху за постійного тиску та постійного об'єму.

$$k = C_p / C_V = (C_V + R) / C_V \quad (1.2)$$

одержимо

$$A = E \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} \right] \quad \text{або} \quad A = E \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right].$$

Аналіз одержаних рівнянь показує, що за ідеального адіабатичного процесу розширення до нескінченно великого об'єму ($V_2 = \infty$) робота дорівнює потенційній енергії, оскільки в цьому разі $\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} = 0$. Отже, чим більша теплота вибухового перетворення, тим більша ідеальна працездатність ВР. Якщо кінцеве розширення продуктів вибуху (V_2) незначне, незначна й робота вибуху. За $V_2 = V_1$, $A = 0$.

Отже, термодинамічний ККД вибуху $\eta = A/E$ в першому випадку ($V_2 = \infty$) дорівнюватиме 1, а в другому – ($V_2 = V_1$) дорівнюватиме 0.

Значення η збільшується зі збільшенням показника k , оскільки $V_1 / V_2 < 1$. Зі свого боку k зростає зі зменшенням середньої теплоємності продуктів вибуху, а остання зменшується зі збільшенням частки малоатомних молекул (CO , H_2 , N_2) і зменшенням частки твердих речовин у продуктах вибуху.

Значний вміст малоатомних (двоатомних) газів властивий вибуховим речовинам із від'ємним кисневим балансом. Тому такі ВР мають більший термодинамічний коефіцієнт (ККД), якщо лише вони не утворюють під час вибуху твердих часток. ВР із нульовим і додатним кисневим балансом утворюють багато триатомних газів (H_2O , CO_2), відповідно їх η повинно бути нижчим. Так, для гексогену вміст у продуктах вибуху триатомних газів становить 1/3, а двоатомних – 2/3, для нітрогліцерину співвідношення цих газів у продуктах вибуху – зворотне; відповідно показники ізоентропи $k_2 = 1,25$, $k_{нз} = 1,20$. Під час розширення до атмосферного тиску $\eta_2 = 0,845$ і $\eta_{нз} = 0,797$.

Особливо помітно зменшується ККД (η) для ВР, що містять метали, нітрати металів. Метал до складу ВР вводиться для підвищення енергії вибуху, працездатності ВР; але метали утворюють під час згорання тверді оксиди, підвищують середню теплоємність і відповідно знижують k і η .

Формула (1.2) свідчить про значно більший вплив відносної зміни показника k на величину η , ніж зміни величини V_2 (що дорівнює V_0 за нормальних умов).

Отже, тепловими, або термодинамічними втратами можна назвати втрати, що обумовлені обмеженою мірою розширення продуктів вибуху в процесі здійснення ними роботи підвищеної теплоємності (C_V) багатоатомних газів і наявністю в складі продуктів вибуху твердих часток. До такого роду ідеальних теплових втрат необхідно додати втрати, пов'язані з відхиленням процесу розширення від адіабатичного. Частина тепла під час вибуху йде на нагрівання довілля шляхом теплообміну або пластичної деформації середовища.

Потенційна енергія ВР				
Повна фактична теплова енергія вибуху				Хімічні втрати
Повна фактична робота вибуху		Втрати на нагрівання довілля	Ідеальні теплові втрати	
Корисні форми механічної роботи	Некорисні форми механічної роботи			

Рисунок 1.8 – Схема розподілу енергії ВР під час вибуху

Уся енергія ВР за вирахуванням хімічних і теплових втрат становить *повну фактичну роботу вибуху*. Розподіл енергії під час вибуху схематично поданий на рисунку 1.8.

1.9.2. Фугасна та бризантна дії вибуху

Численні форми механічної роботи продуктів вибуху зручно об'єднати в дві основні групи: *фугасні та бризантні*.

Якщо енергетичні характеристики ВР визначають їх потенційні можливості, тобто здатність здійснювати деяку роботу (руйнування, метання тощо), то характеристики бризантності та фугасності дозволяють оцінити особливості виділення енергії, тобто за їх значенням можна скласти уявлення про сам процес здійснення роботи продуктами вибуху.

Бризантність – це здатність ВР (точніше їх газоподібних продуктів вибуху) до місцевої руйнівної дії, яка є наслідком різкого удару продуктів детонації ВР по довкіллю.

Бризантна дія ВР може бути лише на близькій відстані від місця вибуху, де тиск і щільність енергії газоподібних продуктів вибуху великі. Максимальний ефект бризантності відбувається під час безпосереднього контакту заряду ВР із довкіллям, за умови поширення детонаційної хвилі в напрямі перпендикулярного до перешкоди. Зовнішній прояв бризантності полягає в дробленні середовища. Досвід показує, що бризантна дія залежить від енергетичних характеристик ВР, їх густини, швидкості детонації та тиску газоподібних продуктів вибуху на фронті детонаційної хвилі (іноді говорять детонаційний тиск).

Багато дослідників пропонували характеристики для оцінювання бризантності. Каст запропонував спочатку бризантність визначати (B_{II}) за формулою

$$B_{II} = \frac{P\rho_0}{\tau},$$

де P – потенціал ВР (Дж/кг);

ρ_0 – густина ВР (кг/м³);

τ – час проходження детонаційної хвилі, с.

Пізніше Каст запропонував замінити потенціал на силу (f), що дорівнює $f = RT_{\text{виб}}$ і взяти, що час вибуху τ обернено

пропорційний до швидкості детонації (D). З урахуванням цього можна записати

$$B_f = f\rho_0 D, \left(\frac{\text{Дж}}{\text{с} \cdot \text{м}^2} = \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2} \right).$$

Снітко, враховуючи, що між Π і f немає прямої пропорційності, запропонував замість Π використати теплоту вибуху Q_V , а час вибуху виразити не лише через швидкість детонації (D), а і через лінійний розмір заряду l_0 , наприклад його довжину:

$$B = \frac{Q_V \rho_0 D}{l_0},$$

де B – енергетична напруга під час вибуху.

Запропоновані формули застосовуються під час кількісного оцінювання бризантності. Проте всі вони носять деякою мірою умовний характер. Для оцінювання бризантності часто використовують експериментальні характеристики.

Найбільш простим і поширеним методом *випробування на бризантність* є проба на обтискання свинцевих стовпчиків – проба Гесса (рис. 1.9).

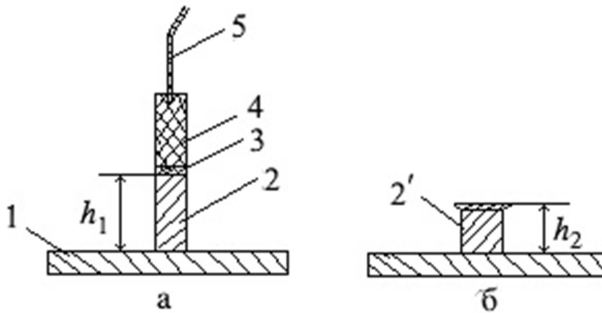


Рисунок 1.9 – Схема збирання для випробування на бризантність за пробою Гесса:

а – до вибуху; б – після вибуху:

- 1 – сталева плита; 2 – свинцевий стовпчик до обтискання; 2' – свинцевий стовпчик після обтискання; 3 – сталева пластинка;
- 4 – заряд ВР; 5 – детонаційний шнур (детонатор – тетрил)

Для випробування застосовуються свинцеві стовпчики (2) діаметром 40 мм і заввишки 60 мм. Свинцевий стовпчик розміщують на масивній сталевій плиті (1) у вертикальному положенні. На стовпчик поміщають сталеву пластинку (3) завтовшки 10 мм і діаметром 41 мм, на яку встановлюється заряд (4) випробуваної ВР масою 50 г у паперовій оболонці діаметром 40 мм. Під час вибуху заряду ВР свинцевий стовпчик деформується. Мірою бризантної ВР є величина обтискання, тобто різниця висот стовпчика до та після обтискання:

$$B = h_1 - h_2,$$

де h_1 – висота стовпчика до вибуху така, що дорівнює 60 мм;
 h_2 – висота стовпчика після вибуху.

П. Ф. Похил і М. О. Садовський рекомендують оцінювати бризантність (B) величиною a . Функція a враховує посилення опору стовпчика по мірі обтискання:

$$a = \frac{\Delta h}{h_1 - \Delta h} = \frac{\Delta h}{h_2},$$

де Δh – величина обтискання стовпчика, тобто бризантність;
 h_1 – висота стовпчика до обтискання;
 h_2 – висота стовпчика після обтискання.

Під час випробування ВР із низькою детонаційною здатністю пробу Гесса дещо змінюють, поміщаючи ВР у сталеві кільця кількістю 100 г, водночас дещо (~2 рази) збільшується довжина заряду. За малої сприйнятливості ВР до капсуля-детонатора для збудження детонації застосовують шашки з пресованого тетрилу масою 5 г.

Фугасність називається здатність ВР до руйнівної дії за рахунок розширення продуктів вибуху до порівняно невеликих тисків і проходження ударної хвилі по середовищу. Фугасна дія відбувається у формі розколювання та відкидання середовища, в якому відбувається вибух. Часто фугасність називають *працездатністю* ВР.

Як міру фугасності в теоретичних розрахунках використовують потенціал (або величину потенційної енергії) $P(E)$ ВР або її питому енергію U_1 . Досвід показує, що крім потенціалу $P(E)$ або питомої енергії U_1 , на фугасну дію чинять істотний вплив такі характеристики, як питомий об'єм і склад газоподібних продуктів вибуху. Для практичного оцінювання фугасності (відносної працездатності) використовують так звану пробу на розширення свинцевої бомби (проба Трауцля).

Стандартна проба – це циліндр розміром 20×20 см² з осьовим отвором діаметром 2,5 і заввишки 12,5 см. Досліджуваний заряд масою $M = 10$ г поміщається на дно каналу бомби та засипається сухим кварцовим піском, що виконує роль забивки. За міру працездатності ВР (A_ϕ) береться приріст об'єму порожнини в кубічних сантиметрах (ΔV) за вирахуванням розширення, що створюється детонатором (V_δ):

$$A_\phi = \Delta V - V_\delta.$$

Величини бризантності B (мм) і фугасності A_ϕ (см³) наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Величини бризантності та фугасності деяких ВР

Вибухова речовина	Бризантність		Фугасність, см ³
	B , мм	a	
Тротил	16	0,364	285–310
Гексоген	22	–	475–495
Амоніт 6ЖВ	14	0,305	360–380
Детоніт М	17	0,396	440–460

Нині для оцінювання працездатності застосовують метод за *воронкою викиду* і метод за *тротилітовим еквівалентом*.

Воронка викиду характеризується відношенням її радіуса (r) до глибини (L), яке називають показником дії вибуху. Об'єм воронки викиду V залежить від маси та розміщення заряду, властивостей ВР і від фізико-хімічних властивостей

середовища, в якому відбувається вибух. Порівняння працездатностей проводять за формулою

$$a/a_e = q_e/q,$$

де q – маса заряду, необхідна для викиду одиниці об'єму ґрунту, необхідного для створення нормативної воронки викиду ($r/\Gamma = 1$).

Троїловий еквівалент – це відносна величина, що показує, якій масі тротилу еквівалентна одиниця маси досліджуваної ВР за інтенсивністю ударної хвилі, що утворюється під час вибуху:

$$k_T = \frac{G_x}{G_T}.$$

Інтенсивність визначають за величиною зміни тиску на фронті ударної хвилі.

Для простоти іноді k_T характеризують відношенням теплоти вибуху досліджуваної ВР до теплоти вибуху тротилу.

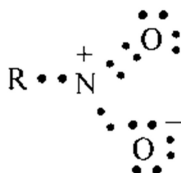
2. ТЕОРІЯ НІТРАЦІЇ [3]

Нітрація – введення нітрогрупи – NO_2 в молекулу органічної сполуки. Продуктами реакції є нітросполуки. Залежно від того, з яким атомом пов'язана нітрогрупа, розрізняють *C-*, *O-* і *N-* нітросполуки.

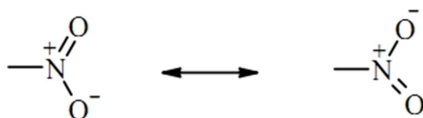
Нітрація є однією з найважливіших реакцій органічного синтезу та широко використовується в лабораторній практиці та на виробництві.

Нітрація може здійснюватися як прямим, так і непрямим шляхом. До процесів *прямої нітрації* належать реакції заміщення атома водню на нітрогрупу або приєднання нітрувальних агентів за кратним зв'язком, до *непрямої нітрації* – заміну інших атомів або груп атомів на нітрогрупу (наприклад, галогенів, сульфогруп). До методів непрямої нітрації можна віднести реакції окислення азотовмісних речовин до нітросполук, а також реакції конденсації, що приводять до нітросполук.

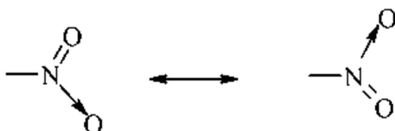
Будова нітрогрупи. Октетну формулу Люїса для нітрогрупи можна подати так:



Обидва атоми кисню в нітрогрупі розміщені на однаковій відстані від атома азоту (0,122 нм), а кут між зв'язками «кисень – азот» становить 127–130°. За результатами квантово-хімічних розрахунків установлений рівномірний розподіл негативного заряду між обома атомами кисню. Цей факт пояснюється делокалізацією π -електронів між обома *N–O* зв'язками, які еквівалентні один одному. У зв'язку з цим будова нітрогрупи може бути подана набором із двох резонансних структур:



Іноді зв'язок між протилежно зарядженими атомами азоту та кисню зображують стрілкою, що символізує наявність семиполярного зв'язку між ними:



2.1. Агенти нітрації

АЗОТНА КИСЛОТА

Застосовується азотна кислота різних концентрацій: від розбавленої до 100%-ї (густина 1,51 г/см³). Найчастіше використовують продажну концентровану азотну кислоту (густина 1,4), що містить 65 % HNO_3 , а також продажну димлячу азотну кислоту (густина 1,5), що містить 94 % HNO_3 і деяку кількість розчиненого діоксиду азоту. Бура, димляча азотна кислота може містити до 12 % і більше оксидів азоту, і на підставі її густини не можна робити висновок про вміст HNO_3 .

Наявність в азотній кислоті невеликих кількостей азотистої кислоти зазвичай не впливає на виходи реакцій. Азотиста кислота також є нітрувальним агентом, та іноді її наявність ініціює реакції, які не йдуть із чистою азотною кислотою. Проте в деяких випадках наявність азотистої кислоти шкідлива, наприклад, під час нітрації первинних ароматичних амінів (у зв'язку з можливістю утворення діазосполук). Азотисту кислоту усувають додаванням сечовини.

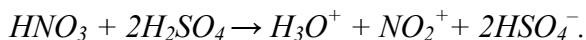
Майже безводну азотну кислоту отримують перегонкою у вакуумі димлячої азотної кислоти з подвійною кількістю сірчаної кислоти. Безводна азотна кислота безбарвна, температура кипіння становить 86 °С.

Концентрація азотної кислоти відіграє істотну роль під час нітрації. Чим менший вміст води в кислоті, тим активніше йде нітрація й тим менше вона супроводжується окисленням. Розбавлена азотна кислота використовується в основному для нітрації алканів і циклоалканів за методом Коновалова, а також для нітрації фенолів. Концентрована азотна кислота застосовується для парофазової нітрації, для нітрації ароматичних сполук; в останньому випадку частіше в суміші з сірчаною кислотою, тобто у складі нітрувальної суміші.

По-іншому проходить окислювальна нітрація ароматичних сполук азотною кислотою за наявності ртуті або її солей. Водночас окрім нітрації відбувається гідроксилювання та утворюються нітрофеноли і полінітрофеноли або їх похідні.

НІТРУВАЛЬНА СУМІШ

Для того щоб уникнути розбавлення азотної кислоти, що виділяється під час нітрації водою, азотну кислоту використовують у суміші з в'язкими речовинами. Для цього найчастіше використовують концентровану сірчану кислоту, суміш якої з концентрованою азотною кислотою називається нітрувальною сумішшю. На практиці швидкість нітрації максимальна в 90%-й сірчаній кислоті за низької концентрації азотної кислоти. Наявність сірчаної кислоти в нітрувальній суміші не лише посилює нітрувальну дію азотної кислоти, а й одночасно зменшує її окислювальні властивості. Крім того, сірчана кислота є гарним розчинником для багатьох органічних речовин. Нітрувальним агентом є іон нітронію NO_2^+ , що утворюється за рівнянням



Нітрувальну суміш готують шляхом додавання до концентрованої азотної кислоти (1,4–1,5) концентрованої (1,84) сірчаної кислоти. Під час змішування азотної та сірчаної кислот виділяється велика кількість теплоти, тому приготування нітрувальної суміші потрібно робити під час перемішування та охолодження. Для нітрації азотну кислоту беруть у кількості,

близької до теоретичної (5%-й надлишок). Для отримання полінітросполук застосовують надлишок азотної кислоти. Концентрацію сірчаної кислоти підбирають залежно від реакційної здатності нітрувальної речовини та від кількості нітрогруп, що вводяться. Чим більшою є кількість нітрогруп, що вводяться, тим більш концентрованою повинна бути сірчана кислота. Застосовується 92–93%-на кислота, моногідрат або олеум із різним вмістом SO_3 (10–20 % і вище). Кількість сірчаної кислоти підбирають залежно від кількості води, що виділяється під час реакції.

У промисловості для нітрації часто використовують меланж – суміш 100%-ї азотної кислоти і 96%-ї сірчаної кислоти в співвідношенні 9:1.

Замість вільної сірчаної кислоти іноді застосовують сульфований полістирол (амберліт IR-120). Щодо азотної кислоти він реагує подібно до сірчаної кислоти, генеруючи іон нітронію, який розміщений у вигляді іонної пари з залишком смоли:



де *Res* – залишок смоли.

Оскільки одержана у такий спосіб іонна пара значно більша за об'ємом, ніж пара іона нітронію з гідросульфатаніоном, утворення продуктів *орто*-заміщення зменшується.

Нітрувальна суміш застосовується для нітрації більшості ароматичних сполук.

3. БРИЗАНТНІ ВИБУХОВІ РЕЧОВИНИ [4]

Хімічні сполуки або їх суміші, що містять у молекулах певний запас хімічної енергії, називають енергонасиченими речовинами. Ця енергія під дією зовнішнього імпульсу внаслідок проходження хімічних реакцій звільняється, перетворюючись на теплову, світлову, механічну, електричну тощо.

Найбільш поширені типи енергонасичених речовин – це вибухові речовини, порохи та компоненти твердих ракетних палив, піротехнічні склади. В цьому розділі мова піде про штатні бризантні вибухові речовини.

Перетворення хімічної енергії в інші види енергії у вибухових речовинах здійснюється внаслідок надзвичайно швидкоплинної реакції хімічного вибуху. Енергія вибуху може бути використана в різних цілях.

Основна особливість вибухових речовин, яка й зумовила появу терміну «енергонасичені речовини» – це екзотермічність реакцій вибуху, що супроводжуються виділенням великої кількості теплоти, що розігрівас газоподібні продукти перетворення цих речовин до високої температури (3 000–5 000 K). Чим більша кількість теплоти виділяється внаслідок вибуху одиниці маси речовини, тим зазвичай ефективніша дія вибухової речовини, тобто кількість теплоти, що виділяється під час хімічних реакції – основний критерій працездатності.

Вибухові речовини зазвичай ділять на бризантні та ініціювальні вибухові речовини. Бризантні вибухові речовини знайшли широке застосування в техніці та народному господарстві як потужні та компактні джерела механічної енергії. Прикладом бризантних вибухових речовин є тротил, гексоген, ТЕН, октоген.

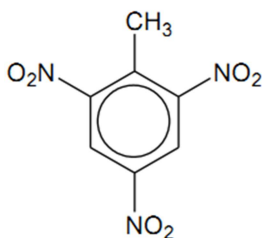
Механічна робота, що є основною метою вибуху, здійснюється за рахунок тієї потенційної енергії, яку має заряд вибухової речовини.

Зважаючи на відносно високу вартість вибуху, важливо, щоб його енергія була використана найефективніше. Говорячи

про працездатність зарядів вибухових речовин, зазвичай розрізняють бризантну та фугасну механічні дії вибуху. Бризантна дія відбувається в безпосередній близькості від заряду вибухової речовини. На бризантні форми роботи витрачається незначна частина енергії вибуху.

3.1. Тротил: виробництво у військовий час і сьогодні, властивості тротилу

Тротил (тринітротолуол) широко використовується самостійно і як компонент вибухових складів у військовій справі для спорядження боєприпасів, у мирних цілях як промислова вибухова речовина. Перевага тротилу перед іншими індивідуальними ВР обумовлена сприятливим поєднанням фізико-хімічних, вибухових і технологічних властивостей.



Перші промислові установки виробництва тротилу були створені в 1909 році на Охтинському, в 1912 році на Самарському (нині ВАТ «Полімер»). Широке застосування тротилу в промисловості є характерною особливістю дореволюційної Росії. Водночас частка тротилу, що використовувалася для спорядження боєприпасів, у загальному обсязі виробництва в післявоєнні роки не перевищувала 10 %.

Перші промислові установки виробництва тротилу в дореволюційній Росії були дуже недосконалими. Отримання тротилу здійснювалося нітрацією толуолу в три стадії з подальшим очищенням тротилу-сирцю перекристалізацією з етилового спирту. Періодичний спосіб на усіх технологічних операціях, відсутність обігу кислот на стадії нітрації, ручний

міжфазовий транспорт призводили до завищених трудових і матеріальних витрат. У 1932–1933 роках був розроблений і впроваджений гарячий кислотообіг, змінений порядок дозування компонентів – застосовано дозування нітрувальної сполуки до нітрувальної суміші. Незважаючи на значне поліпшення техніко-економічних показників, періодичний процес не задовольняв вимогам промисловості країни, що бурхливо розвивалася, зокрема вимогам промисловості боєприпасів. Тому вже в 1936 році на Чапаєвському хімзаводі був освоєний безперервний чотирифазовий протитечіно-прямотечійний спосіб нітрації толуолу до тротилу-сирцю з гарячим обігом кислот.

У 1940 році в промисловому масштабі був освоєний інший варіант безперервного процесу – багатофазовий протитечієний спосіб нітрації.

Перехід на сульфітне очищення замість кристалізації з етилового спирту був здійснений у 1933–1937 роках. Головними перевагами використання сульфіту натрію є підвищення безпеки за рахунок унеможливлення застосування легкозаймистого розчинника – етилового спирту, збільшення виходу очищеного тротилу, тобто зниження витрати сировини та поліпшення техніко-економічних показників. Процес очищення тротилу сульфітом натрію тривалий час залишався періодичним, хоча до цього часу було здійснено переведення операцій сушіння та чешування на безперервний режим.

Новий етап у розвитку технології виробництва тротилу почався в післявоєнний період (1945–1960), коли значно збільшилася потреба в промислових вибухових речовинах для добувних галузей промисловості. Найбільш значними з результатів досліджень, що вирішили вибір технології на користь протитечієного методу, були дві розробки – безолеумний процес, освоєний у 1948 році та винахід у 1947 році конструкції конічного шнек-підйомника та нітраторів із поєднаними або виносними сепараторами, розміщеними вище за нітратори.

Надалі вдосконалення технологічних ліній з одночасним підвищенням їх продуктивності йшло в напрямі використання більш концентрованих кислотних сумішей аж до 100%-ї сірчаної кислоти, а також за рахунок розподілу дозування сірчаного компонента наприкінці та в середині системи. Так завершився певний етап створення високопродуктивних безпечних технологічних ліній нітрації толуолу до тротилу, що перевершують для свого часу за технічним рівнем відомі західні технології – періодичні в Німеччині, США, безперервні, але з низькою продуктивністю та складним апаратурним оформленням в Англії, Іспанії, Італії.

3.1.1. Властивості тротилу

Тротил отримують нітрацією толуолу. Відомі шість ізомерів тринітротолуолу, що мають одну й ту саму загальну формулу $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, але відрізняються різним положенням нітрогруп у бензольному ядрі, а внаслідок цього і різними фізико-хімічними властивостями. Вживаний у практиці тротил складається в основному з симетричного, або α -ізомеру тринітротолуолу.

2,4,6- або α -тринітротолуол є жовтою речовиною, що має дві поліморфні кристалічні форми.

Температура твердіння 2,4,6-тринітротолуолу – 85 °С; густина – 1,663 г/см³, розплавленого (за 82 °С) – 1,467 г/см³. Гравіметрична густина кристалічного тринітротолуолу 0,9–1,0 г/см³.

Прихована теплота плавлення α -тринітротолуолу – 21,41 кал/г, теплота кристалізації – 5,6 ккал/міль, теплопровідність за температури 25 °С – 0,0005 ккал/(с · см · °С).

Гігроскопічність α -тринітротолуолу становить близько 0,05 %, тому під час його зберігання не потрібне герметичне пакування.

Розчинність α -тринітротолуолу у воді низька. Так, за 15 °С в 100 частинах води розчиняється 0,02 частини, а за 100 °С

в 100 частинах води розчиняється 0,15 частин α -тринітротолуолу.

Незначна розчинність α -тринітротолуолу у воді є сприятливою характеристикою, що полегшує його водне промивання від кислот. Проте, і ця розчинність спричиняє за собою, з одного боку, втрати продукту і, з іншого – забруднення води. Воду з вмістом 0,15 % α -тринітротолуолу не можна спускати у водойми, тому до спуску у водойми її охолоджують і відстоюють із метою виділення основної маси розчиненого тротилу.

В органічних розчинниках α -тринітротолуол розчиняється досить добре, найкращими його розчинниками є: піридин, ацетон, бензол, толуол, хлороформ. Погано розчиняється α -тринітротолуол в ефірі та сірковуглеці.

Основні вибухові властивості тротилу.

Чутливість до удару за російською пробою (вантаж 10 кг, висота падіння 250 мм) становить 4–8 % вибухів.

Температура спалаху – 290 °С.

Розширення у бомбі Трауця – 285 мл.

Швидкість детонації – 7 000 м/с.

3.1.2. Стадії процесу отримання тротилу

- 1) нітрація толуолу до тротилу;
- 2) водне промивання тротилу від кислоти;
- 3) чищення тротилу від домішок;
- 4) сушіння тротилу.

3.1.2.1. Нітрація толуолу до мононітротолуолу

Дослідження реакції нітрації толуолу до мононітротолуолу $CH_3C_6H_5 + HNO_3 = CH_3C_6H_4(NO_2) + H_2O$, за результатами якої отримують три ізомери (*орто*-, *мета*-, *пара*-), було спрямовано в основному на зниження виходу *мета*-нітротолуолу, щоб у подальшому отримати тротил із меншим вмістом домішок. Були досліджені також і деякі характеристики

нітрації толуолу в гетерогенних умовах: розчинність, розподіл компонентів між шарами, вплив перемішування на швидкість реакції тощо.

Коефіцієнт розподілу азотної кислоти між толуольним і сірчано-кислотним шарами (за 5 °C і концентрації H_2SO_4 близько 70 %) дорівнює 0,066, за нижчої концентрації H_2SO_4 він дорівнює нулю. Це свідчить про те, що азотна кислота під час гетерогенної нітрації толуолу лише в незначному ступені переходить в органічний шар і тому частка реакції, що проходить там, практично дорівнює нулю.

Низька розчинність толуолу в сірчаній кислоті помірних концентрацій, відсутність переходу азотної кислоти в органічний шар, а також різка залежність швидкості реакції нітрації толуолу від інтенсивності перемішування та об'ємної долі мінерального шару дозволяють припустити, що реакція нітрації толуолу в гетерогенних умовах проходить біля поверхні поділу шарів. Швидкість у цьому разі визначатиметься концентрацією реагуючих компонентів на цій поверхні, яка, зі свого боку, визначається швидкістю дифузії реагуючих компонентів із глибини шару до поверхні поділу та швидкістю відходу від неї продуктів реакції.

Зазначені процеси, а також стан реагуючих компонентів, залежать від температури, концентрації кислотної суміші та інтенсивності перемішування.

Виробництво тротилу ускладнюється на першій ступені нітрації небажаним утворенням мета-нітротолуолу. Утворення 5–6 % цього ізомеру надалі призводить до утворення 5–6 % несиметричних тринітротолуолів, що забруднюють тротил.

Вихід *мета*-нітротолуолу може бути зменшений:

- 1) під час зниження температури нітрації;
- 2) під час введення в кислотну суміш нітрату натрію.

Встановлені такі закономірності процесу нітрації толуолу до мононітротолуолу в гетерогенних умовах:

а) швидкість процесу визначається швидкістю дифузії компонентів до зони реакції, оскільки нітрація проходить в основному на поверхні поділу шарів;

б) швидкість нітрації в гетерогенних умовах порівняно мало залежить від температури, водночас із пониженням температури знижується вихід *мета*-нітротолуолу. Отже, доцільне проведення нітрації толуолу за низької температури. Це сприятиме зниженню виходу *мета*-нітротолуолу і порівняно мало вплине на швидкість нітрації;

в) доцільне застосування найбільш інтенсивного перемішування з метою збільшення швидкості реакції, особливо за низькотемпературного режиму нітрації. Це приведе до збільшення продуктивності системи.

3.1.2.2. Нітрація мононітротолуолу до динітротолуолу

Дослідженням реакції нітрації мононітротолуолу до динітротолуолу $CH_3C_6H_4(NO_2) + HNO_3 = CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + H_2O$, за результатами якої утворюються 6 ізомерів (2,4-; 2,6-; 3,4-; 2,3-; 3,6-; 3,5-, переважно 95,3 % – 2,4- і 2,6-) займалися нерегулярно, оскільки у виробництві тротилу ця стадія є середньою ланкою між першою та третьою стадіями процесу. З першої стадії процесу надходить мононітротолуол, а з третьої – сірчана кислота у вигляді відпрацьованої кислоти. Нітрацію мононітротолуолу до динітротолуолу зазвичай проводять, використовуючи усю відпрацьовану кислоту від третьої стадії та міцну або слабку азотну кислоту. Значних труднощів у виробництві ця стадія не становить.

Швидкість реакції нітрації мононітротолуолу в гетерогенних умовах, також як і толуолу, залежить від інтенсивності перемішування (величини поверхні поділу шарів). Проте ця залежність менш різка, ніж для толуолу. Залежність швидкості нітрації мононітротолуолу в гетерогенних умовах від інтенсивності перемішування свідчить про те, що нітрація значною мірою проходить біля поверхні поділу шарів. Водночас відбувається нітрація і в мінеральному шарі, де концентрація мононітротолуолу в умовах процесу досить висока.

3.1.2.3. Нітрація динітротолуолу до тринітротолуолу

Нітрація динітротолуолу $CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + HNO_3 = CH_3C_6H_2(NO_2)_3 + H_2O$, за результатами якої утворюються 6 ізомерів технічного тринітротолуолу, в основному 2, 4, 6- (до 95 %); 2, 4, 5- і 2, 3, 4- є найбільш повільною стадією процесу. Різде гальмування швидкості введення третьої нітрогрупи пов'язане з наявністю в бензоловому ядрі двох нітрогруп. Це наочно видно на прикладі нітрації динітротолуолу концентрованою азотною кислотою, яка взаємодіє з ним із незначною швидкістю. Підвищення температури мало змінює цю швидкість, а лише сприяє розвитку сильних окислювальних процесів. Сірчано-азотні суміші, особливо концентровані, нітрують динітротолуол із більшою швидкістю, ніж чиста азотна кислота.

У виробництві тротилу нітрація динітротолуолу, так само як толуолу та мононітротолуолу, відбувається в гетерогенних умовах. Швидкість процесу в цьому разі складається зі швидкостей процесів дифузії реагуючих компонентів з одного шару в інший і потім нітрації. Загальна швидкість визначається швидкістю найбільш повільного процесу. Якщо швидкість нітрації більше швидкості дифузії, то зазвичай реакція проходить на поверхні поділу, як це відбувається у разі нітрації толуолу і мононітротолуолу. За малої швидкості нітрації реакція відбуватиметься в об'ємі того шару, в якому є реагуючі компоненти.

Реакція нітрації динітротолуолу в гетерогенних умовах проходить в основному в мінеральному шарі, отже, її швидкість визначається об'ємом цього шару та концентрацією в ньому реагуючих компонентів.

3.1.3. Промивання тротилу від кислоти

Тротил, отриманий у майстерні нітрації, містить 3–5 % кислоти, від якої його необхідно звільнити. Кислоту, що залишилась у тротилі внаслідок неповної сепарації, а також розчинену в ньому, видаляють промиванням водою. Використання лугу для нейтралізації кислоти під час остаточного промивання не допускається внаслідок можливості отримання високочутливих і малостійких металевих похідних тротилу.

Тротил промивають гарячою водою зазвичай у розплавленому стані, під час цього, окрім мінеральної кислоти, в розчин переходить також частина продуктів побічних реакцій.

У Німеччині промивання тротилу відбувалося шляхом змішування розплавленого продукту з промивною рідиною та подальшою декантацією в тому самому апараті. Промивні апарати мають ту саму конструкцію, що й нітратори. Відстоюана промивна рідина видалялася за допомогою стислого повітря. Тротил промивають три рази: водою, 3–4%-м розчином соди і потім знову водою.

У США та Англії тротил промивають у чанах із мішалками і лише гарячою водою чотири – шість разів до залишкової кислотності 0,01 %. Втрата тротилу з промивною водою зазвичай досягає 0,5 %.

3.1.4. Очищення тротилу

Промитий тротил (сирець), що має температуру твердіння не нижче ніж 77,4 °С, містить до 6 % домішок, що являють собою в основному несиметричні ізомери тринітротолуолу та динітротолуолу, також продукти окислення та ін. Домішки викликають зниження температури твердіння тротилу. Тому тротил-сирець надалі очищують від цих домішок або хімічним способом – переведення домішок у розчинні у воді сполуки, або фізичним способом – кристалізація з

розчинників або промивання кристалічного тротилу розчинниками.

Хімічний спосіб очищення. Цей спосіб очищення тротилу-сирцю ґрунтується на перетворенні домішок шляхом взаємодії їх із реагентом у розчині у воді сполуки.

Найбільш зручним реагентом виявився сульфід натрію, і впродовж останніх років його широко використовують для очищення тротилу-сирцю.

Сульфідне очищення засноване на тому, що сульфід натрію, реагуючи з більшістю домішок, отриманих унаслідок побічних реакцій і нітрації домішок, що розміщені в толуолі, утворює сполуки, розчинні у воді та у водному розчині сульфідату натрію, завдяки чому домішки легко відмиваються під час подальших операцій.

6%-й розчин сульфідату натрію є досить сильним розчинником, що призводить до значних втрат тротилу. Значний вплив на втрати тротилу має й температура оброблення розчином сульфідату.

На заводах працюють із розбавленими розчинами – від 2 % до 5 % активного сульфідату, проводячи оброблення переважно за температур нижче ніж 60 °С. Під час застосування більш розбавлених розчинів сульфідату натрію, концентрації близько 2 %, можливе проведення очищення і за 75 °С.

Основними апаратами сульфідного очищення є кристалізатори та воронки.

Воронка необхідна для віджимання та відмивання сульфідного розчину в розчинених у воді домішок, що утворилися внаслідок оброблення тротилу сульфідом натрію. Гарячою водою відмиваються також легкоплавкі домішки тротилу, що виділилися на поверхню кристалів під час кристалізації (динітротолуол, динітробензол).

У кристалізатор за працюючої мішалки заливають гарячу воду (з температурою не нижче ніж 80 °С) і розплавлений тротил (співвідношення 1:1 за об'ємом). Для охолодження вмикають вентиляцію. Після досягнення в кристалізаторі температури 56–58 °С підливають розчин сульфідату натрію (у

вигляді 10–15%-го розчину). У США використовують 16%-й розчин сульфїту, що містить 0,5 % бісульфїту.

Під час кристалізації з тротилу виділяються домішки. Розподіляються вони на поверхні кристалів чистого α -ізомеру, а тому стають доступнішими до дії сульфїту. Якщо порушити режим кристалізації різким охолодженням або нерівномірним перемішуванням у різні періоди кристалізації, то можуть утворитися зростки кристалів або гранули.

Тротил із кристалізатора разом із сульфїтним розчином спускається на воронку. На воронці відсмоктують сульфїтний маточний розчин у спеціальний приймач. Потім тротил промивають декількома порціями води. Температура промивної води повинна бути в межах 60–68 °С. Гарячіша вода може сплавити кристали тротилу в грудки, холодніша вода не розплавить домішки динїтротолуолу, що залишився у вигляді плівки на поверхні кристалів. Кристали тротилу на воронці промивають до отримання прозорої промивної води. Температура твердіння тротилу повинна бути не нижчою ніж 80,3 °С.

Фізичні способи очищення. Сульфїтний метод очищення тротилу має дуже істотні недоліки – значні безповоротні втрати продукту (до 10 %) та утворення значної кількості дуже токсичної відпрацьованої води. Фізичні способи очищення тротилу, засновані на перекристалізації його з розчинника або промиванні кристалів розчинниками, зменшують безповоротні втрати. Виділені з розчинника домішки можуть бути використані як вибухові речовини.

Перекристалізація тротилу зі спирту є одним із найдавніше відомих способів його очищення. Заздалегідь тротил повинен бути промитий до кондиційної кислотності.

Під час кристалізації зі спирту останній беруть у кількості трьох частин на одну частину тротилу, тобто продукт повністю не розчиняється, а здійснюється лише промивання його гарячим спиртом і кристалізація за наявності спирту. Тротил відділяють від маточного розчину на вакуум-фільтрі та промивають чистим спиртом, взятим у кількості 1:1.

3.1.5. Сушіння тротилу

Сушильні агрегати складаються з сушильної ванни та барабана для чешуювання тротилу.

Сушильні ванни являють собою або циліндричні посудини, або прямокутні. На дні цих посудин є змійовик для глухої пари та повітряні барбатели. Сушіння виконують продуванням стислого повітря з тиском 0,35–0,40 атм через шар розплавленого, нагрітого до 100 °С тротилу.

Сушать тротил також продуванням повітря, але під час цього апарати тримають під вакуумом (500 мм рт. ст.) і заповнюють їх тротилом повністю. За місткості апарату 15 м³ тривалість сушіння доходить до 4–6 годин.

Висушений тротил із ванни стікає в корито, що обігривається, під барабаном для чешуювання.

Чешуйований тротил зсипають або в дерев'яні ящики або в джутові мішки.

Найбільш важливою характеристикою якості тротилу є температура твердіння. Висока температура твердіння свідчить про чистоту продукту, а отже, його стійкість. Іншим чинником, що також впливає на хімічну стійкість як самого тротилу, так і оболонки снаряда, є вміст кислоти.

3.1.6. Безперервне виробництво тротилу

Перше безперервне виробництво тротилу в Північній Америці запущено в 1962 році канадською індустріальною компанією разом зі шведською інженерною фірмою «Хематур» (канадський метод). Потужність заводу 4 560 т/рік. Завод працює за протитечійною схемою, запропонованою Самуельсеном. Нітрація толуолу до тротилу здійснюється в сім стадій, кожна з яких складається з нітратора та сепаратора. В перших двох стадіях відбувається протитечійна нітрація толуолу до мононітротолуолу, в подальших п'яти – ди- і тринітрування.

Процес здійснюється в нітраторі, поєднаному з сепаратором, за конструкцією близькою до нітратора, що

використовується під час Хематур-методу. Нітратор має U-подібну форму, в одному коліні поміщена нагнітальна турбіна, що проштовхує рідину вниз по своєму коліну та піднімає її на 20–25 см у сусідньому, причому обидва коліна сполучені нижніми та верхніми перетіканнями.

Емульсія з коліна з високим рівнем переходить у сепаратор, звідки нітропродукт надходить у наступний, а кислота в попередній нітратор. У процесі здійснюється рециркуляція кислоти між сепаратором і нітратором однієї фази, це знижує кількість нітропродукту, що розміщений у системі. Нітрування проводять олеумом, 96 і 60%-ю азотною кислотою. Відпрацьовану кислоту після денітрації звільняють від оксидів азоту продуванням повітря, що запобігає комплексоутворення толуолу з нітрозилсірчаною кислотою на першій стадії нітрування та дозволяє тим самим застосувати протитечійну нітрацію толуолу до мононітротолуолу, де використовується друга відпрацьована кислота. Оптимальні умови нітрації наведені в таблиці 3.1 (патент США).

Таблиця 3.1 – Технологічний режим процесу отримання тротилу

№ нітратора	1	2	3	4	5	6	7
Температура, °С	40	50	70	80	87	92	100
Склад нітрувальної суміші, % мас.							
H_2SO_4	68,9	71,6	81,4	87,1	87,2	87,5	88,0
HNO_3	0,5	3,0	4,0	6,0	10,9	14,2	16,0
HNO_2	0,3	4,0	5,6	5,9	1,9	0,3	
H_2O	30,3	25,0	9,0	1,0			

Витрата сировини на 1 000 кг очищеного тротилу становить: толуолу 450 кг; азотної кислоти 1 250 кг (із них 660–700 кг у вигляді 60%-ї HNO_3 дозується в другий, третій і четвертий апарати і 500–570 кг у вигляді 96–99%-ї HNO_3 – в останні три апарати); сірчаної кислоти 1 600 кг (дозується у

вигляді 25–40%-го олеуму лише в останній апарат). Вихід тротилу 87 % від теоретичного.

Температура в апаратах підтримується постійною автоматично. Під час неконтрольного підйому температури вміст нітраторів і сепараторів автоматично скидається в аварійний чан.

Технологічна схема подана на рисунку 3.1.

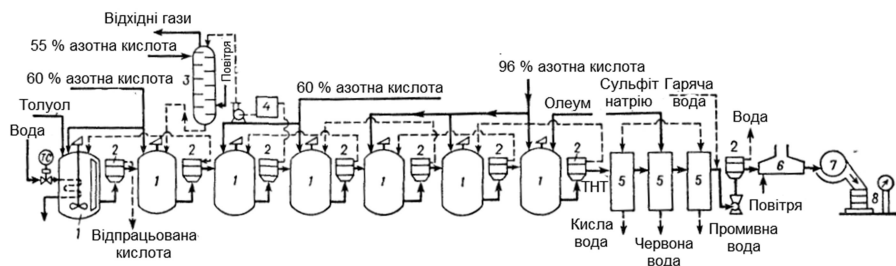


Рисунок 3.1 – Схема процесу отримання тротилу канадським методом:

- 1 – нітратори; 2 – сепаратори; 3 – змішувач; 4 – ємність; 5 – промивні колони; 6 – сушильна ванна; 7 – барабан для чешуювання тротилу; 8 – ваги

3.2. Пентаеритриттетранітрат (ТЕН): хімізм отримання, сфери застосування, властивості та технологія виробництва

Пентаеритриттетранітрат (ТЕН) уперше був отриманий естерифікацією пентаеритриту в 1894 році в Німеччині, проте його промисловий випуск почався лише в 1920-ті роки ХХ ст., після того, як були розроблені рентабельні промислові способи виробництва формальдегіду та ацетальдегіду, що є основною сировиною для отримання пентаеритриту. Необхідність виробництва ТЕНу диктувалася появою нових засобів ініціації (детонувальних шнурів і капсулів-детонаторів), застосування ТЕНу в яких ефективніше порівняно з іншими вибуховими

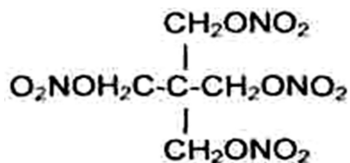
речовинами та їх сумішами. З ефірів азотної кислоти ТЕН – найбільш стійка та найменш чутлива до механічних дій вибухова речовина.

У СРСР розроблення промислової технології виробництва ТЕНу проводилося з 1929 р. до 1940 р. через сульфопентаеритрит. Цей спосіб вважався найбільш перспективним для промислового використання, оскільки дозволяв використовувати пентаеритрит низької якості та не вимагав високолегованої сталі для устаткування. Періодична технологія була впроваджена на Чапаєвському хімічному заводі в 1940 році. Одночасно розроблялися способи отримання ТЕНу прямою нітрацією пентаеритриту концентрованою азотною кислотою та сірчано-азотними сумішами. Основною перевагою цього способу була можливість застосування апаратури зі звичайної сталі. Проте за цим способом необхідно було використовувати пентаеритрит лише високої якості.

Нітрація пентаеритриту концентрованою азотною кислотою є безпечнішою та дозволяє отримувати ТЕН високої якості з пентаеритриту. В 1957 році на Чапаєвському хімічному заводі була впроваджена технологія виробництва ТЕНу за періодичним способом етерифікацією пентаеритриту концентрованою азотною кислотою з подальшою перекристалізацією отриманого ТЕНу з ацетону.

3.2.1. Хімізм отримання та сфери застосування ТЕНу

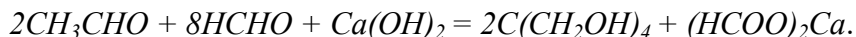
Пентаеритриттетранітрат (ТЕН) є азотнокислим ефіром багатоатомного спирту пентаеритриту. Його формула:



ТЕН є однією з потужних бризантних вибухових речовин, для виробництва якого є практично необмежена сировинна база, оскільки первинними матеріалами для його

отримання є синтетичні продукти. Розвиток органічного синтезу дозволив здешевити виробництво початкових продуктів для приготування пентаеритриту – формальдегіду та ацетальдегіду, що і стало стимулом для виникнення виробництва ТЕНу. Формальдегід нині виробляється у великих кількостях із синтетичного метанолу. Ацетальдегід виробляється з ацетилену шляхом каталітичної гідратації його за наявності ртутних солей.

Все ж нині вартість ТЕНу ще висока, і тому в мирній промисловості він застосовується в основному в капсулах-детонаторах і використовується для приготування детонувального шнура. Сам пентаеритрит $C(CH_2OH)_4$ утворюється в процесі конденсації ацетальдегіду та формальдегіду за наявності гідроксиду кальцію за реакцією:

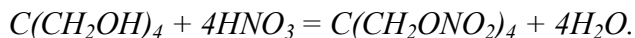


Пентаеритрит є білою кристалічною речовиною з температурою плавлення $260^\circ C$, що не має запаху та солодкуватий на смак.

Якість пентаеритриту впливає на вихід ТЕНу. З пентаеритриту з температурою плавлення $210^\circ C$ вихід кристалізованого ТЕНу становить близько 80 %, а з температурою плавлення $238^\circ C$ – близько 92 %.

Пентаеритрит, що використовується для отримання ТЕНу, повинен мати температуру плавлення не нижче ніж $240^\circ C$ і під час практичної етерифікації давати вихід ТЕНу не менше ніж 90 % від теоретичного.

Дією азотної кислоти пентаеритрит легко може бути перетворений на ТЕН за реакцією



Водночас концентрація азотної кислоти не повинна бути нижчою ніж 86 %. Модуль ванни розраховується так, щоб відпрацьована кислота містила азотної кислоти не менше ніж 80–82 %. Зменшення модуля ванни та концентрації початкової

азотної кислоти призводить до інтенсивних окислювальних процесів.

Температура етерифікації не повинна бути вищою ніж 20 °С, а вміст оксидів азоту в азотній кислоті не більше ніж 2 %.

Процес етерифікації пентаеритриту екзотермічний, проходить із великою швидкістю, вимагає дуже енергійного перемішування, гарного охолодження та повільного додавання спирту до кислоти.

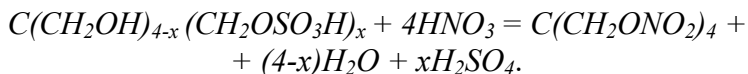
Якщо ТЕН отримують через сірчаноокислий ефір із подальшим додаванням азотної кислоти, то процес здійснюють за 55–60 °С.

Під час дії сірчаної кислоти на пентаеритрит утворюється складний ефір пентаеритритсульфат за реакцією



де x – кількість молей, що дорівнює двом або трьом, тобто під час дії сірчаної кислоти утворюється пентаеритритдисульфат або пентаеритриттрисульфат.

Перетворення цього продукту на ефір азотної кислоти проводиться концентрованою азотною кислотою або меланжем за рівнянням



Переетерифікація пентаеритритди- або пентаеритриттрисульфату відбувається важче, ніж етерифікація пентаеритриту; якщо етерифікація останнього азотною кислотою проходить із досить великою швидкістю навіть за 0 °С, то переетерифікація першого починається за 35–40 °С, а з достатньою швидкістю проходить лише за 55–60 °С.

Проміжним продуктом переетерифікації пентаеритритди- або пентаеритриттрисульфату є пентаеритритдинітратдисульфат, який не повністю перетворюється на ТЕН, а частково в ньому залишається.

Змішані ефіри нестійкі та є причиною низької стійкості нестабілізованого ТЕНу. Для отримання стійкого ТЕНу, вільного від змішаних ефірів, етерифікацію пентаеритритдисульфату азотною кислотою проводять за підвищеної температури близько 55–60 °С. Проте для повного видалення нестійких домішок ТЕН необхідно піддавати спеціальній стабілізації – кип'ятінню з розчином соди (содове варіння) та перекристалізації.

Промитий водою ТЕН обробляють упродовж години киплячим розчином соди, потім, після фільтрування, розчиняють в ацетоні. В отриманий розчин додають вуглекислий амоній для нейтралізації мінеральних і, ймовірно, органічних кислот, що залишилися в ТЕНі. Розчин фільтрують від надлишку $(NH_4)_2CO_3$, а також від інших механічних домішок, і, для виділення кристалів ТЕНу, охолоджують або виливають струменем у дво-, трикратну кількість води.

3.2.2. Властивості ТЕНу

ТЕН є білою кристалічною речовиною з температурою плавлення 141–142 °С і густиною 1,77 г/см³. ТЕН погано пресується; пресуванням можна досягти густини 1,70 г/см³. Теплоємність ТЕНу становить 0,4 кал/(г · °С).

ТЕН не гігроскопічний, розчинність його у воді за 19 °С дорівнює 0,01 %, а за 100 °С – 0,035 %.

ТЕН речовина нейтральна і на метали не діє. Під час тривалої взаємодії з лугами та кислотами він розкладається.

ТЕН досить стійкий і перевершує за стійкістю більшість нітратів багатоатомних спиртів. Розкладання ТЕНу з виділенням оксидів азоту за температури 140–145 °С досягає значної швидкості вже через півгодини від початку досліду. За 175 °С продукт інтенсивно виділяє бурі пари оксидів азоту, а за 215 °С відбувається спалах.

Запалюється ТЕН важко, запалений (у невеликих кількостях) згорає спокійно.

ТЕН має високу чутливість до удару: під час падіння вантажу в 2 кг із висоти 17 см він детонує майже безвідмовно, але в окремих випадках детонація відбувається вже за висоти 15 см і навіть за 10 см.

Основні вибухові властивості ТЕНу:

- теплота вибухового розкладання – 1 385 ккал/кг;
- об'єм газоподібних продуктів вибуху – 790 л/кг;
- швидкість детонації – 8 300 м/с;
- розширення у бомбі Трауцля – 500 мл;
- гранична маса детонатора:
 - * гримуча ртуть – 0,17 г;
 - * азид свинцю – 0,03 г.

Застосовується він як вторинний заряд у капсулях-детонаторах, для виробництва детонувального шнура та для виготовлення детонаторів артилерійських підривачів.

Гарними флегматизаторами чутливості ТЕНу є вазелін, парафін і церезин, але вони істотно знижують його потужність.

3.2.3. Технологія виробництва ТЕНу

Особливістю процесу виробництва ТЕНу є те, що початковий продукт пентаеритрит є твердою речовиною з високою температурою плавлення. Дозування твердого початкового компонента значно важче, ніж дозування рідин.

Промислове виробництво ТЕНу може бути здійснене двома способами: двостадійним – із попереднім отриманням сульфату пентаеритриту та подальшим перетворенням його в нітрат, і одностадійним – безпосереднім отриманням нітрату пентаеритриту.

І в одному, і в іншому випадках процес здійснюють шляхом додавання у відповідний апарат, наповнений сірчаною або азотною кислотою, пентаеритриту. Під час цього пентаеритрит розчиняється у зазначених кислотах. Гарне перемішування та наявність досить дрібного (що не злипнувся в грудочки) пентаеритриту є необхідною умовою проходження технологічного процесу етерифікації.

3.2.3.1. Двостадійний спосіб виробництва ТЕНу

Цей спосіб був запропонований раніше одностадійного способу. Він складався з двох стадій: перша – отримання сірчаноокислого ефіру пентаеритриту і друга – отримання азотноокислого ефіру пентаеритриту. Як першу, так і другу стадії можна вести за підвищеної температури (50–60 °С), не побоюючись окислення навіть у другій стадії, оскільки під час отримання нітрату гідроксильні групи захищені, і, крім того, оксиди азоту, що викликають цей процес, зв'язуються сірчаною кислотою. Підвищена температура, необхідна для заміни сульфогрупи нітрогрупою, дозволяє застосовувати для охолодження річкову воду.

Етерифікацію сірчано-азотною сумішшю можна проводити в апаратурі зі звичайної сталі. Одностадійний спосіб отримання ТЕНу вимагає наявності холодильної установки та апаратури з легованої сталі.

Передбачалося, що двостадійний спосіб виробництва ТЕНу значно легше здійснити в апаратурі безперервної дії, ніж одностадійний, оскільки в цьому разі в апарат дозуватиметься не пентаеритрит, а розчин його сульфоефіру в сірчаній кислоті.

Отримання ТЕНу за двостадійним способом передбачає, що на першій стадії готується 10–15%-й розчин пентаеритриту в сірчаній кислоті; на другій стадії цей розчин одночасно з азотною кислотою вводять в апарат попереднього змішування, забезпечений мішалкою та охолоджувальною поверхнею, в якому підтримується температура 12 °С. Реакційна маса далі передається в нижню частину другого апарату, що являє собою колону (з сорочкою, в якій циркулює вода з температурою 40–50 °С). Маса в колоні нагрівається до 55–60 °С, піднімається вгору та витікає через верхній штуцер. Швидкість руху рідини в колоні регулюється так, щоб процес переетерифікації встиг повністю закінчитися до моменту виходу з апарату.

Здійснити двостадійний спосіб отримання ТЕНу в апаратурі безперервної дії важко через низьку стійкість продукту. ТЕН, що отримується цим способом, у неочищеному

вигляді має надзвичайно низьку стійкість. Будь-яке затримання такого ТЕНу в апараті, наприклад, налипання на внутрішній стороні кришки або стінки, а також на змійовиках, призводить до саморозкладання продукту, яке може закінчитися вибухом. Щоб уникнути цього, потрібне ретельне промивання апаратури.

ТЕН, отриманий із сульфату пентаеритриту, потребує спеціальної стабілізації. Нестабілізований ТЕН має схильність до розкладання навіть за звичайної температури.

3.2.3.1. Одностадійний спосіб виробництва ТЕНу

Технологічний процес розбивається на низку операцій:

- 1) сушіння, подрібнення та просіювання пентаеритриту;
- 2) отримання ТЕНу;
- 3) промивання ТЕНу;
- 4) кристалізація ТЕНу;
- 5) сушіння ТЕНу;
- 6) просіювання ТЕНу та його пакування.

Пентаеритрит, що йде на виробництво ТЕНу, заздалегідь подрібнюють, сушать і просіюють. Сушіння пентаеритриту зазвичай відбувається в барабанній сушарці за температури не вище ніж 100 °С.

Отримання ТЕНу проводять за схемою, що зображена на рисунку 3.2.

У нітратор 1 із мірника 2 вливають 300 кг азотної кислоти (93–95 %) і поступово за працюючої мішалки засипають 60 кг пентаеритриту з такою швидкістю, щоб температура не піднімалася вище ніж 20 °С. Після введення всього пентаеритриту витримують 30 хв. У процесі етерифікації відбувається утворення ТЕНу, який випадає з відпрацьованої кислоти (густина 1,43) у вигляді кристалів.

Реакційна маса з нітратора спускається на вакуум-воронку 4, де ТЕН віджимається від відпрацьованої кислоти, яка збирається у вакуум-збірник 6. Потім кислий ТЕН переносять для попереднього промивання в розріджувач 7, заповнений водою.

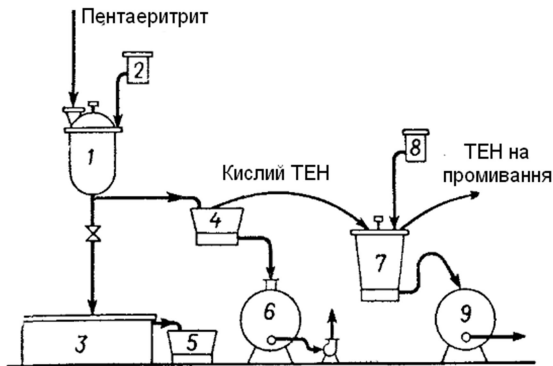


Рисунок 3.2 – Схема отримання ТЕНу одностадійним способом:
 1 – нітратом; 2 – мірник азотної кислоти; 3 – аварійний чан; 4 і 5 – вакуум-воронки; 6 – вакуум-збірник відпрацьованої кислоти;
 7 – розріджувач; 8 – бак для води; 9 – вакуум-збірник промивної води

Розріджувач є баком, забезпеченим мішалкою та фальшивим дном із пористої кераміки. Мішалка потрібна для запобігання місцевих перегрівів у момент занурення кислого ТЕНу у воду. На 1 частину ТЕНу в розріджувач заздалегідь заливають 6,5 частин води.

Кислий ТЕН перемішують із водою 15 хв, потім мішалку зупиняють, і за допомогою вакууму кислоту воду віджимають через фальшиве дно розріджувача. Потім тут само в розріджувачі ТЕН ще три рази промивають півторакратною кількістю води. Після такого промивання кислотність ТЕНу становить близько 1 %.

Потім ТЕН направляють на остаточне промивання, яке відбувається так.

У промивальний чан завантажують 1%-й розчин соди (у 8–10-кратній кількості щодо ТЕНу), нагрівають до 90 °С і потім поступово вносять ТЕН, під час цього відбувається спінювання маси за рахунок вуглекислоти, що виділяється. Після завантаження масу перемішують упродовж години за

температури 85–90 °С. Під час цього промивання середовище повинне залишатися лужним. У процесі промивання грудочки кристалів ТЕНу помітно розсипаються й кислота, що розміщена між ними, нейтралізується содою.

Після содового варіння ТЕН віджимають від води на вакуум-воронці. Отриманий сирий ТЕН має кислотність близько 0,5–0,8 %. Досягти кислотності меншої ніж 0,3 % багатократним промиванням ТЕНу не вдається, ймовірно внаслідок наявності всередині кристалів кислоти. Для видалення цієї кислоти ТЕН піддають перекристалізації з ацетону. З цією метою ТЕН розчиняють в ацетоні, для нейтралізації кислоти додають вуглекислий амоній і деякий час кип'ятять розчин. Далі ТЕН осаджують із розчину або охолодженням, або розбавленням розчину водою.

Оскільки ТЕН, що надходить на стабілізацію, містить 15–18 % води, яка знижує його розчинність, то для розчинення на 1 його частину доводиться брати надлишок ацетону (2,2–2,5 мас. ч.). В отриманий розчин присипають подрібнений вуглекислий амоній із розрахунку 100 % надлишку проти необхідного для нейтралізації кислотності ТЕНу. Розчинення ТЕНу та його стабілізацію виконують за 58 °С упродовж години. Після закінчення цього часу розчин передавлюється через фільтр у кристалізатор, заздалегідь нагрітий до 50 °С.

У холодний апарат спускати гарячий ацетоновий розчин ТЕНу не можна, щоб уникнути появи кристалів продукту на стінках і в трубах. Тому розчин повільно охолоджують водою, що подається за сорочку. Якщо охолодження буде швидким, то утворюється кірка, яку розчиняють нагріванням апарату до 58 °С.

Після закінчення кристалізації ТЕН віджимають від ацетону на вакуум-воронці. Після цього ТЕН містить 15–20 % маточного ацетону, який видаляють промиванням спиртом.

Ацетон використовують три рази, додаючи кожного разу в маточний ацетон свіжий. Відпрацьований ацетон використовують для ректифікації.

Віджятий ТЕН, що містить 15–20 % спирту, надходить у камерні сушарки, де його сушать за 40 °С упродовж 12 годин. Висушений ТЕН просіюють і пакують у міткалеві мішки.

Цей спосіб виробництва ТЕНу використовувався під час Другої світової війни в Німеччині, де його виконували в апаратурі безперервної дії.

У Німеччині були дві схеми виробництва ТЕНу, в яких по-різному виконувалися віджимання та стабілізація відпрацьованої кислоти.

1. *Безперервний спосіб* отримання ТЕНу з безперервним віджиманням відпрацьованої кислоти показаний на рисунку 3.3.

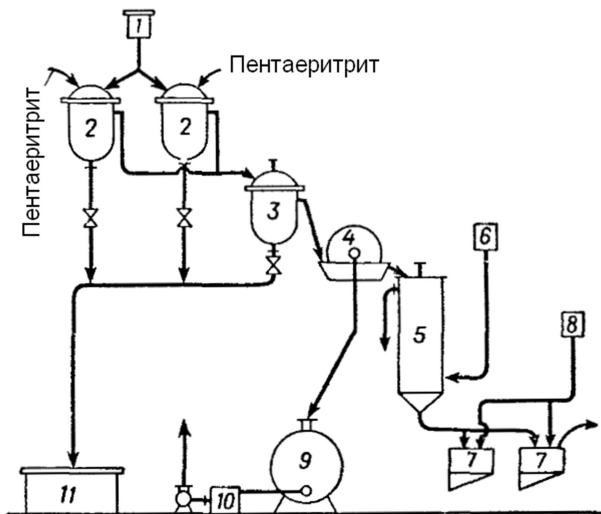


Рисунок 3.3 – Схема отримання ТЕНу з безперервним віджиманням відпрацьованої кислоти: 1 – напірний бак азотної кислоти; 2 – основні нітратори; 3 – буферний нітратом; 4 – вакуум-фільтр; 5 – промивна колона; 6 і 8 – напірні баки для води; 7 – вакуум-воронка; 9 – відстійник відпрацьованої кислоти; 10 – збірник; 11 – аварійний бак

У нітратори 2 (ємністю 50 л кожен) під час перемішування безперервно через дозатори подаються

пентаеритрит й азотна кислота (97–98 % HNO_3) у співвідношенні 1:5 і за температури 10–25 °С. Із нітраторів 2 реакційна маса безперервно надходить у U-подібний буферний нітратор 3 (ємність 40 л), в якому маса охолоджується до 10–15 °С.

Із буферного нітратора реакційна суміш безперервно надходить на вакуум-фільтр 4 (що обертається зі швидкістю 0,75 об/хв і має фільтрувальну поверхню 0,5 м²). На фільтрі ТЕН віджимається до 12–15 % кислотності та безперервно надходить у промивну колону 5, де промивається холодною водою. Розвантаження промивної колони відбувається періодично на вакуум-воронку 7. Тут ТЕН двічі промивається гарячою та один раз холодною водою, віджимається до 12–15 % вологості. Промитий ТЕН вивантажують вручну в мішки та направляють на кристалізацію.

Промивні води, що містять 8–12 % HNO_3 , спускають через уловлювачі в каналізацію. Відпрацьована кислота надходить в алюмінієві відстійники 9 на 24 години, потім зливається в збірник 10, а з нього передається в сховище відпрацьованої кислоти. Склад відпрацьованої кислоти такий: 80–82 % HNO_3 ; 0,5–0,75 % N_2O_3 і 1,0–1,5 % нітросполук. Після відстоювання відпрацьована кислота містить нітросполук близько 0,75 %.

Нітрозні гази, що виділяються, поглинаються водою в абсорбційній колоні й після концентрування отриманої в колоні кислоти повертаються у виробництво.

Відпрацьована кислота для її стабілізації направляється після відстою в так звану церштор-колону (руйнівна колона), що складається з п'яти послідовно сполучених колон, забезпечених сорочкою для підігрівання парою до 90–100 °С. Пройшовши послідовно всі п'ять колон, кислота звільняється від нітросполук і надходить у холодильник, де охолоджується до 25–30 °С. Основна маса нітросполук розкладається в перших двох колонах. Для посилення розкладання нітросполук у третю колону подається вода, оксиди азоту, що виділяються внаслідок цього, посилюють процес окислення. Відпрацьована кислота

після стабілізації містить 65–70 % HNO_3 і вільна від нітросполук.

Кристалізація ТЕНу (рис. 3.4) проводиться в окремій будівлі, в якій розміщені два апарати для розчинення, ємністю по 600 л і два кристалізатори ємністю по 1 100 л.

Апарати для розчинення та кристалізатори виготовлені з алюмінію та забезпечені мішалками, що виконують 150 об/хв, і зворотними холодильниками.

Ацетон кількістю 360 л зі сховища 1 стислим повітрям (або азотом) подається в автоматичний мірник 2, а з нього через запобіжний горщик у підігрівач 3, де нагрівається до 50 °С; потім він надходить у розчинник 4, куди завантажують 112 кг вологого (100 кг сухого) ТЕНу і 750 г бікарбонату натрію.

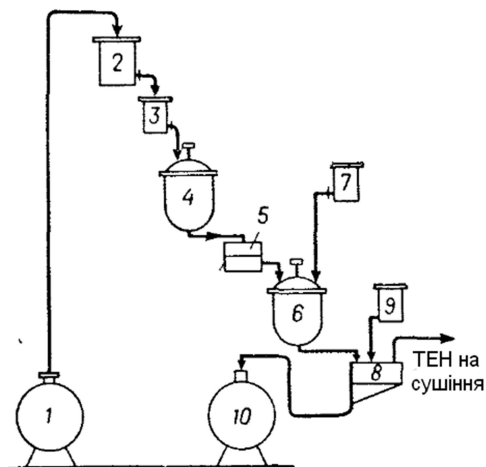


Рисунок 3.4 – Схема переक्रисалізації ТЕНу:

- 1 – сховище ацетону; 2 – мірник-автомат ацетону; 3 – підігрівач;
4 – розчинник; 5 – фільтр; 6 – кристалізатор; 7 і 9 – мірники
води; 8 – вакуум-воронка; 10 – збірник маточного ацетону

Після розчинення ТЕНу (30 хв) розчин спускають через фільтр 5 у кристалізатор 6, де до розчину додають ще 750 г бікарбонату натрію або амонію. Бікарбонат натрію додають у

два прийоми, щоб не створювати такого лужного середовища, яке викликає корозію алюмінієвої апаратури.

До ацетонового розчину в кристалізатор поступово підливають із мірника 7 600 л холодної води зі швидкістю 30 л/хв за працюючої мішалки. Під час такого режиму осадження отримують ТЕН із гарною сипучістю.

Із кристалізатора ацетон, розбавлений до 30 % із ТЕНом, що виділився, спускають на вакуум-воронку (8), ТЕН віджимають і промивають двічі теплою та один раз холодною водою. Віджатиї від води ТЕН (із вологістю 10–15 %) вивантажують у мішки і відправляють або на сушіння, або на флегматизацію.

Флегматизацію проводять штучним воском. У флегматизатор завантажують ТЕН і воду (1:2) і за перемішування подають розплавлений віск. Температуру в флегматизаторі підтримують на 4–5 °С нижче температури плавлення воску. Потім температуру в флегматизаторі піднімають на 2–3 °С вище за температури плавлення воску, і після 15–20 хв перемішування вміст флегматизатора охолоджують і фільтрують.

Флегматизований ТЕН із метою отримання великої однорідної партії (1 000 кг) змішують під водою та після вторинної фільтрації направляють на сушіння.

Готовий ТЕН повинен мати температуру плавлення не нижче ніж 138 °С, містити азоту 17,4 % і нерозчинних в ацетоні речовин не більше ніж 0,3 %.

Розбавлений ацетон надходить на ректифікацію в ректифікаційні колонки Гольцен-Гримма (до концентрації 98 %), після чого його знову використовують на кристалізацію.

Цей спосіб отримання ТЕНу є досить простим, порівняно безпечним, високопродуктивним і забезпечує значний вихід і високу якість готового продукту під час відносно низьких витратних коефіцієнтів.

2. *Безперервний спосіб* із періодичним віджиманням відпрацьованої кислоти (рис. 3.5).

Пентаеритрит через воронку та автоматичні ваги за допомогою шнека дозується в основний нітратор (об'єм $0,5 \text{ м}^3$), куди одночасно зі сховища через дозатор подається 99%-ва азотна кислота. На 1 мас. ч. пентаеритриту дозується 5–6 мас. ч. азотної кислоти. Температуру в нітраторі, що дорівнює $15 \text{ }^\circ\text{C}$, підтримують за допомогою розсолу, охолодженого до $-11 \text{ }^\circ\text{C}$.

Нітромаса з основного нітатора перетікає в буферний нітратор (об'єм $0,17 \text{ м}^3$), а потім у розріджувач (об'ємом $0,17 \text{ м}^3$), куди дозується вода. Кількість води повинна бути такою, щоб концентрація відпрацьованої кислоти знизилася з 80 % до 40 % за HNO_3 . Температуру в буферному нітраторі підтримують $10 \text{ }^\circ\text{C}$, а в розріджувачі – $15 \text{ }^\circ\text{C}$ (охолоджують також розсолем). Під час розбавлення ТЕН викристалізується, й усю масу подають на вакуум-фільтр.

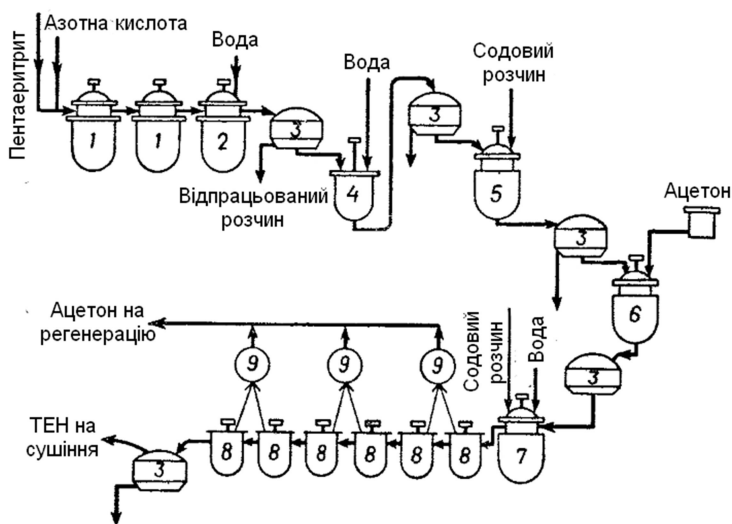


Рисунок 3.5 – Схема отримання ТЕНу з періодичним віджиманням відпрацьованої кислоти: 1 – нітратори; 2 – розріджувач; 3 – фільтри; 4 – промивний апарат; 5 – нейтралізатор; 6 – розчинник; 7 – кристалізатор; 8 – дистильатори; 9 – конденсатори ацетону

Вакуум-фільтр у центрі фільтрувального полотна має отвір, до якого підведена труба, що сполучає його з баком для промивання. Під час завантаження та віджимання отвір закритий втулкою. Після відсмоктування кислоти втулку виймають, і кристали ТЕНу змивають у бак для промивання. З бака для промивання масу передають на фільтр, і після віджимання кислої води ТЕН потужним струменем води змивають у бак для нейтралізації кислого ТЕНу розчином соди. Оброблений содою ТЕН спускають на фільтр, і після віджимання передають на установку безперервного очищення.

У розчиннику 6, куди ТЕН подають одночасно з ацетоном, відбувається повне його розчинення. Розчин профільтровується та перегіає в бак для розбавлення водою. Під час розбавлення розчину ТЕН викристалізовується. Всю масу пропускають через дистилятори 8 для видалення ацетону. Після виходу з останнього дистилятора гарячу масу охолоджують і фільтрують. Під час отримання флегматизованого ТЕНу в третій дистилятор вводять розплавлений монтан-віск (віск із бурого вугілля).

Розміщені нітратори 1 в окремому приміщенні, вали мішалок виведені через стелю. Установка оснащена контрольнo-вимірювальними приладами, все управління нею автоматизоване.

Поряд із приміщенням нітрації розміщується холодильна установка та баки для зберігання кислоти. Тут само розміщена будівля для оброблення сирого ТЕНу содою.

Після промивання ТЕН передають у наступну будівлю для перекристалізації та флегматизації.

Втрати ацетону під час періодичної перекристалізації становлять 0,125 т на одну тону готового ТЕНу, а під час безперервної – 0,055 т.

Відпрацьовану кислоту піддають відстоюванню й потім концентрують під вакуумом до 98–99 %.

3.3. Гексоген: властивості та технології виробництва

Уперше гексоген (циклотриметилентринітрамін) був отриманий у 1897 році, а в 1898 році Генінг запатентував спосіб отримання через динітрат уротропіну. В 1920 році Герц отримав гексоген безпосередньою нітрацією уротропіну азотною кислотою (окислювальний спосіб) і показав, що він є вибуховою речовиною. З того часу гексоген розглядається як потужна бризантна вибухова речовина.

Нині вибухові суміші на основі гексогену широко застосовуються для спорядження боєприпасів у багатьох країнах.

Перші роботи з отримання гексогену в СРСР починаються в 1929–1930 роках у НДІ-6. За основу отримання гексогену був узятий спосіб Герца. Одночасно досліджувався спосіб отримання гексогену через динітрат уротропіну, який дозволяв збільшити вихід продукту, був безпечнішим унаслідок розподілу теплоти, що виділялася в процесі реакції, за стадіями. Проте, незважаючи на переваги, були вимушені відмовитися від промислового використання способу, в зв'язку з багатостадійністю та складнощами технологічного процесу.

До 1932 року для впровадження залишився лише спосіб отримання гексогену прямою нітрацією уротропіну азотною кислотою, який у 1933 році вперше був перевірений на Чапаєвському хімзаводі на дослідній установці в періодичному варіанті. Перевірка процесу на дослідній напівзаводській установці підтвердила правильність вибраних у лабораторних умовах технологічних параметрів нітрації. Проте процес кристалізації з кислоти розбавленням нітромаси не був безпечним. Відпрацьовані кислоти через наявність домішок були нестійкими, що затрудняло їх зберігання та перероблення.

Водночас у НДІ-6 було проведено оцінювання стійкості гексогену, висадженого з нітромаси, і було показано, що такий продукт є досить стійким і може використовуватися для спорядження боєприпасів. Для гексогену, що використовується

в капсулях-детонаторах, на вимогу військових була введена додаткова перекристалізація з ацетону.

У 1936 році там само починається розроблення технології отримання гексогену безперервним способом, який у 1938 році перевіряється на дослідній установці заводу. Технологічні параметри процесу нітрації до теперішнього часу практично залишилися незмінними. Виділення гексогену з нітромаси проводилося методом безперервного розбавлення водою в апараті-кристалізаторі. Гексоген відділявся від відпрацьованої кислоти на вакуумних воронках, а відпрацьована кислота скидалася в каналізацію. Видалення газів з апаратів проводилося за допомогою ежекторів.

Під час вибору варіанта для реалізації в промисловості були розглянуті три способи отримання гексогену:

- нітрація уротропіну з утилізацією відпрацьованої кислоти у вигляді аміачної селітри;

- отримання через динітрат уротропіну з регенерацією формальдегіду;

- нітрація уротропіну концентрованою азотною кислотою.

Останній спосіб був визнаний найбільш прийнятним, оскільки мав найменшу кількість технологічних стадій, дозволяв забезпечити повернення відпрацьованої кислоти після регенерації в технологічний цикл, що набуло особливої важливості в період військового часу, і був рекомендований для проектування.

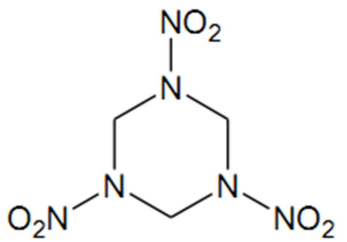
У 1940 році розпочали проектування виробництва гексогену. Одночасно починаються роботи з будівництва цеху, а в квітні 1942 року почався випуск гексогену.

3.3.1. Властивості гексогену

Гексоген являє собою білі кристали без запаху та смаку, він є сильною отрутою, тому під час роботи з ним необхідно суворо дотримуватися правил техніки безпеки.

Густина гексогену – $1,816 \text{ г/см}^3$, гравіметрична густина $0,8\text{--}0,9 \text{ кг/л}$. Пресуванням під тиском $2\ 000 \text{ кг/см}^2$ досягається густина $1,73 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення $204,5\text{--}205 \text{ }^\circ\text{C}$.

Технічний продукт, отриманий прямим нітролізом уротропіну азотною кислотою, плавиться за $202 \text{ }^\circ\text{C}$, що відповідає вмісту домішок 1% . Теплоємність гексогену $0,30 \text{ кал/(г} \cdot \text{ }^\circ\text{C)}$, теплота кристалізації $21,3 \text{ ккал/моль}$, його структурна формула:



Гексоген не гігроскопічний, погано розчиняється у воді, ефірі, спирті, хлороформі та слабкій азотній кислоті. Добре розчиняється в ацетоні та концентрованій азотній кислоті.

До дії сонячного світла гексоген стійкий.

Гексоген – речовина нейтральна, з розбавленими кислотами не реагує.

У концентрованій азотній кислоті на холоді гексоген розчиняється без розкладання й може бути осаджений із неї простим розбавленням кислоти водою.

Гексоген, приготовлений оцтовоангідридним способом, містить як домішку октоген.

Гексоген має високу стійкість, він може місяцями зберігатися за $50 \text{ }^\circ\text{C}$ без розкладання та витримує пробу Абеля за $60 \text{ }^\circ\text{C}$ понад 60 годин. Стійкість хімічно чистого гексогену значно перевищує стійкість тетрилу, але стійкість технічного продукту нерідко нижче.

Гексоген починає розкладатися з помітною швидкістю за температури $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Температура його спалаху становить $230 \text{ }^\circ\text{C}$.

На відкритому повітрі гексоген згорає яскравим білим полум'ям без залишку, під час швидкого нагрівання розкладається з вибухом.

За чутливістю до удару гексоген займає середнє положення між тетрилєм і ТЕНом.

Теплота вибухового розкладання гексогену – 1 320 ккал/кг, об'єм газоподібних продуктів вибуху – 910 л/кг, швидкість детонації (за густини 1,7 г/см³) – 8 400 м/с, розширення в бомбі Трауцля – 470 мл.

3.3.2. Технології виробництва гексогену

3.3.2.1. Отримання гексогену окислювальним методом

Технологічний процес отримання гексогену окислювальним методом (англійський варіант) складається з трьох стадій: нітрації, промивання та сушіння, що проводяться в окремих будівлях.

Нітрація. На цій стадії виконують нітроліз уротропіну шляхом безперервного дозування кристалічного уротропіну та концентрованої азотної кислоти в охолоджену реакційну. Отриманий розчин містить гексоген і різні небажані побічні продукти, а також значну кількість невикористаної азотної кислоти.

Цей розчин перетікає в посудину, в якій відбувається розбавлення його водою для викристалізування гексогену. Підтримуючи високу температуру нітромаси, дають можливість відбутися розпаду розчинених у ній побічних продуктів. Залишкову слабку кислоту відділяють від твердого гексогену шляхом безперервного фільтрування та змішують перед відправленням на концентрацію зі слабкою кислотою, отриманою з абсорбційних колон.

Зазначені процеси проводять у паралельно розміщених двох або трьох нітраторах і двох розчинниках.

Нітратор є прямокутною посудиною з нержавіючої сталі, розділеною перегородками на три відділення, забезпечені мішалками. В першому відділенні встановлено три концентрично розміщених змійовики (поверхня охолодження 1,8 м²). У другому та третьому відділеннях встановлено по

одному змійовику. В першій і другій секціях температура нітромаси повинна бути не вищою ніж 25 °С. У третій секції нітратора в змійовику циркулює гаряча вода й температура нітромаси підтримується на рівні 38 °С, що сприяє збільшенню виходу гексогену.

Від кришки нітратора відведені дві труби для газів, причому в першій є циліндричне оглядове віконце із боросилікатного скла, через яке спостерігають за кольором газів, що відходять. Поява значної кількості оксидів азоту сигналізує про необхідність негайного спуску вмісту нітратора в аварійний чан. У кришці над першим і другим відділеннями є отвори, через які відбувається подавання уротропіну. В першому відділенні встановлений живильний апарат для подавання азотної кислоти. Спусковий отвір розміщений на стінці третього відділення.

У дні нітратора вмонтований спусковий клапан, через який вміст нітратора стікає в бак із водним розчином сечовини. Під час зливання нітромаси в цей розчин виділяється значно менше газів, ніж під час зливання в чисту воду.

Нітромаса з нітратора надходить у стояк, що живить розчинник, який розміщений дещо нижче.

Розчинники за своєю формою схожі з нітраторами, але значно більші за розмірами. Робоча глибина становить 0,7 м. У кожному розчиннику є чотири камери для розмішування, забезпечені охолоджувальними змійовиками.

Мішалки мають плоскі лопаті й працюють за 195 об/хв.

Нітромаса виходить із розчинників через закритий жолоб і надходить в охолоджувач, що складається з трьох камер (основної та двох додаткових). Холодна маса, що перетікає з цих камер, надходить на фільтри-класифікатори.

На початку нітрації розчинник наповнюють 55 %-ю азотною кислотою, остання нагрівається приблизно до 100 °С парою, що циркулює в змійовиках. Подання пари поступово зменшують за мірою надходження нітромаси з нітратора та вмикають подавання води. Воду подають у такій кількості, щоб

концентрація кислоти, що виходить, була 55 %. У розчиннику підтримують температуру 75 °С.

Нітромаса надходить у першу камеру, в яку через кришку по трубі подається вода для розбавлення. Для цієї мети використовують промивну воду. Кількість води, що подається, регулюється через ротаметр.

Маса сирого гексогену та слабка азотна кислота надходить із охолоджувача по закритому жолобу на перший фільтр, де відпрацьована кислота відділяється від гексогену. Потім гексоген потрапляє в другий фільтр, в якому промивається водою для видалення кислоти, що залишилася. Кисла вода засмоктується у відстійник і надалі її використовують для розбавлення нітромаси.

Сирий гексоген, що виходить із другого фільтра, потрапляє у вагонетку (з нержавіючої сталі), в якій його переводять у промивне відділення.

Промивання. Сирий гексоген містить частину великозернистих часток, які необхідно подрібнювати, оскільки в них (у проміжках між кристалами) міститься азотна кислота (0,1–0,2 %). Крім того, азотна кислота розміщується і в змивній рідині, що залишається на сирому гексогені. Призначенням технологічних процесів, що проводяться на цій стадії, є подрібнення великих зерен гексогену та видалення (шляхом промивання) азотної кислоти.

Вагонетку з сирим гексогеном, що потрапила в будівлю промивання, підкочують під пароструминний прилад, до всмоктуючого кінця якого прикріплений армований шланг. Воду додають до маси гексогену за допомогою водяного рукава; вся маса всмоктується паровим ежектором за мірою змочування гексогену.

Суспензія ежектується парою та надходить в один із двох змішувачів із нержавіючої сталі з закругленим днищем діаметром 1,2 м і заввишки 2,1 м. Із цих приймачів маса води та гексогену в співвідношенні приблизно 3:1 подається самопливно на вальці, де руйнуються гранули. Одночасно з масою гексогену на вальці подається вода для запобігання нагріванню в разі

порушення подавання. Подрібнена маса піднімається над вальцями через трубу діаметром 25 мм із нержавіючої сталі приблизно на висоту 460 мм і може бути спрямована в будь-який чан за допомогою гумового шланга.

У чан завантажують близько 2 000 кг гексогену. Після надходження суспензії гексогену з водою в чан мішалку зупиняють, дають суспензії відстоятися впродовж 45 хв, потім через клапан для декантування зливають кислу воду в дерев'яну пастку. Тричі промивають масу холодною водою й після подавання води для четвертого промивання нагрівають масу гострою парою до 90–100 °С і витримують за цієї температури впродовж 12 годин.

Після декантації вологий гексоген спускають із чана та направляють для подальшого перероблення.

Сушіння. Сушать гексоген у вакуум-сушильних шафах за 60 °С.

Гексоген, призначений для приготування сумішей із тротилом, не сушать: видалення вологи відбувається під час змішування його з розплавленим тротилом.

3.3.2.2. Німецький варіант (метод «SH»)

Розроблений у 1937 році Шнурре.

На відміну від англійського варіанта процес проводять в апаратах періодичної дії, використовуючи для нітролізу уротропіну меншу кількість азотної кислоти, але більш високої концентрації (99 % HNO_3).

Схема технологічного процесу отримання гексогену подана на рисунку 3.6.

У періодичний нітратор 2 завантажують азотну кислоту, охолоджену до 0 °С, і до неї повільно присипають заздалегідь висушений уротропін, підтримуючи температуру не вище ніж 20 °С. Щоб уникнути розпилювання, уротропін рекомендується подавати у вигляді спресованих кульок.

Після закінчення нітрації вміст нітратора спускають у буферний апарат 3, з якого нітротмаса послідовно проходить

апаратами 4, 5, 6, 7 і 8, де уротропін повністю донітровується. В буферних апаратах із третього до восьмого підтримується температура 15–20 °С.

Далі нітромаса з буферного апарата 8 йде для стабілізації в два окисники (основний 9 і буферний 10), куди одночасно подається вода для розбавлення. В окисниках підтримується температура близько 70–80 °С.

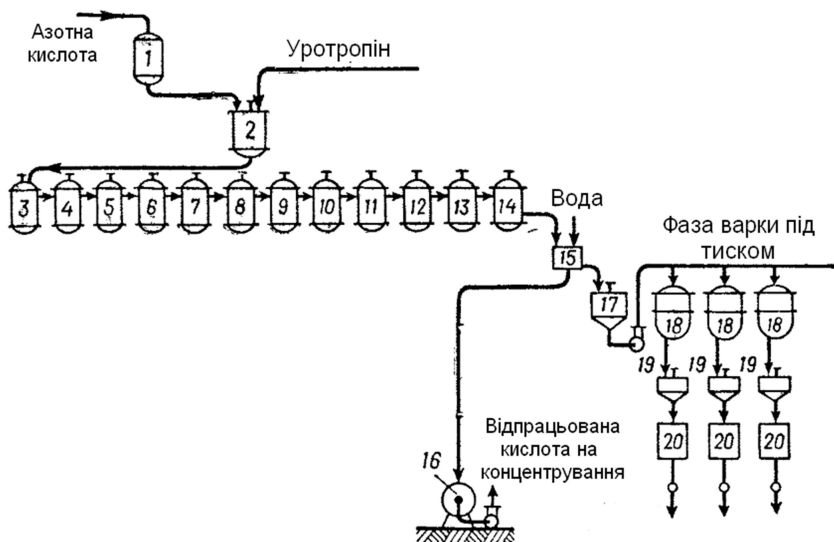


Рисунок 3.6 – Схема отримання гексогену за методом «SH»: 1 – бак для охолодження азотної кислоти; 2 – фортритатор; 3–8 – буферні апарати для донітрування; 9 і 10 – апарати для окислення; 11–14 – апарати для охолодження; 15 – центрифуга; 16 – приймач; 17 – перемішувач; 18 – автоклави; 19 – апарат для флегматизації; 20 – фільтр-воронки

Потім суспензія гексогену у відпрацьованій кислоті перетікає в охолоджувач 11 і послідовно проходить ще через три охолоджувачі 12, 13, 14. У перших трьох охолоджувачах відбувається природне охолодження, в четвертому нітромаса охолоджується водою до 20 °С.

З охолоджувача 14 нітромасу спускають на барабанний фільтр (або центрифугу) 15, відпрацьовану кислоту спускають у приймач 16, а гексоген промивають два-три рази холодною водою, потім змивають водою в перемішувач 17.

У перемішувачі гексоген розмішують із водою та суспензію відцентровим насосом качають в автоклави 18 (тиск в автоклавах 2,5–3 атм), розміщені в іншій будівлі, де нагрівають до 130–140 °С і за цієї температури витримують 4–5 годин.

Після закінчення варіння в автоклаві масу охолоджують до 100 °С і спускають в апарати для флегматизації 19, де розміщений розплавлений штучний віск, підфарбований «суданом». Віск беруть із розрахунку вмісту його в гексогені 5 %. Після зливу суспензії гексогену до воску масу різко охолоджують до 20 °С впродовж 30 хв і спускають на фільтр-воронки 20, де гексоген віджимають упродовж двох годин до 10 % вологості. Віджатиий від вологи гексоген вивантажують у шовкові мішки.

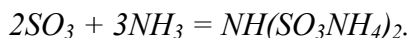
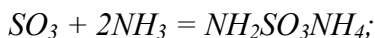
У Німеччині під час Другої світової війни гексоген отримували й іншими методами: К, октовоангідридним («КА»), через «білу сіль» («W»), конденсацією формальдегіду з амонійною селітрою за наявності BF_3 («Е»).

3.3.2.3. Отримання гексогену методом «W»

Під час Другої світової війни в Німеччині працювала дослідна установка, на якій робили гексоген дуже оригінальним методом «W» (через сульфамінову кислоту).

Принципова схема установки показана на рисунку 3.7.

У конденсаторі 1 відбувається взаємодія аміаку з сірчаним ангідридом у співвідношенні 1:3, під час цього утворюються іміносульфонат та імінодисульфонат амонію:



Отриману сіль розчиняють у триразовій кількості води та спускають у чан 2, потім додають оксид кальцію кількістю 110 % від теоретично необхідного.

Розчин нагрівають гострою парою для видалення аміаку та фільтрують на воронці 3 від надлишку гідроксиду кальцію.

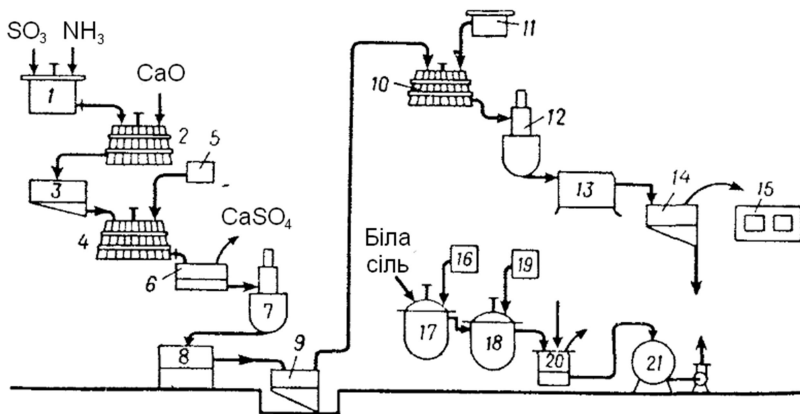
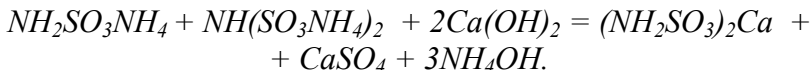


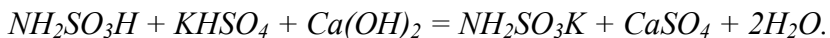
Рисунок 3.7 – Схема отримання гексогену через сульфамінову кислоту: 1 і 10 – конденсатори; 2 і 4 – чани для розкладання; 3, 6, 9, 14 і 20 – фільтри-воронки; 7 і 12 – випарні колони; 8 і 13 – кристалізатори; 5, 11, 16 і 19 – мірники; 15 – сушарка; 17 – нітратор; 18 – розчинник; 21 – приймач

Фільтрат поміщають у чан 4, де підкислюють сірчаною кислотою, що подається з мірника 5. Під час цих операцій відбуваються такі реакції:



Під час підкислення іміносульфонат кальцію гідролізується з утворенням сульфамінової кислоти.

Для отримання калієвої солі сульфамінової кислоти в чан 4 після підкислення та перемішування додають оксид кальцію та бісульфат калію:



Потім розчин калієвої солі сульфамінової кислоти фільтрують на воронці 6 від $CaSO_4$. Фільтрат передають у вакуумну випарну колонку 7, де він упарюється й далі надходить до кристалізатора 8 і на воронку 9. Віджаті кристали калієвої солі сульфамінової кислоти передають у конденсатор 10, куди з мірника 11 підливають формалін. Реакція конденсації відбувається за 30 °С, рН розчину підтримується таким, що дорівнює 5. Потім розчин упарюють у вакуум-випарному апараті 12, охолоджують у кристалізаторі 13 і кристали фільтрують на воронці 14. Отриманий калію циклотриметиленіміносульфонат («білу сіль») сушать у сушарці 15.

Нітрацію «білої солі» ведуть нітросумішшю складу: 80–81 % HNO_3 ; 4–5 % H_2SO_4 ; 13–14 % SO_3 і 1–2 % N_2O_4 , що подається з мірника 16 (кількістю 1,8 мас. частин на 1 мас. частину «білої солі») в нітратор 17. Нітромаса з нітратора 17 передається в розчинник 18, куди з мірника 19 подається вода для розбавлення до густини 1,2–1,3 г/см³. Потім на воронці 20 гексоген фільтрують від відпрацьованої кислоти й після попереднього промивання водою передають на остаточне промивання та стабілізацію. Відпрацьована кислота має такі складники: 23 % HNO_3 ; 13–14 % H_2SO_4 ; 10–11 % $KHSO_4$; 52–54 % H_2O .

Вихід гексогену становить 80 % від теоретичного, в розрахунку на циклотриметиленіміносульфонат калію. Цей метод, незважаючи на високий вихід гексогену, має низку істотних недоліків, головним з яких є значна небезпека, оскільки для нітрації використовується висококонцентрована сірчано-азотна кислотна суміш.

3.3.2.4. Отримання гексогену методом «К»

У 1936 році Кноффлером був розроблений метод виробництва гексогену, названий методом «К». Принципова схема технологічного процесу отримання гексогену за цим методом зображена на рисунку 3.8.

Уротропін нітрується розчином амонійної селітри в концентрованій азотній кислоті. Нітрація здійснюється в дві стадії. На першій стадії до розчину амонійної селітри в азотній кислоті за температури 20 °С додають уротропін. Під час цього утворюється гексоген і формальдегід. Останній на другій стадії за температури 65–70 °С взаємодіє з амонійною селітрою та азотною кислотою, утворюючи додаткову кількість гексогену. Далі масу охолоджують.

Отриманий гексоген відділяють від відпрацьованої кислоти на барабанному фільтрі, промивають водою і кристалізують з ацетону. В разі потреби гексоген піддають флегматизації.

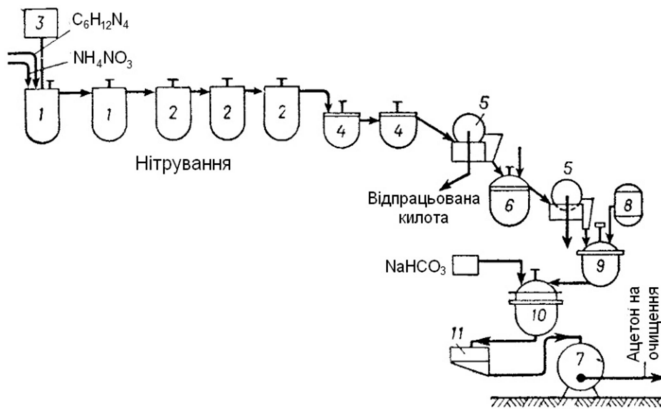


Рисунок 3.8 – Схема отримання гексогену за методом К: 1 – нітратори першої ступені; 2 – нітратори другої ступені; 3, 8 – мірник; 4 – апарати для охолодження; 5 – барабанні вакуум-фільтри; 6 – промивний апарат; 7 – збірник ацетону; 9 – розчинник; 10 – кристалізатор; 11 – фільтр-воронка

Відпрацьована кислота містить деяку кількість формальдегіду, внаслідок чого є нестійкою і не може піддаватися переробленню. Тому спочатку відпрацьовану кислоту нагрівають у спеціальних апаратах за температури 90–95 °С. Під час цього відбувається повне окислення формальдегіду та часткове розкладання амонійної селітри. Оксиди азоту та пари азотної кислоти, що виділяються під час цього, надходять на установку абсорбції. Стабілізовану азотну кислоту, що містить близько 48 % HNO_3 і 24 % NH_4NO_3 , піддають дистиляції в спеціальних вакуум-апаратах.

Основною перевагою методу «К» є гарний вихід гексогену (за формальдегідом 60 % від теоретичного). Серйозними недоліками методу є: значна кількість матеріалів (на тонну гексогену перероблюється понад 14 т продуктів, що призводить до різкого зниження продуктивності апаратури та ускладнює процес), що переробляються, і дуже складний процес регенерації азотної кислоти та амонійної селітри.

На одну тонну гексогену витрачається: уротропіну 0,48–0,5 т, амонійної селітри 4,8 т, азотної кислоти 8,6 т. Регенерується амонійної селітри 3,6 т, азотної кислоти 7,2 т.

3.3.2.5. Отримання гексогену оцтовоангідридним методом

Німецький варіант

У Німеччині розроблені два методи виробництва гексогену з застосуванням оцтового ангідриду: метод «КА» і метод «Е».

Метод «КА» став подальшим удосконаленням методу «К». Технологічний процес отримання за методом «КА» складається з таких операцій: 1) отримання динітрату уротропіну; 2) отримання тринітрату амонію; 3) нітроліз динітрату уротропіну тринітратом амонію за наявності оцтового ангідриду за 50–60 °С; 4) фільтрація гексогену від кислот, промивання гексогену та стабілізація його шляхом варіння з

водою під тиском; 5) сушіння гексогену; 6) регенерація оцтового ангідриду та відпрацьованої кислоти.

Вихід гексогену за цим методом за формальдегідом досягає 75–80 % від теоретичного виходу. Недоліками методу є отримання гексогену з низькою температурою плавлення (не вище ніж 192 °С) і небезпечність регенерації відпрацьованої оцтової кислоти, оскільки в ній містяться нестійкі продукти.

На 1 т гексогену витрачається: уротропіну 0,4 т, амонійної селітри 0,43 т, азотної кислоти (99 %) 0,68 т та оцтового ангідриду 2,4 т.

Інший метод отримання гексогену був розроблений у 1935–1938 роках Ельбі та дістав назву *методу «Е»*. Початковими продуктами є параформальдегід, амонійна селітра, оцтовий ангідрид і як каталізатор фтористий бор. Процес здійснюється так.

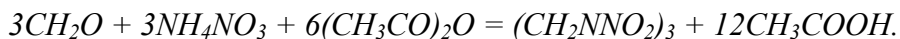
В оцтовий ангідрид, що містить фтористий бор (0,4 % BF_3) і нагрітий до 60–65 °С, за енергійного перемішування вводять параформальдегід і суху амонійну селітру. Отриманий гексоген відділяють від відпрацьованої кислоти на нутч-фільтрі. Відпрацьовану оцтову кислоту дистилюють і переводять знову в оцтовий ангідрид, який повертають у цикл.

Перевагами способу є великий вихід гексогену (80 % від теоретичного за формальдегідом) і застосування як нітрувальний засіб дешевшої, ніж концентрована азотна кислота, амонійної селітри. Недоліки – низька температура плавлення отриманого гексогену, внаслідок вмісту в ньому домішок (близько 7 %), небезпечність стадії регенерації відпрацьованої кислоти; складність виготовлення параформальдегіду й більша витрата амонійної селітри та оцтового ангідриду.

На 1 т гексогену витрачається: параформальдегіду 0,63–0,635 т, амонійної селітри 1,8 т, оцтового ангідриду 5–5,1 т і фтористого бору 0,019 т. Отриманий гексоген містить до 6 % октогену.

3.3.2.6. Канадський варіант отримання гексогену

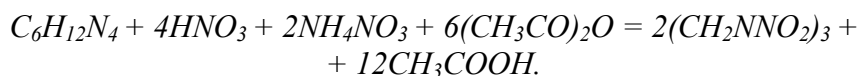
У жовтні 1940 р. Росс і Шислер виявили, що під час реакції формальдегіду та нітрату амонію з оцтовим ангідридом утворюється гексоген



Проведення цієї реакції не вимагає застосування уротропіну та значних кількостей азотної кислоти. За нового методу використовується оцтовий ангідрид, який була можливість виробляти в значній кількості.

Бахман показав, що реакція Росса може бути об'єднана з нітролізною реакцією для забезпечення кращих виходів. Оскільки початкові продукти реакції Росса – формальдегід і нітрат амонію – утворюються як відхід нітролізної реакції, то додаткове додавання в нітромасу нітрату амонію та оцтового ангідриду повинно було привести до утворення ще однієї молекули гексогену. Це підтвердилося дослідами.

Рівняння комбінованого процесу, запропонованого Бахманом, може бути подане так:



Технологічний процес отримання гексогену за способом Бахмана – Росса полягає в такому.

Спочатку готують розчини уротропіну в крижаній оцтовій кислоті та нітрату амонію в 97%-й азотній кислоті. Розчини нагрівають до 40 °С, одночасно нагрівають і оцтовий ангідрид до 60 °С. Приготовлені розчини повільно зливають в оцтовий ангідрид. Злив компонентів виконують за температури 70–75 °С. Після закінчення процесу зливу суміш витримують 15–20 хвилин за тієї самої температури, а потім у нітромасу підливають 640 молей нагрітої до 40 °С води.

Регенерацію оцтової кислоти виконують додаванням до відпрацьованої кислоти сірчаної кислоти в два прийоми. Першу порцію підливають кількістю 5–10 % від маси відпрацьованої кислоти, і потім вміст нагрівають до температури 100 °С. Другу порцію підливають кількістю 15–40 %. Суміш піддають дистиляції за 120–140 °С з метою відгону оцтової кислоти. Рекомендується заздалегідь відпрацьовану кислоту обробляти NH_3 , щоб зменшити вміст HNO_3 до 1 %. Запропоновано отриману нітромасу розбавляти водою за 90–100 °С і після відділення гексогену піддавати дистиляції для відгону оцтової кислоти.

3.4. Октоген: властивості, способи отримання

Октоген уперше був описаний у 1941 році Райтом, Бахманом і Фішером як домішку до гексогену, що отримується за оцтовим ангідридом.

У СРСР уперше в 1951 році октоген отриманий у ЛТІ ім. Ленсовета. Там виявили основні закономірності його утворення під час нітролізу уротропіну азотною кислотою в середовищі оцтової кислоти та ангідриду.

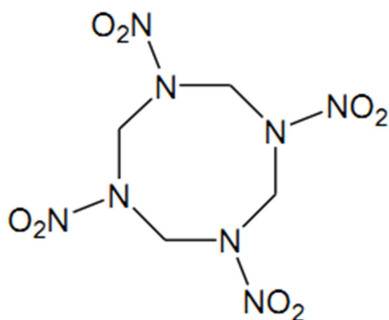
У 1960–1965 роках було проведене розроблення і відпрацювання технології отримання октогену на пілотних установках.

У 1966 році було поставлене завдання щодо створення промислового виробництва на заводі ім. Я. М. Свердлова. У зв'язку із зростаючою потребою в октогені в 1974 році ДНДХТІ (ДНДІ «Кристал») було доручено провести нарощування потужності першої черги з випуску гексогену в 1976–1977 роках.

Збільшення випуску октогену в 1974–1982 роках проводилося як вдосконаленням діючого на заводі ім. Я. М. Свердлова періодичного способу виробництва, так і розробленням і створенням більш продуктивного безперервного процесу.

3.4.1. Властивості октогену

Циклотетраметилентетранітрамін (октоген) цікавий як можлива домішка до гексогену (до 10 %), отриманого оцтово-ангідридним методом. Октоген має чотири поліморфні форми, з яких лише одна β -форма стійка. Необхідність видалення нестійких і більш чутливих ізомерів октогену викликає додаткові труднощі під час очищення гексогену, отриманого оцтовим ангідридом.



Октоген є твердим кристалічним продуктом білого кольору. Під час повільної кристалізації з ацетону октоген утворюється у вигляді великих прозорих кристалів ромбічної форми. Очищений перекристалізацією з ацетону продукт має температуру плавлення 276–277 °С (розкладається під час плавлення).

Октоген не розчиняється в метиловому та етиловому спиртах, у бензолі, толуолі, ксилолі, сірчаному ефірі; погано розчиняється в дихлоретані, аніліні, нітробензолі, діоксані. Розчинність у воді за 15–20 °С близько 0,003 % і за 100 °С близько 0,02 %.

Основні вибухові властивості октогену:

- температура спалаху – 291 °С;
- розширення в бомбі Трауця – 415 мл;
- швидкість детонації – 9 124 м/с;
- чутливість до удару за російською пробою – 84 %.

3.4.2. Способи отримання октогену

Октоген і гексоген отримують з одних і тих самих компонентів: уротропіну, азотної кислоти, нітрату амонію, оцтового ангідриду та оцтової кислоти, але відмінності в результатах досягають зміною співвідношення компонентів, порядком їх змішування та температурними умовами синтезу.

Нітроліз уротропіну в жорстких умовах (підвищена температура, велика кількість оцтового ангідриду) призводить до утворення в основному шестичленного циклічного полінітраміну – гексогену. Такі умови виконуються під час оцтово-ангідридного способу, якщо розчини уротропіну в оцтовій кислоті та нітраті амонію в азотній кислоті підливають до оцтового ангідриду. В більш м'яких умовах, коли оцтовий ангідрид і розчин нітрату амонію в азотній кислоті підливають до розчину уротропіну в оцтовій кислоті, утворюється восьмичленний циклічний полінітрамін – октоген із незначними домішками гексогену. Під час синтезу октогену використовують приблизно втричі меншу кількість оцтового ангідриду, ніж під час синтезу гексогену.

Температурні умови та середовище, в якому синтезують октоген зазвичай призводять до утворення β -модифікації. Тому технологічний процес отримання октогену містить стадію рекристалізації α -модифікації в β -модифікацію.

Динітропентаметилентетрамін (ДПТ) є проміжним продуктом нітролізу уротропіну до октогену та значною мірою вихід ДПТ визначає вихід октогену.

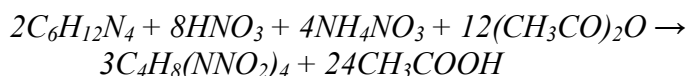
ДПТ може бути отриманий не лише з уротропіну, що розширює можливості синтезу октогену.

Запропоновані два варіанти синтезу октогену: прямий синтез з уротропіну в одну стадію; синтез з уротропіну в дві стадії з виділенням продукту першої стадії (ДПТ).

3.4.2.1. Синтез октогену з уротропіну в одну стадію

Октоген отримують додаванням до розчину уротропіну (0,5 моля) в оцтовій кислоті за 50–55 °С одночасно з двох крапельних воронки розчину нітрату амонію (1 моль) у 99%-й азотній кислоті (так званий *тринітрат амонію*) та оцтового ангідриду (3,5 моля) так, щоб спочатку утворювався незначний надлишок тринітрату амонію.

Вихід октогену становить 40 %, якщо за реакцією з одного моля уротропіну утворюється 1,5 моля октогену:



і 60 % – за умови отримання 1-го моля октогену з 1-го моля уротропіну.

3.4.2.2. Синтез октогену в дві стадії з виділенням проміжного продукту ДПТ

На першій стадії процесу синтезують ДПТ, що є по суті проміжним продуктом і під час одностадійного синтезу. ДПТ є білою кристалічною речовиною, температура плавлення 205–206 °С із розкладанням, густина 1,63 г/см³. ДПТ погано розчиняється у воді та в більшості органічних розчинників. Його можна перекристалізувати з ацетону, етилацетату, нітрометану, діоксану та оцтового ангідриду. В оцтовій кислоті ДПТ добре розчиняється.

Перша стадія – отримання ДПТ

Уперше ДПТ був виділений шляхом *нейтралізації лужним ацетоном відпрацьованої кислоти з виробництва гексогену*. В умовах реакції Хейла ДПТ був отриманий за такою методикою: в тригорлу колбу або алюмінієвий реактор об'ємом 500 см³, обладнану мішалкою та термометром, поміщають азотну кислоту (133 г або 2,1 моля концентрації 99,6 %) і за 20–25 °С (охолодження водою з льодом) вносять із постійною

швидкістю за допомогою шнека-живильника уротропін (14,0 г; 0,1 моля) впродовж 12–15 хв.

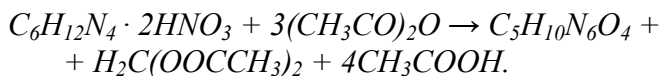
Під час проведення реакції в скляному апараті для безпечності процесу краще замість уротропіну використати його динітрат із відповідним зменшенням кількості азотної кислоти. Отриману суспензію витримують під час перемішування 5–15 хв, виливають в 1 кг льоду та фільтрують. У холодний фільтрат під час перемішування та охолодження додають 15–20 % аміаку. Під час досягнення в розчині $\text{pH} = 5,6$ повільно утворюється осад ДПТ. Після досягнення $\text{pH} = 6,5$ масу витримують 10–15 хв і осад фільтрують. У фільтрат для забезпечення закономірності осадження додатково дають аміак до отримання середовища $\text{pH} = 7$. Вихід ДПТ із температурою плавлення 177–179 °С досягає 12 % (2,6 г) із розрахунку одного моля на моль уротропіну.

ДПТ можна отримати діючи на нітрат уротропіну сірчаною кислотою. Для цього в реактор із 90%-ю сірчаною кислотою додають динітрат уротропіну за 8–15 °С і через 45 хв витриману масу виливають на лід і фільтрують. Фільтрат нейтралізують 28%-м розчином аміаку до $\text{pH} = 5,6$ – $6,5$ і отримують ДПТ із виходом 31 % від теоретичного. Відомі методи отримання ДПТ з інших початкових речовин.

Отримання ДПТ із динітрату уротропіну та оцтового ангідриду

Суміш оцтового ангідриду (20 молів) і динітрату уротропіну (5 молів) перемішується впродовж двох-трьох днів. Через декілька годин початкове підвищення температури припиняється та починається її падіння. Осад фільтрують і промивають водою з виділенням чистого 224 г ДПТ, з температурою плавлення 205–206 °С. Фільтрат виливають у 10%-ву оцтову кислоту й отримують додатково 109 г ДПТ із температурою плавлення 187–200 °С. Загальний вихід становить 30,6 % від теоретичного.

Рівняння реакції утворення ДПТ може бути подане так:



ДПТ отримують також шляхом одночасного та пропорційного дозування розчину уротропіну (1 моль) в оцтовій кислоті (3,1 моля) і розчину азотної кислоти (2 молів) в оцтовому ангідриді (2,6 моля) в невелику кількість оцтової кислоти. Час змішування компонентів 30 хвилин. Температура від 25 °С до 30 °С. Вихід ДПТ становить 45–48 %.

Аналогічним чином, але з великою кількістю оцтової кислоти (23,2 моля) і оцтового ангідриду (4,35 моля) з одночасним додаванням нітрату амонію (1,5 моля), був отриманий ДПТ змішуванням компонентів за 44 °С впродовж 15 хв. Ці зміни дозволили збільшити вихід ДПТ до 65 %.

Отримання ДПТ із диметилонітраміду та суміші формальдегід-аміак

До 37%-го розчину формаліну (0,006 моля), охолодженого до 0 °С, додають свіжоприготовлений нітрамід (0,004 моля). Потім додають воду та повільно підливають 10 % розчин аміаку до рН = 7. Масу витримують за 0 °С впродовж 40 хв. Отриманий осад фільтрують, промивають холодною водою та сушать за 50 °С. Вихід ДПТ 83 % за формальдегідом, температура його плавлення 206–208 °С (із розкладанням).

Отримання ДПТ із диметилонітраміду та метилендіаміну

До холодного розчину, приготовленого змішуванням нітраміду (0,0016 моля) і 37%-го розчину формаліну (0,0016 моля), додають сульфат метилендіаміну разом із водою. Отриманий розчин охолоджують до 0 °С і нейтралізують до рН = 7. Вихід ДПТ 97 % за формальдегідом.

Друга стадія – нітроліз ДПТ до октогену.

Октоген отримують обробленням ДПТ:

- 1) концентрованою азотною кислотою (99 % за 10 °С);
- 2) сумішшю азотної кислоти з нітратом амонію;

3) сумішшю концентрованої азотної кислоти з нітратом амонію та оцтовим ангідридом.

Другий спосіб проводиться в двох варіантах. Згідно з *першим* варіантом у суміш із нітрату амонію та концентрованої азотної кислоти (3 і 7 молів відповідно) додають ДПТ (1 моль) за 70 °С впродовж 15 хвилин, потім витримують 20 хвилин за 60 °С і 10 хвилин за 25 °С, далі суміш виливають на лід. Вологий осад нагрівають із 70%-ю азотною кислотою до припинення виділення бурих парів, охолоджують і виливають у воду. Вихід октогену 65 % від теоретичного виходу за ДПТ.

Згідно з *другим* варіантом у суміш нітрату амонію та концентрованої азотної кислоти (1,6 і 3,2 моля відповідно) додають ДПТ (1 моль) за 60–65 °С впродовж 1 години, потім додають воду та нагрівають 12 годин на паровій бані. Вихід октогену становить 75 % від теоретичного виходу за ДПТ.

За третім способом до суспензії ДПТ (0,046 моля) в оцтовому ангідриді (0,394 моля) за 65–70 °С упродовж 15 хвилин підливають розчин нітрату амонію (0,138 моля) в концентрованій азотній кислоті (0,319 моля), витримують 20 хвилин за 65 °С і 10 хвилин за 25 °С, потім виливають на лід, фільтрують осад, кип'ятять із 70%-ю азотною кислотою (203 мл) до припинення виділення бурих парів. Продукт фільтрують, промивають і висушують. Вихід октогену становить 50 % із температурою плавлення 267–268 °С.

3.5. Технологія виготовлення маркованих пластичних вибухових речовин (сейсмопласти)

Технологічний процес виготовлення сейсмопласту містить такі стадії (рис. 3.9):

- приймання та підготовка сипкого компонента;
- приймання та підготовка сировини для приготування зв'язуючого;
- введення маркувальної добавки о-мононітротолуолу (о-МНТ);
- приготування зв'язуючого;

– виготовлення сейсмопласту.

3.5.1. Приймання та підготовка сипких компонентів

Гексоген, упакований у мішки 1, надходить до цеху. Перевіряються стан упаковки, наявність пломб і маркування. За задовільних результатів огляду мішки з гексогеном піднімають на завантажувальний майданчик бункера та завантажують у бункер 2. Бункер обладнаний місцевою витяжною вентиляцією. Одночасно завантажують гексоген із декількох мішків за температури не нижче ніж +16 °С.

Далі гексоген надходить на установку дозування, що містить вібросито 3. Гексоген на віброситі просіюється і зсипається в бункер підвісного конвеєра 4. Попереднє зважування бункера з наважкою гексогену здійснюється силовимірювальним пристроєм 5. Після того, як задана наважка гексогену надходить у бункер, вібросито відключається, бункер по конвеєру пересувається на наступну фазу, а на завантаження під вібросито надходить наступний бункер.

Гексоген надходить на віброзмішувач 12, після флегматизації в двовальний змішувач 16 через ваговий дозатор 19 і вібросито 20.

здійснюючи зворотно-поступальні рухи, розрізає шматок ПБ у на шматочки масою від 80 г до 200 г. Далі шматочки ПБ у по 1–2 штуки укладають у люльки підвісного конвеєра 7, який транспортує ПБ у відділення приготування зв'язуючого.

3.5.2.2. Приймання та підготовка масла індустріального з добавкою ПАР

Для виготовлення сейсмопласту застосовується масло індустріальне марки І-12А з добавкою ПАР. Масло індустріальне за допомогою вакуум-насосів 8 із бочок перекачують у витратні ємності з сорочкою 9, що обігріваються водою. Повноту заповнення ємностей контролюють за сигналізатором рівня. Наважку ПАР дозують у витратну ємність, заповнену маслом, ретельно перемішують.

3.5.3. Введення маркувальної добавки

У заповнену маслом мірну витратну ємність 9 вводять порцію о-МНТ, ретельно перемішують і дозують масло з о-МНТ поршневим насосом 10 у дозатор співвідношень 11 для приготування зв'язуючого та у віброзмішувач 12 для флегматизації гексогену.

3.5.4. Приготування зв'язуючого

Для приготування зв'язуючого використовують: ПБ, масло індустріальне марки І-12А з добавкою ПАР і о-МНТ.

Розрізаний на шматочки ПБ підвісним конвеєром 7 подається до шнек-пресу 13. Корпус шнека обладнаний сорочкою для підведення теплоносія. Схильний до інтенсивного зсуву полімер розігрівається та розм'якшується, на виході з шнека фрезою подрібнюється на лусочки та продавлюється в камеру змішення дозатора співвідношень 11.

У камеру змішування дозатора співвідношень 11 поршневим насосом 10 дозують індустріальне масло марки

I-12A з добавкою ПАР і о-МНТ. Після заповнення камери змішування дозатора співвідношень розпочинають заповнення гомогенізатора. Суміш поліізобутилену, масла індустріального марки I-12A з добавкою ПАР і о-МНТ поршневым насосом 14 видавлюється в гомогенізатор 15.

Після повного заповнення гомогенізатора відключається конвеєр подавання ПШБ, дозувальні насоси індустріального масла марки I-12A з добавкою ПАР і о-МНТ, шнек-прес і дозатор співвідношень. Після звільнення гомогенізатора цикл з його заповнення повторюється.

3.5.5. Приготування сейсмопласту

Приготування сейсмопласту здійснюється в двовальному змішувачі 16 безперервної дії, що обігривається, де відбувається змішування гексогену та зв'язуючого.

Зв'язуюче через об'ємний дозатор 17 із гомогенізатора подається за допомогою поршневого насоса 18 і дозується в змішувач 16.

Коли доза сипкого компонента буде набрана з бункера в ківш вагового дозатора 19, ківш перевертається, суміш подається на вібросито 20, через яке просіюється в змішувач 16.

Гексоген і зв'язуюче, що надходять циклічно, підхоплюються лопатями змішувача, перемішуються та транспортуються до зони вивантаження.

Готовий продукт зі змішувача безперервно надходить у шнек вивантаження 21, з якого видавлюється у вигляді однорідної пластичної маси та обламується під власною вагою у вигляді шматків масою від 0,5 кг до 3 кг.

Шматки сейсмопласту конвеєром 22 транспортуються на пакування.

3.6. Емульсійні вибухові речовини

Емульсійні ВР – новий (вищий) етап у розвитку промислових ВР. Емульсійні ВР належать до дисперсних

систем, що складаються з двох рідин, що не розчиняються одна в одній, одна з яких (дисперсна фаза) розподілена в іншій (дисперсійне середовище). У відношенні емульсійних ВР дисперсною фазою є найдрібніші крапельки водного розчину нітрату амонію, дисперсійним середовищем – суміш мінерального масла (іноді дизельного палива) та воску (зворотні емульсії – вода / масло). Під час великого збільшення під мікроскопом структура емульсійної ВР нагадує бджолині стільники. Товщина мембран із масла / воску, що розділяють крапельки водного розчину селітри – менше однієї десятитисячної міліметра (рис. 3.10).

Це створює колосальну площу зіткнення між пальним (маслом, воском, дизпаливом тощо) та окисником (нітратами амонію, натрію, кальцію). Внаслідок досягається дуже швидке та повне вибухове згорання. Мембрани з масла / воску захищають кожен крапельку водного нітрату та роблять емульсійну ВР дуже водостійкою.

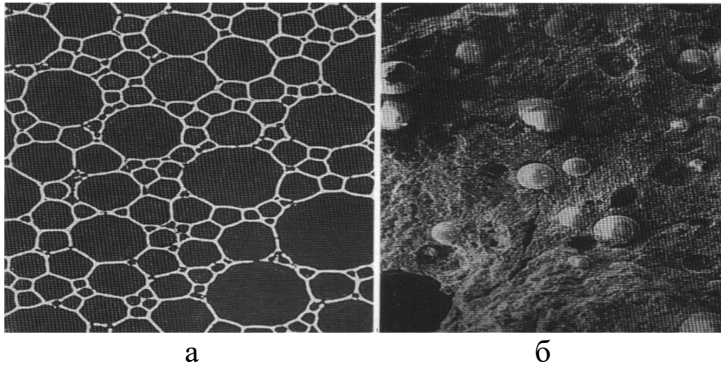


Рисунок 3.10 – Структура під електронним мікроскопом:
а – емульсійна матриця; б – емульсійна ВР

Міра чутливості емульсійних ВР варіюється додаванням сенсibiliзуючих добавок, що є або мікрокульками (порожнисті кульки зі скла), або газогенеруючими добавками (хімічні речовини, які генерують газ під час їх попадання в емульсію). Мікрокульки або повітряні включення руйнуються під дією ударної хвилі від капсуля-детонатора. Руйнування посилює

ударну хвилю і так починається швидке вибухове горіння емульсії.

Емульсійні ВР не містять початкових матеріалів, що класифікуються як ВР, набувають вибухових властивостей лише на кінцевій стадії виробництва, коли вводиться сенсibiliзуюча добавка. Емульсійні ВР не чутливі до тертя, удару, вогню. Виробництво емульсійних ВР вкрай безпечно і вкрай автоматизовано через їх високу технологічність.

3.6.1. Технологічний процес виготовлення емульсійних ВР

Технологічний процес виготовлення емульсійних ВР можна розділити на такі стадії:

- 1) приготування водного розчину окисника (окисників);
- 2) приготування горючої фази;
- 3) приготування емульсійної матриці;
- 4) приготування емульсійної ВР;
- 5) фасування в патрони (якщо це передбачено).

Схема процесу виготовлення емульсіму-III подана на рисунку 3.11

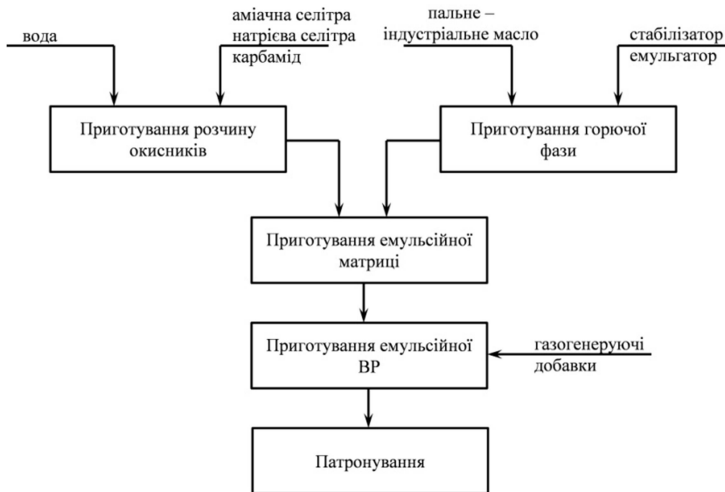


Рисунок 3.11 – Схема процесу виготовлення емульсіму-III

Виробництво емульсійних ВР нині практично уніфіковане.

Виробництво емульсійних ВР (рис. 3.12) передбачає: отримання сенсibilізованої емульсії на стаціонарному пункті приготування гранульованих і водомістких вибухових речовин; змішування її з пористою або гранульованою аміачною селітрою та дизельним паливом у транспортних змішувально-зарядних машинах у пропорціях, що відповідають технічним умовам використання вибухової речовини; подавання готової вибухової речовини зарядним рукавом у свердловину, що заряджається, зокрема під стовп води в обводнену свердловину.

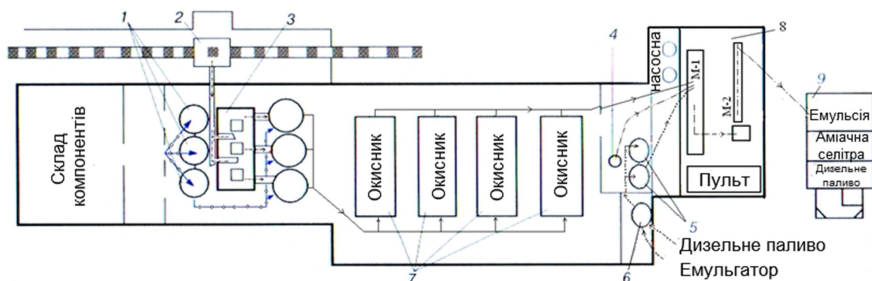


Рисунок 3.12 – Технологічний процес виготовлення емульсійної ВР «тован-США»: 1 – апарат приготування розчину натрієвої (кальцієвої) селітри; 2 – приймальний бункер аміачної селітри; 3 – бункер-накопичувач аміачної селітри; 4 – апарат підготовки парафіну; 5 – накопичувальні ємності горючої суміші (пальне + емульгатор); 6 – апарат приготування горючої суміші; 7 – накопичувачі розчину окисника; 8 – модуль отримання емульсії «тован»; 9 – заряджальна машина для приготування та зарядження емульсійної ВР «тован»

Використання емульсійних вибухових речовин забезпечує промислову безпеку обслуговуючого персоналу від дії небезпечних і шкідливих чинників. Автоматизована система управління виробництвом сенсibilізованої емульсії та транспортною змішувально-зарядною машиною забезпечує

безаварійну роботу. Використання в ній багатофункціональних регулюючих контролерів дає можливість здійснювати постійний контроль за параметрами технологічного процесу, рухом за мережами використовуваних компонентів, їх кількістю, тиском, температурним режимом.

Характерною перспективною особливістю емульсійних ВР є те, що вони в повному обсязі можуть готуватися безпосередньо на місцях підривання.

Лише патронувані заряди з емульсійних ВР можна виготовляти на спеціалізованих заводах із виготовлення ВР, використовуючи автомати для патрунування (рис. 3.13).

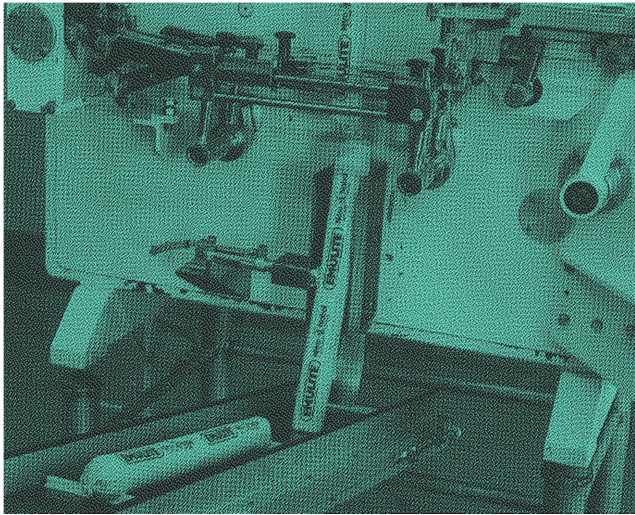


Рисунок 3.13 – Машина для патрунування емульсійної ВР

Нефасовану емульсійну ВР отримують із матриці, що виготовляється на стаціонарному пункті (модулі) в динамічному апараті під час змішування гарячого водного розчину окисника (окисників) і паливного розчину (масло, віск, парафін тощо). Для усереднювання часткових партій за фізико-хімічними параметрами проводять багатократне емульгування в динамічному режимі та перемішування в змішувачі (міксер) загальних партій об'ємом 7 м³. Приготовлена таким способом

емульсія (матриця, без газогенеруючої добавки) придатна до тривалого зберігання (до 6 тижнів, за температури не нижче ніж +40 °С) і транспортування на великі відстані в змішувально-зарядній машині.

Якщо для сенсibilізації емульсійної матриці використовують порожнисті мікросфери, то для приготування матриці на стаціонарному пункті використовують два модулі. На першому модулі отримують емульсійну матрицю в безперервному процесі, де компоненти, проходячи через спеціальну змішувальну форсунку, утворюють емульсію певної в'язкості та температури. На другому модулі охолоджена емульсія сенсibilізується скляними порожнистими мікросферами.



Рисунок 3.14 – Заповнення свердловин емульсійними ВР транспортно-зарядною автомашиною

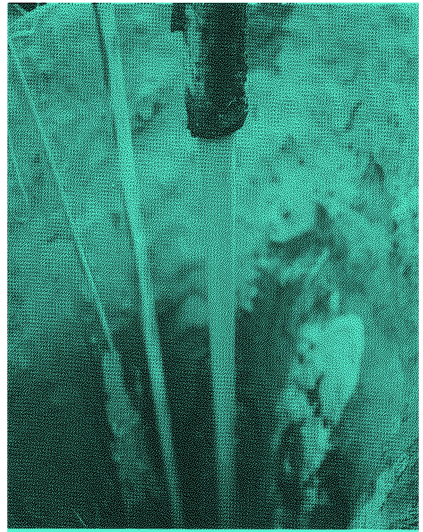
На стаціонарному пункті змішувально-зарядні машини завантажуються емульсією (емульсійною матрицею), гранульованою аміачною селітрою, дизельним паливом і розчином газогенеруючої добавки та спрямовуються на місце підривання. На місці підривання в змішувально-зарядній машині відбувається змішування компонентів, виходячи з програми

проведення вибухів емульсійної ВР, і готова вибухівка заряджається в свердловини. В процесі заряджання свердловин така змішувально-зарядна машина може приготувати і суміш аміачної селітри з дизельним паливом (рис. 3.14).

Водонаповнені ВР завдяки високій густині, пластичності та текучості, що обумовлюють високу об'ємну концентрацію енергії в зарядах і зарядних ємностях (шпур, свердловина), є ефективними та перспективними промисловими ВР.



а



б

Рисунок 3.15 – Заряджання свердловин емульсійними ВР:
а – в пластикових патронах; б – методом наливання

Під час застосування водонаповнених ВР зменшується об'єм буріння на відкритих розробках в 1,4–1,6 раза під час заміни порошкоподібного амоніту № 6 ЖВ. Застосування емульсійних ВР повністю унеможлиблює використання тротилу – ВР екологічно дуже небезпечного. Поводження з емульсійними ВР на деяких стадіях повністю безпечно та технологічно не важке, що відповідає сучасним вимогам до умов праці працівників (рис. 3.15).

3.7. Нітрогліцеринові промислові ВР

Нітрогліцериновими називаються всі види промислових ВР, які в своєму складі містять нітрогліцерин незалежно від природи та вмісту інших компонентів. Їх класифікують за вмістом нітрогліцерину (або інших близьких до нього нітроефірів), за консистенцією ВР та іншими ознаками.

За першою ознакою ВР цього виду за вмістом нітроефірів поділяють:

- на низьковідсоткові (менше ніж 15 % за масою);
- на середньовідсоткові (більше ніж 15 %, але менше ніж 60 % за масою);
- на високівідсоткові (більше ніж 60 % за масою).

За другою ознакою ВР цього виду поділяють:

- на порошкоподібні;
- на напівпластичні;
- на пластичні.

Дві останні групи ВР називаються *динамітом*. До порошкоподібних належать склади, що містять не більше ніж 15 % за масою нітроефірів.

Через те, що нітрогліцерин має високу температуру кристалізації (від +10 °С до +13 °С), то склади на його основі за температур нижче зазначених переходять у твердий стан (втрачається пластичність). Склади в такому стані втрачають сипучість, у використанні стають дуже чутливими до різних механічних імпульсів. На практиці для запобігання такій поведінці нітрогліцерину зазвичай використовується суміш нітрогліцерину з іншими нітроефірами – етилгліколю та диетилгліколю. Суміш нітрогліцерину та нітродигліколю в співвідношенні 1:1 переходить у твердий стан за температури – 19,5 °С.

Для запобігання витіканню нітрогліцерину та інших нітроефірів зі складу ВР їх зазвичай загущують розчиненням піроксиліну, що містить 12,0–12,5 % азоту (колоїдна бавовна). Незагущені нітроефіри застосовують у тому разі, якщо їх вміст у ВР не перевищує 5–6 % за масою.

Нині застосовують лише порошкоподібні нітрогліциринові ВР:

- незапобіжні детоніти;
- запобіжні вугленіти, побідити, амоніти сірчаний і нафтовий тощо.

Детоніти за хімічним складом близькі до амоналів, але містять додатково від 6 % до 15 % за масою суміші нітрогліцирину з нітрогліколем. За своїми енергетичними характеристиками вони належать до потужних промислових ВР.

Детоніти дещо більш чутливі до механічних дій, ніж амоніти, тому їх застосування розсипом не дозволяється. За температур нижче ніж $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ вони сипучість не втрачають, хоча дещо тверднуть, особливо детоніт 15А, що містить 15 % за масою нітроефірів. Зі зменшенням температури чутливість до ініціюючого імпульсу дещо падає, що проявляється в зниженні відстані передачі детонації між патронами, проте залишається на досить високому рівні для забезпечення надійної детонації шпурових зарядів.

Порошкоподібні детоніти мають високу детонаційну здатність (малий $d_{кр}$). Тому випускаються детоніти в патронах звичайного діаметра – 32–36 мм і зменшеного діаметра – 24–28 мм.

Для забезпечення надійної водостійкості до складу детонітів додатково вводять 0,7 % за масою стеарату кальцію або стеарату цинку.

Параметри детонації дозволяють використовувати детоніти як патрони бойовиків для ініціації малочутливих ігданітів, гранулітів.

До недоліків детонітів можна віднести їх високу токсичність, властиву всім нітрогліцириновим ВР і порохам.

Із детонітів, найбільш досконалим за складом і вибуховими властивостями, є детоніт-М. Його виробництво має високу рентабельність.

3.7.1. Технологічний процес отримання нітроєфірвмісних ВР

Технологічний процес отримання нітроєфірвмісних ВР містить такі операції:

– *підготовка аміачної селітри:*

звільнення від тари, попереднє подрібнення на дезінтеграторі, тонке подрібнення в кулачковому млині (до розміру не більше ніж 3 мм), сушіння в барабанній сушарці до вологості не більше ніж 0,15 % за температури 60–110 °С (за температури понад 120 °С селітра втрачає водостійкі властивості та починає плавитися), додаткове подрібнення в кінцевій частині сушарного барабана чавунними кулями (до розміру часток не більше ніж 1,0 мм), остаточне подрібнення на дезінтеграторах до розмірів часток не більше ніж 0,6 мм, пакування подрібненої та висушеної селітри в паперові мішки та зважування мішків із селітрою;

– *підготовка натрієвої селітри:*

аналогічна підготовці аміачної селітри з тими самими параметрами за розмірами та вологістю;

– *підготовка хлористого амонію:*

аналогічна підготовці аміачної селітри;

– *підготовка хлористого натрію:*

аналогічна підготовці аміачної селітри;

– *підготовка деревинного борошна:*

сушіння деревинного борошна в аерофонтанній сушарці до вологості не більше ніж 4,0 %, просіювання через сито з коміркою не більше ніж 1,0 мм, пакування та зважування в паперові мішки;

– *підготовка піроксиліну (колоїдної бавовни):*

витягання колоїдної бавовни з металевих банок, протирання через сито в алюмінієву скриню, зі скрині колоїдна бавовна розвішується в прогумовані мішки, які герметизуються;

– *підготовка стеарату кальцію (цинку), тальку та кальцинованої соди:*

витагання з паперових мішків, просіювання через сито, пакування наважок у паперові мішки;

– *підготовка алюмінієвої пудри:*

розкупорювання банок із алюмінієвою пудрою, контроль температури алюмінієвої пудри у відкритій банці (впродовж 20 хвилин температура алюмінієвої пудри не повинна підвищитися більше ніж на 10 °С), розтирання алюмінієвої пудри у витратні банки, що герметично закриваються, з попереднім її просіюванням;

– *підготовка індустриального масла:*

розкупорювання металевих бочок, фільтрування через шари марлі в ємності проміжного зберігання масла;

– *підготовка карбаміду та полістиролу:*

карбамід і полістирол використовуються у вигляді гранул, тому проводять лише розтирання в наважки;

– *підготовка кальцію вуглекислого:*

із загальної маси вуглекислого кальцію, що надходить у вагоні «Содовоз», проводять розтирання в наважки;

– *підготовка натрієвої солі карбоксиметилцелюлози (Na- КМЦ):*

розкупорювання Na-КМЦ із паперових мішків, попереднє подрібнення в апараті ударно-відцентрової дії, сушіння у вакуум-сушці (температура 110 ± 5 °С, під вакуумом до вологості не більше ніж 4,5 %), до подрібнення Na-КМЦ на подрібнювачі пальцевого типу до розмірів не більше ніж 0,7 мм, розтирання Na-КМЦ після просіювання в паперові мішки;

– *підготовка тротилу:*

розкупорювання паперових мішків, подрібнення тротилу в кульовому млині з дерев'яними кулями (діаметр кулі 30–60 мм, співвідношення маси куль і тротилу 1:1), пакування подрібненого та просіяного тротилу в паперові бітумовані мішки;

– *підготовка сумішевого нітроєфіру:*

транспортування водної емульсії нітроєфірів (1:1) у будівлю змішування складів, відділення нітроєфірів від води,

приготування наважок нітроєфірів у дозувальних баках у будівлі змішування складів.

Приготування складів проходить у горизонтальних дволопатевих механічних змішувачах із донним охолодженням. Завантаження компонентів у змішувач (окрім нітроєфіру) відбувається через сито, вмонтоване в кришку змішувача. Завантаження індустриального масла проводять із тарованого алюмінієвого кухля перед просіюванням останніх двох наважок аміачної селітри. Завантаження нітроєфірів проводять після 3-хвилинного змішування сипучих компонентів.

Патрунування складів проводять на автоматизованій лінії патрунування (вугленіту, детонітів, амоналу, іоніту):

- *доставка контейнерів із складом;*
- *магнітна сепарація;*
- *просіювання складів із ворухінням;*
- *подавання складу в завантажувальний бункер автомата патрунування;*

– *патрунування складів на автоматі патрунування*
(продуктивність 40–45 патронів, діаметр патронів 32–36 мм, маса патронів 250 і 200 г);

- *нумерація патронів;*
- *нанесення вологоізолювального покриття (парафін);*
- *упаковка та формування загальних партій патронів.*

Пакування (пакування) проводиться в поліетиленові пакети по 10 штук у кожен, а потім поліетиленові пакети поміщаються в ящики (гофровані з деревноволокнистим піддоном).

3.8. Вибухова речовина на основі утилізованих порохів (біпор)

Біпори є механічною сумішшю подрібнених утилізованих піроксилінових і балістичних порохів у співвідношенні 50:50, що містять у невеликих кількостях технологічні добавки: воду

та мінеральне масло. Порохи перед переробленням повинні тестуватися за показником *хімічна стійкість*.

3.8.1. Технологічний процес виготовлення біпорів

Технологічна схема виробництва біпорів подана на рисунку 3.16.

Трубчасті піроксилінові та балістичні порохи в роздільній тарі підвозять із складу (приміщення термостатування) у виробничу будівлю за допомогою тачки 14, де вони перевантажуються на майданчик у приміщенні завантаження. Порох одного виду в упаковці у разі потреби подають до місця завантаження. Порох, що розміщений у пластиковій або металевій тарі, зволожується та пересипається в заземлені металеві коробки на завантажувальному столі 8. Далі зволожений порох вивантажується з коробів в мірні лотки 9, а з мірних лотків – у завантажувальну коробку 1. Порох висипається з завантажувальної коробки в бункер підйомника, що вертикально піднімає коробку 2. Коробка в крайньому вертикальному положенні перевертається, і порох висипається в лоток завантажувального віброживильника 3. Віброживильник рівномірно подає порох у бункер подрібнювача 4 (рис. 3.17).

Подрібнений порох із подрібнювача через перехідник надходить у похилий гвинтовий конвеєр 5, за допомогою якого він транспортується до розвантажувального віброживильника 6, і з нього зсипається в розвантажувальну коробку 7. Заповнена розвантажувальна коробка надходить у приміщення зсипання подрібненого порошу та її вміст переміщається в розвантажувальний лоток 10. Подрібнений порох із лотка зсипається на технологічний стіл 11, на якому проводиться його перебирання, та велика фракція повертається на подрібнення, а товарна фракція через горловину столу зсипається в мішки та надходить на технологічні ваги 12. Розважений у тару порох маркується, пломбується та транспортується на тачці 13 до автомашини для перевезення на склад готової продукції.

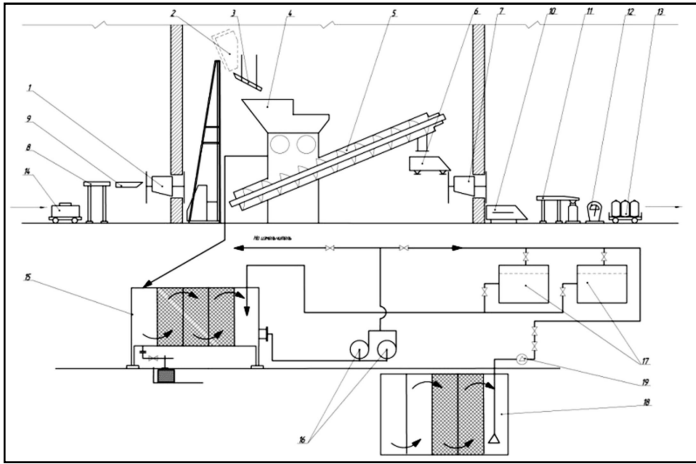


Рисунок 3.16 – Технологічна схема виготовлення біпору:

1 – завантажувальна коробка; 2 – піднімаюча коробка; 3 – завантажувальний віброживильник; 4 – бункер подрібнювача; 5 – гвинтовий конвеєр; 6 – розвантажувальний віброживильник; 7 – розвантажувальна коробка; 8 – розвантажувальний стіл; 9 – мірні лотки; 10 – розвантажувальний лоток; 11 – технологічний стіл; 12 – технічні ваги; 13, 14 – тачки; 15 – секційний фільтр; 16 – насоси; 17 – бак чистої води; 18 – фільтр очищення стічних вод; 19 – насос

Подрібнювач порошоків (рис. 3.17) обладнаний замкнутою системою водоподачі та очищення відпрацьованою технологічною та стічною водами. Технологічна вода з подрібнювача самоплинно надходить у першу секцію п'ятисекційного фільтра 15, проходить послідовно через три секції з фільтрувальними і сорбувальними елементами і з п'ятої секції насосом 16 повертається після очищення в подрібнювач і гвинтовий конвеєр. За необхідності очищена вода з п'ятої секції фільтра перекачується в баки чистої води 17, а потім у подрібнювач або в п'яту секцію фільтра.

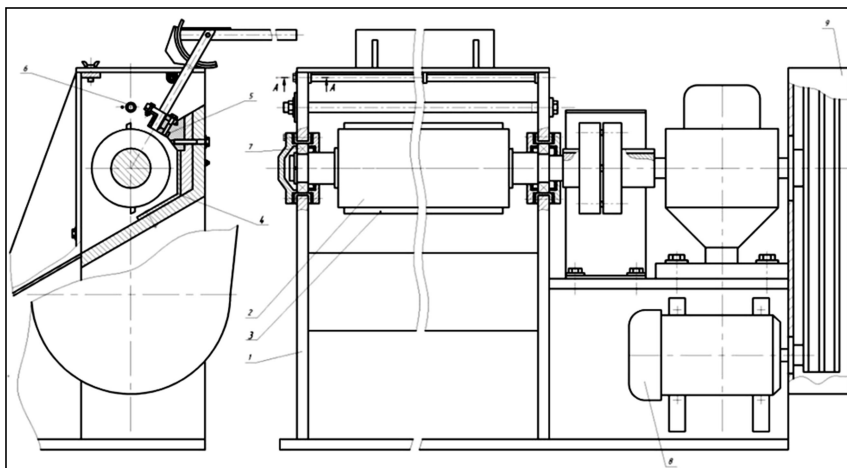


Рисунок 3.17 – Подрібнювач порохів: 1 – станина; 2 – ротор; 3 – ножі; 4 – лоток; 5 – нерухомий ніж; 6 – колектор; 7 – обійми; 8 – двигун; 9 – кожух

Фільтр очищення стічних вод 18 аналогічний за будовою до фільтра технологічної води та розміщений у напрямці. Очищена стічна вода після проходження блока фільтрів подається насосом 19 в баки чистої води, звідки за потреби подається в подрібнювач.

Піроксилінові та балістичні порохи подрібнюються окремо.

Для отримання біпору необхідно взяти окремо наважки піроксилінових і баліститних порохів і змішати перед процесом затарювання.

4. ІНЦЮЮЧІ ВИБУХОВІ РЕЧОВИНИ [5]

4.1. Гримуча ртуть. Технологічний процес отримання

Для приготування гримучої ртуті ($Hg(CNO)_2$) потрібні такі основні початкові продукти: азотна кислота, етиловий спирт, ртуть, мідь і соляна кислота.

Технологічний процес отримання гримучої ртуті складається з таких основних операцій:

- 1) отримання розчину азотнокислої ртуті в азотній кислоті;
- 2) отримання сирої гримучої ртуті;
- 3) промивання та очищення гримучої ртуті;
- 4) сушіння та сортування гримучої ртуті.

4.1.1. Отримання розчину азотнокислої ртуті в азотній кислоті

На завод азотна кислота зазвичай надходить із вмістом моногідрату від 92 % до 98 % замість 59–61,8 %, необхідної для виробництва гримучої ртуті. Для отримання азотної кислоти потрібної концентрації її розбавляють водою в спеціальному змішувачі, що обладнаний барботером для перемішування кислоти стислим повітрям і змішувиком для підігрівання кислоти в зимовий час.

За задовільних результатів аналізу розбавлена азотна кислота перекачується у витратний бак, звідки спрямовується в мірники.

Азотну кислоту зазвичай готують в особливому приміщенні з окремим виходом назовні. Приміщення повинно мати загальну припливно-витяжну вентиляцію та місцеве відсмоктування у вигляді парасоля над змішувачем. Всі операції приготування азотної кислоти належної концентрації повинні виконуватися за ввімкненої вентиляції.

Металева ртуть доставляється в майстерню зазвичай у залізних балонах місткістю до 30–35 кг. Балони закриваються гвинтовими металевими пробками. Металеву ртуть очищають

від домішок (окалини з балонів, оксиду ртуті, амальгами металів тощо) шляхом фільтрації. Для цього застосовують сталеву трубку з воронкою з нержавіючої сталі або вініпласту та замшевим або байковим фільтром у нижній частині. В разі потреби ртуть додатково очищають пропусканням через вертикальний пластмасовий циліндр із 8–12 %-ю азотною кислотою. Після очищення ртуть за допомогою підйомного пристрою завантажують у мірник, звідки її відміряють у лаковані картонні або пластмасові коробочки.

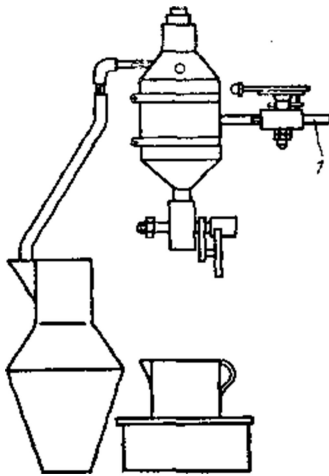


Рисунок 4.1 – Мірник для спирту:
1 – трубка від витратного баку

Ртуть необхідно зберігати в закритих посудинах, під час роботи не торкатися до ртуті голими руками, працювати в тонких гумових рукавичках. Дихальні органи необхідно захищати ватною пов'язкою або спеціальним протигазом.

Мідь надходить у майстерню зазвичай у вигляді відходів гільзового виробництва, часто застосовують червономідну стрічку. Нарізану невеликими шматочками мідну стрічку або мідні ковпачки перед пуском у виробництво обов'язково піддають хімічному очищенню (травленню) обробленням 15–30%-м розчином

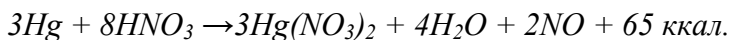
азотної кислоти з подальшим ретельним промиванням у проточній воді. Деякі заводи перед обробленням міді азотною кислотою заздалегідь її знежирюють у бензині та розчині лугу.

Соляну кислоту зазвичай 20–30%-ву (технічну), що застосовують як добавки для отримання білої гримучої ртуті, відміряють спеціальним черпаком із пластмаси або нержавіючої сталі.

На заводах застосовується етиловий спирт (спирт-ректифікат) концентрацією не нижчою ніж 95–96 %. Етиловий

спирт зберігається у витратній ємності – залізній посудині, обладнаною трубопроводом для заливання спирту, змійовиком для підігрівання спирту парою, мірним склом із шкалою і штуцером, що веде до мірника для відмірювання спирту (рис. 4.1). З мірника спирт зливається через шовкову сітку в спеціальній глек із нержавіючої сталі або оцинкованого заліза.

Під час приготування розчину азотнокислої ртуті відбувається така реакція взаємодії металевої ртуті з азотною кислотою:



Азотнокисла ртуть, що утворюється під час реакції, розчиняється у воді та азотній кислоті.

Розчин азотнокислої ртуті готується в скляних конічних колбах місткістю близько 6 л, установлених у ванну з водою. Ванна є звичайною витяжною шафою, викладеною листовим свинцем і містить резервуар із водою, що обігрівається прокладеним у ньому паропроводом. Зверху накладають дерев'яні ґратки, на які встановлюють колби. Плоске дно колби збільшує поверхню зіткнення ртуті з азотною кислотою і тим самим прискорює процес взаємодії. Довге горло колби зручне для заливання розчину в спирт, а також перешкоджає виходу оксидів азоту, необхідних для подальшої реакції зі спиртом. Відміряні та зважені початкові продукти завантажуються в колби в такому порядку:

- 1) із лакованих картонних коробок обережно заливають 500 г металевої ртуті;
- 2) із коробки засипають 5 г червоної міді;
- 3) із черпака заливають 4 мл соляної кислоти;
- 4) через алюмінієву воронку з натягнутою марлею заливають 4 500 г азотної кислоти.

Після завантаження всіх початкових продуктів колбу струшують і встановлюють на ґратки у ванні з водою. Зазвичай за одну операцію завантажують 16–18 і більше колб (кількість колб залежить від виробничої програми). Вміст у колбах

підігривають у ванні парою до температури 34–45 °С. Для збереження оксидів азоту колби закривають скляними пластинками.

Для контролю температури в одну з колб із розчином поміщають термометр. Процес триває 1,5–2 год, після чого розчин охолоджують до 25–35 °С (напускаючи холодну воду у ванну). Розчин азотнокислої ртуті не допускається зберігати понад дві доби.

4.1.2. Отримання сирової гримучої ртуті

Сиру гримучу ртуть виробляють у приміщенні, обладнаному ежекторною вентиляційною установкою, виготовленою з нержавіючої сталі.

Гримучу ртуть отримують у скляних кулястих колбах-балонах місткістю 75–80 л із горловиною діаметром близько 10 см. Балони розміщені в гніздах дерев'яної підставки в один ряд кількістю, відповідній кількості плоскодонних колб для отримання розчину азотнокислої ртуті.

Гнізда в підставці оббиті гумою або лінолеумом (поверх сукна або повстині). Відстань між колбами 0,2–0,3 м. Над кожною колбою є відведення від витяжної вентиляції, міра витяжки регулюється спеціальними витяжними козирками. В балони наливають 4 500 г спирту (температура 25–30 °С). Після заливання спирту та перевірки його температури приносять (по одній) конічні колби з розчином азотнокислої ртуті та по черзі обережно переливають їх у реакційні колби (балони), починаючи з першої колби, залитої спиртом. Після завантаження колб козирки витяжної вентиляції опускають.

Для спостереження за температурою в одну кулясту колбу (чи декілька колб) вставляють термометр, показання якого через кожні 5–10 хв заносять у журнал.

Через 5–10 хв після завантаження колб температура досягає 50–60 °С. Потім спочатку слабо, потім сильніше виділяються білі пари (етилнітрит, етилнітрат, ацетальдегід, вуглекислий газ), температура досягає 77–85 °С. На дно скляних

балонів випадають кристали гримучої ртуті. Все це відбувається впродовж 30–50 хв, після чого температура повільно падає до 70–65 °С упродовж 20 хв.

4.1.3. Промивання та очищення гримучої ртуті

Гримучу ртуть і маточні розчини зливають на спеціальних зливних столах, встановлених у реакційних відділеннях. Зливний стіл – це дерев'яний майданчик, прикріплений на кронштейнах до стіни та обшитий згори листовою гумою (рис. 4.2). У центрі столу є отвір для вільного проходу горловини кулястої колби (балона). До столу проведена вода з напірного бака. Під зливним столом встановлюють дерев'яну або вініпластову конусоподібну посудину з фальшивим дерев'яним дном, на дно та краї посудини поміщають фільтр із щільної бавовняної тканини або хлорвінілового полотна. В нижній частині посудини є штуцер із гумовим шлангом, через який маточний розчин і промивні води, що проходять через фільтр, стікають в уловлювач, розміщений у підвальному приміщенні.

В уловлювачі вода відстоюється, а залишки гримучої ртуті осідають на її дні. На один фільтр збирають не більше ніж 6 кг гримучої ртуті.

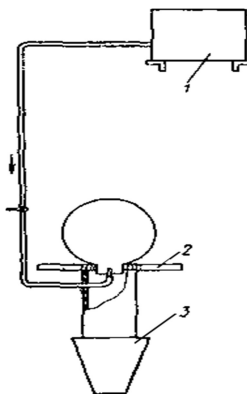


Рисунок 4.2 – Зливний стіл:
1 – бак для води; 2 – стіл; 3 – посудина

Для видалення шкідливих газоподібних продуктів під зливними столами є відводи витяжної вентиляції.

Гримучу ртуть промивають для відмивання кислот та інших розчинних домішок. На одних заводах обмежуються промиванням на зливному столі, на інших проводиться додаткове промивання в дерев'яних конусних посудинах із фальшивим дном. Промивання триває 30 хв до нейтральної реакції промивних вод. Промиту гримучу ртуть разом із серветкою-фільтратом виймають із посудини і переносять у фарфорову чашку з водою, з якої роговим совком порціями 300–400 г її передають на механічне просіювання. Просіяна волога гримуча ртуть надходить у спеціальні мішки й далі спрямовується в погрібець зберігання.

Погрібець зберігання сирої гримучої ртуті з трьох сторін оточений земляним валом. У ньому є пароводяне опалення та зовнішнє рефлекторне освітлення через вікна. Підлога покрита листовою гумою або лінолеумом. Гримуча ртуть зберігається в емальованих ваннах під водою в мішках із щільної бавовняної вибіленої тканини або льняного полотна по 6–8 кг у кожному мішку. Шар води над гримучою ртуттю поинен бути не меншим ніж 5 см. Для заливання ванн застосовують профільтрований конденсат пари.

4.1.4. Сушіння та сортування гримучої ртуті

Гримучу ртуть сушать у вакуум-сушильних апаратах, установлених в окремій обвалованій будівлі. Для прискорення сушіння гримучу ртуть заздалегідь зневоднюють на вакуум-фільтрі, встановленому в окремій кабіні. Вакуум-фільтр – дерев'яна посудина, обладнана двома штуцерами та фальшивим дном у вигляді знімних металевих решіток, установлених усередині посудини на спеціальних виступах. Середня частина штуцера сполучена з вакуум-лінією, нижня частина призначена для спуску води. На фальшиве дно в 1–2 ряди розстиляють бавовняну тканину.

Для зневоднення гримучу ртуть роговим совочком або совочком з органічного скла викладають на підготовлений фільтр, де її розрівнюють та ущільнюють гумовим бруском. Для запобігання верхнього шару гримучої ртуті від підсихання під час відсмоктування, її покривають фільтрувальним матеріалом і ще шаром вологої бавовняної тканини. Вакуум-відсмоктування триває 15–20 хв за розрідження 240–300 мм рт. ст. Вода зливається через спусковий штуцер у спеціальне відро й надходить у приміщення утилізації відходів. Залишковий вміст вологи в гримучій ртуті становить 5–10 %.

Зневоднену гримучу ртуть знімають із вакуум-фільтра разом із фільтрувальним матеріалом і передають на розкладку для сушіння. З цієї миті робота зі зневодненою гримучою ртуттю стає більш небезпечною, тому всі операції з нею повинні проводитися більш обережно та акуратно.

Вакуум-сушильні апарати, що використовуються для сушіння гримучої ртуті, являють собою горизонтальні клепані циліндри з двома кришками (рис. 4.3). Одна з кришок закріплена на петлях і щільно закривається важелями з ущільненням із гумової прокладки, інша кришка, теж із гумовою прокладкою, закріплена на пружинах і є вибивною (на випадок вибуху в апараті під час сушіння); вибивною кришкою вакуум-сушильний апарат установлюють до вибивного вікна kabіни. Всередині апарату розміщені одна під іншою три або чотири порожнисті плити, сполучені трубопроводами з паровою та водяною лініями.

Вакуум-сушильний апарат сполучений із вакуум-насосом, який приводиться до руху від електродвигуна. Управління процесом сушіння зазвичай зосереджується в машинному відділенні. Контрольні прилади встановлюють також у машинному відділенні або перед входом у kabіну.

Поверхню плит вакуум-сушильного апарату заздалегідь покривають листовим азбестом і згори двосторонньою цератою.

Гримучу ртуть совком із пластмаси або гуми розкладають на латунні покриті лаком лотки кількістю 300–500 г на кожен лоток. На лотках гримучу ртуть розрівнюють гумовою

гребінкою або гумовою лопаткою до отримання тонкого рівного шару без грудок. Для процесу сушіння розрівнювання має велике значення. Погане розрівнювання з шаром неоднакової товщини призводить до нерівномірного висушування та грудкування. Погано розрівняна та ущільнена гримуча ртуть після сушіння та зсипання дає грудочки, що не розпадаються, які роблять її менш сипучою.

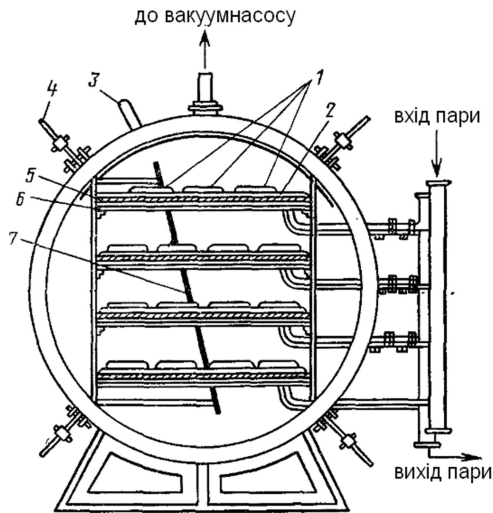


Рисунок 4.3 – Вакуум-апарат системи «Пассбург»:

1 – підлоточки з лотками для гримучої ртуті; 2 – картонні підставки; 3 – вхід повітря; 4 – задрайка; 5 – шар азбесту; 6 – плита; 7 – рідинний термометр

Лотки з гримучою ртуттю встановлюють на плити вакуум-сушильного апарату. В нього завантажують не більше ніж 1 кг гримучої ртуті по 3–4 лотки на плиту. Лотки на плитах не повинні стикатися один з одним. Плити обігріваються паром невеликого тиску або сумішшю гарячої води та пари з підігріванням води у встановлених для цієї мети бойлерах. Температуру суміші води та пари, що надходить у плити, підтримують у межах 90–110 °С. Під час обігрівання плит паром її температура повинна бути не вищою ніж 110 °С. У

сушильному апараті створюється вакуум не нижче ніж 600 мм рт. ст. за вакуум-метром. Тривалість сушіння повинно бути 40–60 хв.

На кожному заводі використовується свій режим сушіння. В процесі сушіння контролюють температуру пари, що входить в апарат, або гарячої води з парою, для чого в спеціальній кишені на вхідній паровій лінії встановлюється термометр. Крім того, спеціальним термометром вимірюють температуру повітря в апараті (не вище 50 °С). На більшості заводів температурний режим сушильних апаратів регулюється автоматично.

Повітря, що відсисається з апарату, містить пари води та пари ртуті, заздалегідь проходить конденсаційну колонку, де домішки конденсуються, після чого воду випускають у каналізацію, а ртуть час від часу вибирають із колонки.

Після закінчення сушіння обігрівання плит припиняють, перекидають кран на вакуум-лінії від вакуум-насосів і в апарат повільно та дуже обережно пускають повітря. Його подавання повинно бути відрегульованим так, щоб потік повітря не розпиляв із лотків суху гримучу ртуть.

На деяких заводах одночасно з подаванням повітря в апарат пускають холодну воду в плити для охолодження гримучої ртуті перед розвантаженням.

Зсіпання гримучої ртуті виконують в окремій кабіні, де встановлений спеціальний прилад зсіпання, управління яким виведене з кабіні. Лотки з сухою гримучою ртуттю переносять по одному в кабінку, де встановлюють у підлоточник приладу зсіпання. Заздалегідь на вологу тканину під воронкою приладу зсіпання встановлюють зважену коробку з щільного паперу. Потім робітник виходить із кабінки та поворотом руків'я нахиляє підлоточник із лотком над проміжною воронкою, під час цього порожня коробка піднімається й гримуча ртуть зсіпається через воронку в коробку. Спостереження за зсіпанням ведуть за допомогою системи дзеркал.

Коробку з гримучою ртуттю виймають із гнізда насипного приладу, протирають зовні та по торцю вологою

тканиною та переносять (після зважування та маркування) в спеціальному ящику в обвалований погрібець зберігання. В погрібці коробки з гримучою ртуттю розставляють на столах, оббитих сукном або повстиною, а згори накритих цератою.

У кожній коробці дозволяється зберігати не більше ніж 500 г сухої гримучої ртуті. Температура в погрібці зберігання сухої гримучої ртуті повинна бути 16–30 °С. Після місячного зберігання проводять повторний аналіз гримучої ртуті на визначення вологості.

4.1.5. Сучасний технологічний процес отримання гримучої ртуті

Сучасний технологічний процес отримання гримучої ртуті аналогічний у низці країн. Так, у Німеччині гримучу ртуть готували в скляних колбах об'ємом 50 л. У колби заливали 7 000 г спирту й потім додавали розчин нітрату ртуті. Для його приготування 750 г ртуті розчиняли в 6 750 г азотної кислоти (густина 1,383). Під час отримання білої гримучої ртуті до розчину ртуті в азотній кислоті додавали 2 г міді та 4 мл концентрованої соляної кислоти. До того, як спирт і розчин нітрату ртуті змішували, їх нагрівали до 32 °С. Через 10–15 хв після додавання розчину нітрату ртуті до спирту починалася реакція з утворенням білої пари (азотно-етилловий ефір). Пара випаровувалася з горла колби й потім відсисалася за допомогою особливого відсисаючого приладдя. Увесь процес триває 50 хв. Після закінчення основної реакції додавали 1 л спирту й реакція припинялася.

Вміст колби виливали на подвійний суконний фільтр; гримучу ртуть, що виділилася, промивали водою до нейтральної реакції. Маточник і промивну воду випускали в освинцьовані дерев'яні чани з особливим приладдям для уловлювання залишків гримучої ртуті, які можуть проникнути через фільтрувальне сукно. Час від часу ці залишки знищували кип'ятінням із вапняним молоком. Стічну воду з цього уловлювального приладдя збирали ще раз у дерев'яний чан і час

від часу кип'ятили з вапняним молоком для усунення залишків гримучої ртуті, потім випускали в каналізацію. Ще вологу гримучу ртуть закладали в гутаперчеві посудини, які переносили в сушильну шафу на лотки. Температура сушіння становила 45–50 °С.

Перед переробленням у капсульному виробництві готову гримучу ртуть відсівали через сито, що коливалося. Вихід становив 900 г сухої гримучої ртуті на 750 г ртуті, тобто 120 %.

На низці заводів Німеччини в одній операції застосовували 1 кг металевої ртуті, 9 кг азотної кислоти (густина 1,399) і 10 л етилового 96,6–95%-го спирту. Для отримання білої гримучої ртуті додавали 0,01 кг червоної міді та 5 мл концентрованої соляної кислоти. Розчин азотнокислої ртуті підігрівали до 45 °С. Важливо зазначити про застосування на деяких німецьких заводах для осадження гримучої ртуті керамічних турил (балонів) місткістю 75 л. У верхній частині турили був широкий завантажувальний люк, у донній частині був отвір (що закривався пробкою) для вивантаження продукту, в бічній поверхні – оглядове скло для спостереження за ходом реакції.

У реакційному відділенні зазвичай знаходилось 16–20 турил. Процес у турилах тривав 1,5 год. Для прискорення охолодження в кожен реактор додавали 0,5 л 60–70%-го спирту. З турили гримучу ртуть вивантажували в підставлену керамічну посудину, потім промивали (декантацією) в спеціальних чашках із пластмаси; подальше промивання проводили в конічних скляних воронках місткістю 8–10 л. Вихід під час проведення однієї операції становив 1,3 кг гримучої ртуті (130 %).

4.1.6. Способи безперервного отримання гримучої ртуті

Одним із перших патентів (1922 р.) на спосіб безперервного отримання гримучої ртуті був отриманий Бернесом.

Установка Бернеса наведена на рисунку 4.4. Реакційна камера 16 встановлена на цапфах 12, 20, через трубки 9, 13 гаряча або холодна вода або пара може увійти до простору між реакційною камерою та сорочкою 15. У кришці 19 реакційної камери закріплені термометр 14 і трубка 18, що відводить пару в уловлювач 22, конденсатор 21 і скруббер 23. Для відведення рідини з сорочки є клапан 17.

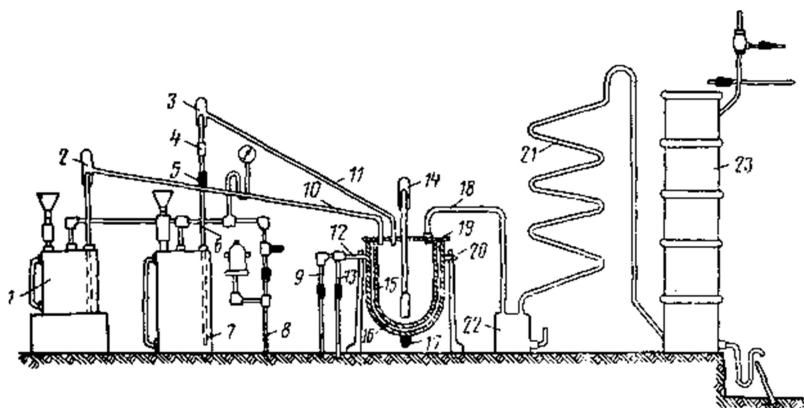


Рисунок 4.4 – Установка Бернеса для безперервного отримання гримучої ртуті: 1, 7 – посудини; 2, 3, 16 – камери; 4 – пристрій; 5, 17 – клапани; 6, 8, 9, 10, 11, 13, 18 – трубки; 12, 20 – цапфи; 14 – термометр; 15 – сорочка; 19 – кришка; 21 – конденсатор; 22 – уловлювач; 23 – скруббер

У посудинах 1 і 7 розміщені спирт і розчин азотнокислої ртуті. Під дією стислого повітря (трубка 8) рідина може перейти в камери 3, 2 і далі по трубках 10 і 11 – у реакційну камеру. Подавання рідини в реакційну камеру контролюється клапаном 5 і пристроєм 4 трубки 6, яка подає рідину в камеру 3. Коли реакційна камера заповнюється, подавання реагентів припиняється, а по закінченні утворення пари, обігрівання вимикають, реакційну камеру охолоджують і потім вивантажують.

У 1934 р. Майснером був отриманий також патент на спосіб неперервного виробництва гримучої ртуті. За його

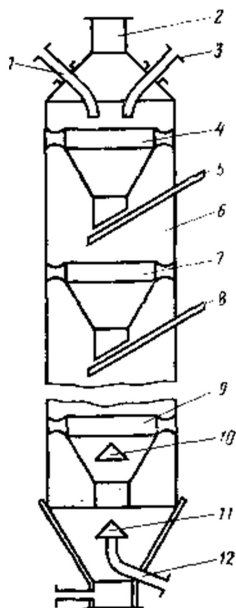


Рисунок 4.5 – Схема установки Майснера:

- 1 – трубка для подавання спирту; 2 – трубка для відсмоктування повітря; 3 – трубка подавання розчину азотнокислої ртуті; 4, 7, 9 – воронки гримучої ртуті; 5, 8 – клапани; 10 – воронка охолодження; 11 – ковпачок для очищення повітря; 12 – трубка подавання повітря

способом розчин азотнокислої ртуті та спирт у належній кількості безперервно надходять в апарат (рис. 4.5) згори. Суміш послідовно проходить низку відповідних відділень (воронки) разом із гримучою ртуттю, що утворюється.

Швидкість проходження рідини через апарат регулюється так, щоб реакція закінчилася до моменту випуску вмісту апарату. Температурний режим під час реакції визначається, з одного боку, температурою нагрітих газів, що виділяються під час взаємодії ртутного розчину і спирту, з іншого –

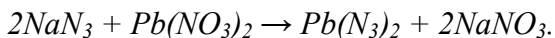
температурою просмоктуваного через апарат повітря, яке відносить газоподібні продукти реакції в поглинальний пристрій. Отже, апарат діє як теплообмінник. Апарат Майснера являє собою циліндр, закритий з обох боків. Ртутний розчин і спирт подаються в апарат по трубках 1 і 3. Реакція починається

у воронці 4, триває у воронці 7 і закінчується у воронці 9. Час перебування реагуючої суміші в тій або іншій воронці регулюється за допомогою клапанів 5, 8. Гримуча ртуть, що утворилася, разом із маточним розчином надходить потім послідовно на низку воронок, що мають особливі конусоподібні додаткові пристрої. Спускаючись по них, маточний розчин і гримуча ртуть поступово охолоджуються, швидкість переміщення регулюється клапанами. Воронка 10 охолоджується водою. Остаточо охолоджений маточний розчин і гримуча ртуть виходять із апарату через отвір. Газоподібні продукти реакції відсисаються через трубку 2, повітря надходить в апарат через трубку 12.

За даними Майснера, апарат діаметром 300 мм і заввишки 2 м для безперервного виробництва гримучої ртуті за 8 год роботи дає близько 30 кг гримучої ртуті. За звичайним способом для цієї продуктивності необхідно 12 балонів. За Майснером, цей спосіб має низку переваг, а саме: висока продуктивність, невеликі капітальні витрати на апаратуру та будівлю, невеликі витрати на обслуговування та ремонт, відсутність у приміщенні крихкої апаратури, що б'ється, повною герметичністю процесу тощо.

4.2. Азид свинцю. Способи отримання азиду свинцю

Виробництво азиду свинцю в заводських умовах здійснюється в процесі реакції обмінного розкладання між азидом натрію та нітратом свинцю:



Нині в основному виробляють декстриновий азид свинцю. Для спеціальних цілей готується в невеликих кількостях кристалічний (не флегматизований і не гранульований) азид свинцю.

Окрім кристалічного та декстринового азиду свинцю, відома низка інших різновидів азиду свинцю; з них будуть цікавими такі:

- дрібний колоїдний азид свинцю;
- полівінілспиртовий азид свинцю;
- дрібний декстриновий азид свинцю.

4.2.1. Способи періодичного отримання азиду свинцю

4.2.1.1. Виробництво декстринового азиду свинцю

Технологічні процеси отримання азиду свинцю навіть за одним і тим самим варіантом на різних заводах в окремих операціях відрізняються один від одного (за завантаженням, за використовуваною апаратурою та приладдям, за окремими прийомами проведення процесу). Загальними для всіх заводів є концентрації розчинів основних початкових речовин, температурний режим процесу та послідовність операцій.

Для приготування розчинів азиду натрію, азотнокислого свинцю та декстрину, а також для промивання готового продукту застосовується дистильована або конденсаційна вода, що отримується конденсацією пари, що надходить із котельної в змішувик холодильника.

Для отримання декстринового азиду свинцю застосовують 8%-й розчин азотнокислого свинцю, 3%-й розчин азиду натрію і 5%-й розчин декстрину.

Приготування розчину декстрину. Розчин декстрину, що використовується для осадження азиду свинцю, повинен мати густину 1,01–1,03 г/см³.

Розчин декстрину готують у скляній посудині. Практично беруть наважку 60–75 г на 1 л дистильованої води з температурою 25 °С. Приготовлений розчин відстоюють не менше ніж 3 год, потім переміщують в інший резервуар, ареометром перевіряють густину та фільтрують через фільтр, що складається з льняного полотна та фланелі. Термін зберігання розчину – не більше 3 діб.

Приготування розчину азотнокислого свинцю. Розчин азотнокислого свинцю концентрації $8 \pm 0,5 \%$ готують у хромонікелевій або фарфоровій ємності для розчинення з механічною дволопатевою мішалкою (40–50 об/хв) шляхом розчинення $Pb(NO_3)_2$ у водному конденсаті з розрахунку отримання розчину, що містить надлишок азотнокислого свинцю кількістю 18 %.

В ємність для розчинення заливають 2/3 розрахованого об'єму водного конденсату та вмикають мішалку; потім завантажують наважку азотнокислого свинцю та вміст ємності для розчинення перемішують не менше ніж 15 хв. Після закінчення розчинення вимикають мішалку і в ємність для розчинення додають решту 1/3 частину водного конденсату. Розчин знову перемішують не менше ніж 10 хв і за вимкненої мішалки нейтралізують вільну азотну кислоту, що міститься в розчині азотнокислого свинцю, 10%-м розчином їдкого натрію.

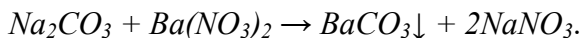
Нейтралізований розчин перемішують (10 хв), відстоюють не менше ніж 1 год (із вимкненою мішалкою) і направляють на аналіз (концентрації розчину та кислотності). Після відповідного коригування розчин самоплинно спускають на хромонікелеву або фарфорову воронку вакуум-фільтра, де укладені два байкові круги з прокладеним між ними аркушем фільтрувального папера, байковий мішок і круг із міткालю.

Профільтрований розчин азотнокислого свинцю за допомогою вакууму піднімають у мірник.

Приготування розчину азиду натрію. Розчин азиду натрію ($3 \pm 0,5 \%$) готують у водному конденсаті в хромонікелевій або фарфоровій ємності для розчинення, яка є апаратом циліндричної форми зі сферичним днищем, в якому є штуцер для зливання розчину. Ємність для розчинення обладнана пластмасовою або дерев'яною механічною мішалкою (40–50 об/хв.).

В ємність для розчинення заливають приблизно 2/3 її об'єму водного конденсату, вмикають мішалку та завантажують розраховану та зважену наважку азиду натрію. Після 20 хв

перемішування азид натрію очищають від домішок згідно реакції



Необхідна кількість азотнокислого барію розраховується за рівнянням реакції з урахуванням даних аналізу азиду натрію.

До розчину азиду натрію за працюючої мішалки підливають розчин азотнокислого барію. Для перевірки повноти осадження вуглекислих солей натрію невелику порцію розчину фільтрують у пробірку та підливають декілька крапель розчину азотнокислого барію. Якщо при цьому випадає муть (вуглекислий барій), то додатково очищають розчин азиду натрію до повного осадження вуглекислих солей.

Після очищення розчину (проби на недостачу та надлишок нітрату барію) мішалку вимикають і в ємність для розчинення додають воду до розрахованого об'єму.

Кількість їдкого натрію

Після 20 хвилин перемішування мішалку вимикають, і відстоюють розчин упродовж 30 хвилин. Якщо лабораторна перевірка концентрації розчину азиду натрію дає задовільні результати, то до його додають розчин їдкого натрію концентрацією $10 \pm 0,5$ %. Кількість їдкого натрію розраховують, виходячи з необхідної лужності розчину $0,5 \pm 0,01$ %, з урахуванням наявності їдкого натрію в початковому азиді натрію.

Після додавання розчину їдкого натрію розчин азиду натрію перемішують не менше ніж 3 хвилини, і за задовільних результатів аналізу розчин фільтрують через два кружки з байки з прокладеними між ними листами фільтрувального папера і байковий фільтр, зшитий у вигляді мішка.

Профільтрований розчин азиду натрію передають у мірники (рис. 4.6).

Азид свинцю осаджують у хромонікелевій ємності (рис. 4.7) з сорочкою та хромонікелевою або дерев'яною механічною мішалкою (60–80 об/хв) в окремій кабіні.

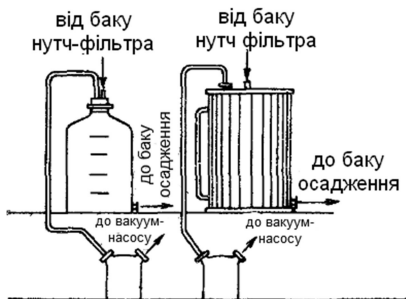


Рисунок 4.6 – Мірники для розчинів азиду натрію та нітрату свинцю

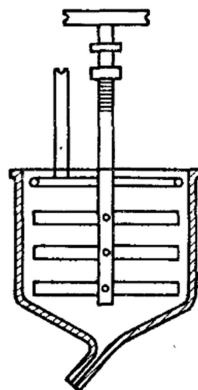


Рисунок 4.7 – Ємність для осадження азиду свинцю

Осадження декстринового азиду свинцю виконується таким способом.

Ємність для осадження підігрівають гарячою водою, що надходить із бойлера, за температури на вхідній лінії в сорочку бака осадження 50–75 °С із таким розрахунком, щоб злитий у ємність осадження розчин азотнокислого свинцю мав температуру 55–60 °С. З мірника заливають заздалегідь підігрітий до температури 60–70 °С розчин азотнокислого свинцю, потім через стіну заливають розчин декстрину. Після закінчення зливу розчину декстрину вмикають мішалку та вміст ємності осадження перемішують не менше ніж 3 хв. Потім із мірника підливають тонким струменем 3%-й розчин азиду натрію. Розчини азотнокислого свинцю та азиду натрію на осадження подають по хромонікелевому трубопроводу або гумовому шлангу, кінці якого обтягнуті шовковою сіткою.

Температура азиду натрію, що надходить на осадження розчину, повинна бути 20–30 °С. Злив розчину азиду натрію відбувається за особливим режимом упродовж 85–110 хв, потім подавання гарячої води припиняють і для охолодження вмісту ємності до температури приміщення подають холодну воду.

Температура повітря в кабіні осадження повинна бути не нижчою ніж 16 °С.

Перед спуском азиду свинцю на воронку вакуум-фільтра вкладають круг із бавовняної тканини (міткалю або бязі), аркуш фільтрувального папера та мішок із міткалю або льняного полотна. Мішок у нижній частині має розріз, який перед укладанням на воронку зашнуровують через петлі сутажним шнуром.

За допомогою спеціального приладдя через стіну кабіні відкривають спусковий отвір ємності осадження. Маточний розчин з азидом свинцю (за працюючої мішалки) по гумовому шлангу спускають на воронку вакуум-фільтра на підготовлений фільтр в один прийом за вакууму 200–500 мм рт. ст. Азид свинцю віджимають від маточного розчину не менше ніж 3 хвилини. Маточний розчин далі направляють у кабінку, де встановлені уловлювачі та ємність для розкладання, і розпочинають промивання азиду свинцю.

Промивання азиду свинцю. Для видалення зі стінок ємності для осадження залишків азиду свинцю ємність у декілька прийомів промивають водним конденсатом. Після промивання воду з азидом свинцю спускають на вакуум-воронку за вакууму до 700 мм рт. ст. (на воронці). Спусковий отвір закривають лише після ретельного промивання ємності осадження.

Промивання виконують водним конденсатом за декілька прийомів. Після промивання водою промивають (зневоднюють) спиртом, що подається в 2–3 прийоми через кільце. Для кращого промивання дають витримку без вакууму впродовж 2–3 хв, потім спирт відсисають упродовж 2–5 хв за вакууму 250–400 мм рт. ст.

Із воронки вакуум-фільтра азид свинцю розвантажують і переносять на стіл спеціальним підйомним пристосуванням, що складається з залізного поворотного крана, двох металевих прогумованих крЮків, підвішених на міцних шнурках, і системи управління, змонтованої зовні кабінки на стіні. Поворотно-підйомний кран підводять до воронки вакуум-фільтра,

навішують петлі мішка на великий крюк підйомного крана, виходять із кабіни та закривають двері на засувку.

Обертанням спеціального руків'я спочатку піднімають мішок з азидом свинцю з воронки вакуум-фільтра (вище її країв) і потім відводять його вбік до столу, де і встановлюють точно над заздалегідь приготовленим алюмінієвим лотком із бакелітовим покриттям. Якщо фільтрувальний мішок має сутажний шнур на нижній поверхні, то шнур висмикують, дещо піднімають мішок, розріз розходитьса й азид свинцю висипається на лоток. Під час застосування звичайного мішка його перевертають, і азид свинцю висипається на лоток; залишки азиду свинцю видаляють із мішка, струшуючи його за допомогою шнура. Мішки замочують у відрі з водою. Лоток із азидом свинцю переносять у кабіну розкладки, потім направляють на сушіння.

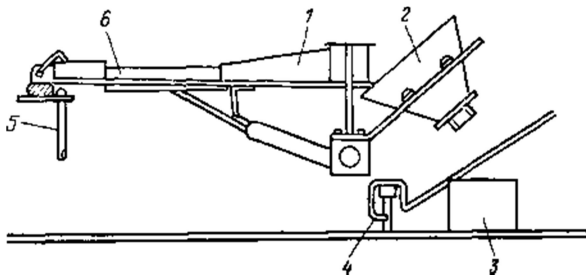


Рисунок 4.8 – Прилад для зсипання:

1 – підлоточник приладу; 2 – картонна воронка; 3 – папкова коробка; 4 – ложечка для відбору проб; 5 – гумовий упор; 6 – підлоточник із лотком для азиду свинцю

Азид свинцю сушать у вакуум-сушильному апараті з паровим або водяним обігрівом за температури 60–70 °С і вакууму не нижче ніж 600 мм рт. ст. Тривалість сушіння на різних заводах коливається від 0,75 год до 2 год. Температура контролюється за термометром; верхня межа температури контролюється автоматично з електросигналізацією.

Апарат установлюють в окремій кабіні. Всередині апарату є порожнисті плити, в які подають пару або гарячу воду.

На плити укладений шар азбесту завтовшки 2–5 мм, покритого цератою, та картонні підставки з повітряним проміжком 2–4 см. Картонні підставки також покриті цератою, і на них установлюють лотки з азидом свинцю на підлоточнику з щільного папера.

Зсіпання та просіювання декстринового азиду відбувається в окремій кабіні на приладі для зсіпання (рис. 4.8), що складається з картонної воронки 2, підлоточника 6 і пристосування для відводу та підведення коробок, сполучених через систему важелів із черв'ячним гвинтом. Зсіпання проводиться через сітку № 15 – 11, натягнуту на отвір зсіпання воронки, в картонні коробки.

У коробки вкладають етикетки з надписом: № партії, № осадження, № коробки, найменування виробу, дата виготовлення та маса. Коробку обережно закривають кришкою та переносять у погрібець.

4.2.1.2. Отримання кристалічного азиду свинцю

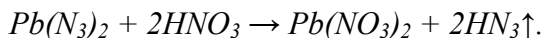
Отримання кристалічного азиду свинцю здійснюється в тій самій апаратурі, що й отримання декстринового азиду свинцю.

Початкові розчини: 10%-й водний розчин азиду натрію та 15%-й водний розчин нітрату свинцю. Розчини готуються аналогічно приготуванню відповідних розчинів під час отримання декстринового азиду свинцю. З азиду натрію видаляються карбонати та луг, розчин нітрату свинцю підкисляється для запобігання гідролізу азиду свинцю, що приводить до утворення основної солі. Осадження виконується в ємності з мішалкою та з нижнім спусковим штуцером за кімнатної температури. Отриманий азид свинцю після відділення від маточного розчину, промивання та віджимання на вакуум-воронці піддається сушінню та сортуванню.

Знищення відходів азиду свинцю. Ініціюючі вибухові речовини зазвичай не горять, а детонують і, отже, знищувати відходи ІВР шляхом спалювання не можна. Відносно великі їх

кількості знищують підриванням, невеликі кількості розкладають хімічним шляхом.

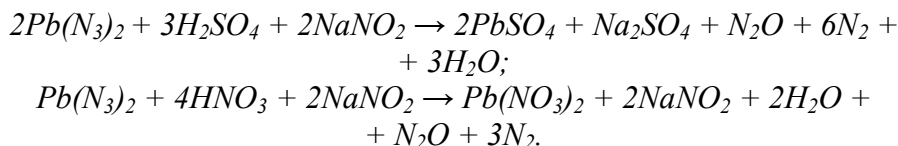
Азид свинцю легко розкладається кислотами, але під час цього виділяється дуже токсичний і вибухонебезпечний азотистий водень



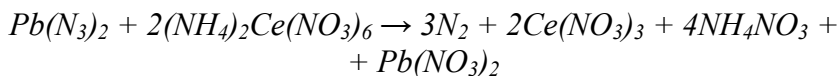
Шляхом введення в реакційне середовище окисника азотистоводневої кислоти можна спокійно проводити процес розкладання.

Відома низка шляхів розкладання відходів азиду свинцю (маточні розчини, промивні рідини та відходи сухого або вологого азиду свинцю).

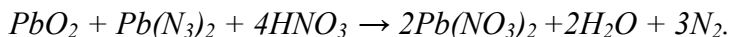
1. За наявності нітриту натрію реакція розкладання $Pb(N_3)_2$ азотною, сірчаною або оцтовою кислотою проходить без виділення азотистоводневої кислоти



2. Замість нітриту натрію можна застосовувати амонійцерій (IV) нітрат



або двоокис свинцю



3. Після розчинення азиду свинцю в 10%-му розчині ацетату амонію додається 10%-й розчин біхромату натрію або калію до моменту випадіння осаду жовтого хромату свинцю.

Для контролю за повнотою розкладання азиду свинцю додається розчин хлориду заліза. Поява червоного забарвлення свідчить, що азид свинцю ще є в розчині.

Для *знищення відходів* виробництва азиду свинцю найчастіше їх розкладають азотною або сірчаною кислотою за наявності нітриту натрію. Операція розкладання проводиться у фарфоровій ємності розкладання, що розміщена в окремій кабіні в спеціальному приямку. Кабіна, де виконують розкладання залишків азиду свинцю, повинна мати належну вентиляцію. В нижній частині ємності розкладання є штуцер зі шлангом, обладнаним затиском. З ємності вакуум-фільтра в ємність розкладання розчин надходить гумовим шлангом самоплинно. Потім заливають 10%-й розчин нітриту натрію і за працюючої мішалки підливають через стіну через алюмінієву воронку 60–62%-й або 30%-й розчин азотної кислоти. Перемішування відбувається 15–20 хвилин. Знешкоджений розчин спускають у відстійні каналізаційні колодязі. Кабіна, де виконують розкладання залишків азиду свинцю, повинна мати належну вентиляцію.

4.2.1.3. Виробництво азиду свинцю в Німеччині та США

У Німеччині під час осадження азиду свинцю в апаратурі періодичної дії процес проводили таким способом. Готували 3%-й розчин азиду натрію і 7,5–9,0 %-й розчин нітрату свинцю, в який вводили 0,2 % декстрину; рН розчину повинно дорівнювати 7. Під час осадження азиду свинцю в реактор заливали розчин нітрату свинцю, нагрітий до 60 °С і додавали відразу декілька літрів розчину азиду натрію, після чого поступово (впродовж 1 год) підливали за 60 °С увесь інший розчин азиду натрію. Осадження виконували в апараті з нержавіючої сталі з механічною мішалкою та сорочкою.

Після осадження розчин охолоджували до 20–25 °С і вміст виливали на фільтр. Під час розвантаження апарату робітником (через захисну стіну) мішалку піднімали й

перевертали апарат за допомогою черв'ячної передачі. Відфільтрований продукт промивали водою та сушили так само, як і під час безперервного осадження. За одну операцію отримували 3,3 кг азиду свинцю.

Азид свинцю, отриманий за цим технологічним процесом, мав гравіметричну густину $1,3\text{--}1,6\text{ г/см}^3$, вологість зазвичай не перевищувала $0,1\%$. Витрата матеріалів на 1 кг азиду свинцю становила: $0,45\text{--}0,48$ кг азиду натрію; $1,40\text{--}1,42$ кг нітрату свинцю; $0,041\text{--}0,045$ кг декстрину і $0,019\text{--}0,020$ кг їдкого натрію.

На деяких заводах США використовують аналогічний метод отримання декстринового азиду свинцю.

Використовується жовтий картопляний декстрин, що містить не більше ніж $0,2\%$ нерозчинної речовини. Вважають, що якість декстрину може бути поліпшена шляхом переосадження його з водного розчину спирту.

Під час виробництва декстринового азиду свинцю в США використовуються розчини таких концентрацій: азотнокислий свинець $7,325 \pm 0,0750\%$, азид натрію $3,175 \pm 0,025\%$ і $4,1$ г декстрину на 1 л розчину.

Нітрат свинцю береться з надлишком в 10% від теоретичного. До розчину азотнокислого свинцю та азиду натрію додаються незначні кількості їдкого натрію для нейтралізації кислотності (розчин у воді нітрату свинцю зазвичай буває кислим – $\text{pH} = 4,2\text{--}4,4$) і для запобігання гідролізу нітрату свинцю. Так, на $73,9$ кг нітрату свинцю додається $25\text{--}30$ г *NaOH* у вигляді розбавленого розчину. Декстрин кількістю $4,1$ кг, попередньо розчинений у 100 мл води, вливають у розчин нітрату свинцю, після чого концентрація останнього доводиться до $7,325 \pm 0,07\%$. Потім розчин нітрату свинцю з декстрином з ємності-сховища подається в мірник із нержавіючої сталі. Готується розчин азиду натрію $3,175 \pm 0,020\%$ з добавкою *NaOH* у гранулах для нейтралізації кислоти, що утворюється під час взаємодії нітрату свинцю з азидом натрію.

Осадження азиду свинцю проводиться в круглдонній ємності з нержавіючої сталі зі сталевою сорочкою та чотирилопатевою мішалкою з нержавіючої сталі (швидкість обертання 95 об/хв).

Близько 60 л розчину нітрату свинцю з ємності-сховища надходить у мірник із нержавіючої сталі, де розчин підігрівається за допомогою змійовика, за яким проходить гаряча вода. Заливаючи підігрітий розчин в ємність для осадження, циркуляцією води через сорочку ємності доводять температуру розчину до 57,5–60,0 °С.

З ємності-сховища розчину азиду натрію 50 л розчину переводять в інший мірник із нержавіючої сталі. Вмикають в ємності осадження мішалку і за температури 57,5–60,0 °С приливають у бак розчин із швидкістю 2 л/хв. Коли розчин увесь підлитий, пускають у сорочку холодну воду. Перемішування продовжується до зниження температури до 30 °С, за якої припиняють перемішування і, коли азид свинцю відстоїться, виконують декантацію маточника в бак для розкладання азиду свинцю. Осад азиду свинцю поміщають у гумове відро і переміщують на вакуум-фільтр із фільтрувальною тканиною. Далі виконують на фільтрі чотирикратне промивання водою, промивну воду направляють в ємність для розкладання азиду свинцю (на нітрит натрію та азотну або сірчану кислоту). Азид свинцю з вологістю близько 24–26 % упаковують у барабани для перевезення.

Увесь цикл осадження триває 60 хв, за одну операцію отримують 3,45 кг азиду свинцю (вміст $Pb(N_3)_2$ дорівнює 92,3 %).

4.2.1.4. Сучасне виробництво азиду свинцю

Технологічний процес виробництва азиду свинцю в Україні складається з таких операцій:

- приготування очищеної води;
- приготування розчину декстрину;
- приготування розчину свинцю азотнокислого;

- приготування розчину барію азотнокислого;
- приготування розчину натрію їдкоого;
- приготування розчину азиду натрію;
- приготування розчину натрію азотисто-кислого;
- приготування розчину концентрованої азотної кислоти, з концентрацією $60 \pm 3 \%$;
- осадження азиду свинцю;
- фільтрація, сушіння та розсипання азиду свинцю;
- просіювання та зважування азиду свинцю;
- формування партій азиду свинцю;
- транспортування азиду свинцю;
- зберігання, облік, приймання та видача азиду свинцю;
- розкладання залишків азиду свинцю в апараті осадження та апараті ФСР.

Операція приготування *очищеної води* проводиться в електродистиляторах 1 марки ЕД-90 (рис. 4.9), продуктивністю 90 л/год. Водопровідна вода випаровується у випарнику електродистилятора, а пари, що утворюються, конденсуються в холодильнику 2. Очищена вода з холодильника трубопроводом спрямовується в збірник 3, а потім насосом 4 в апарати приготування розчинів. Очищена вода використовується для приготування необхідних у виробництві розчинів.

Приготування *розчину декстрину* проводиться в ємності 5. Для цього в ємність заливається очищена вода, вмикається мішалка, проводиться нагрівання води до температури $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ шляхом подавання гарячої води в сорочку. Заздалегідь просіяний декстрин у необхідній кількості завантажується за працюючої мішалки в ємність. Вміст ємності перемішується 20 хвилин. Після цього відключають мішалку і дають розчину відстоятися 3 години.

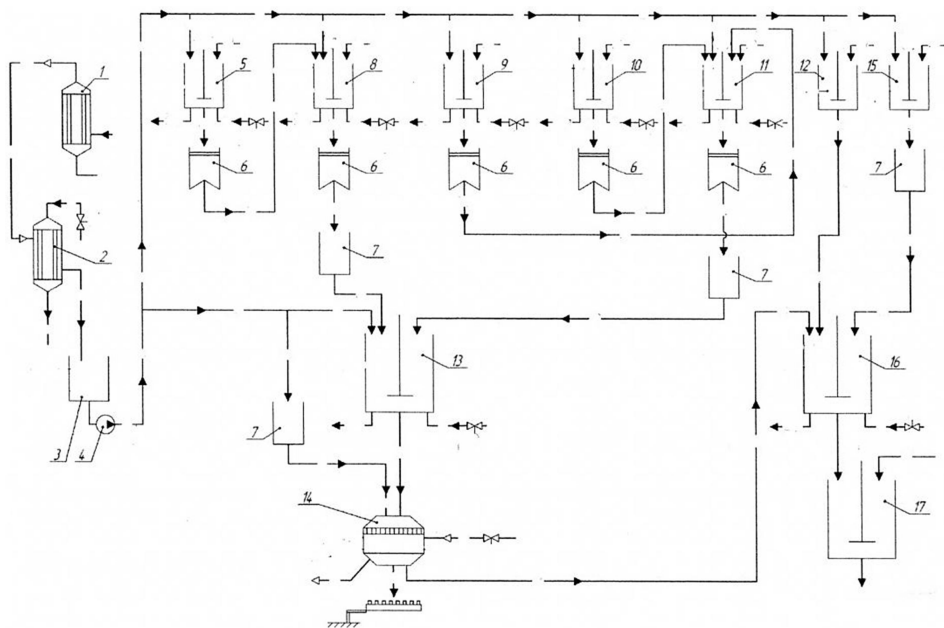


Рисунок 4.9 – Технологічна схема отримання азиду свинцю: 1 – електродистильатор; 2 – холодильник; 3 – збірник очищеної води; 4 – насос; 5 – ємність виготовлення розчину декстрину; 6 – вакуум-фільтр; 7 – мірник; 8 – ємність виготовлення розчину свинцю азотнокислого; 9 – ємність виготовлення розчину барію азотнокислого; 10 – ємність виготовлення розчину натрію їдкою; 11 – ємність виготовлення розчину азиду натрію; 12 – ємність виготовлення розчину нітриту натрію; 13 – ємність осадження; 14 – апарат ФСР; 15 – ємність виготовлення розчину азотної кислоти; 16 – ємність розкладання; 17 – ємність утилізації

Приготування розчину свинцю азотнокислого проводиться в ємності розчинення з мішалкою, що виконує 60–70 об/хв. В ємність заливається близько 2/3 об'єму води, завантажуються необхідна кількість свинцю азотнокислого за працюючої мішалки. Вміст ємності перемішується 15 хвилин. Потім додається залишкова кількість води та перемішується ще

10 хвилин. Відбирається проба за зупиненої мішалки на фізико-хімічний аналіз. За позитивного результату аналізу в ємність розчинення свинцю азотнокислого доливається розчин декстрину, що пройшов вакуум-фільтр 6, і зміст ще перемішується 5 хвилин. Отриманий розчин профільтровується на вакуум-фільтрі та з його збірника переміщується в ємність-збірник 7.

Приготування *розчину барію азотнокислого* проводиться в ємності розчинення 9 з нержавіючої сталі з мішалкою, що виконує 60–70 об/хв. В ємність заливається близько 2/3 об'єму води, завантажуються необхідна кількість барію азотнокислого за працюючої мішалки. Вміст ємності перемішується 15 хвилин. Потім додається залишкова кількість води та перемішується ще 10 хвилин. Відбирається проба за зупиненої мішалки на фізико-хімічний аналіз. За позитивного результату аналізу розчин профільтровується на вакуум-фільтрі та з його збірника переміщується в ємність приготування розчину азиду натрію 11.

Приготування розчину *натрію їдкого* проводиться в ємності розчинення 10 з нержавіючої сталі з мішалкою, що виконує 60–70 об/хв. В ємність заливається близько 2/3 об'єму води, завантажуються необхідна кількість їдкого натрію за працюючої мішалки. Вміст ємності перемішується 15 хвилин. Потім додається залишкова кількість води та перемішується ще 10 хвилин. Відбирається проба за зупиненої мішалки на фізико-хімічний аналіз. За позитивного результату аналізу розчин профільтровується на вакуум-фільтрі та з його збірника переміщується в ємність приготування розчину азиду натрію 11.

Приготування розчину *азиду натрію* проводиться в ємності розчинення 11 з нержавіючої сталі з мішалкою, що виконує 60–70 об/хв. В ємність заливається близько 2/3 об'єму води, завантажуються необхідна кількість азиду натрію за працюючої мішалки. Вміст ємності перемішується 15 хвилин. Потім додається регламентна кількість води та перемішується ще 10 хвилин. Відбирається проба за зупиненої мішалки на фізико-хімічний аналіз. За позитивного результату аналізу в розчин азиду натрію заливається відміряний об'єм їдкого натрію

і проводиться перемішування впродовж 15 хвилин. Потім проводиться осадження карбонатів додаванням барію азотнокислого та перемішуванням упродовж 25 хвилин. Додається розрахунковий надлишок барію азотнокислого, доливається залишок води, перемішується 10 хвилин і проводиться фізико-хімічний аналіз на лужність. Розчин азиду натрію профільтровується та перемішується в ємність-збірник розчину азиду натрію.

Приготування розчину *натрію азотистокислого* проводиться в ємності розчинення 12 із нержавіючої сталі з мішалкою, що виконує 60–70 об/хв. В ємність заливається близько 2/3 об'єму води, завантажуються необхідна кількість натрію азотистокислого за працюючої мішалки. Вміст ємності перемішується 15 хвилин. Потім додається залишкова кількість води та перемішується ще 10 хвилин. Відбирається проба за зупиненої мішалки на фізико-хімічний аналіз. За позитивного результату аналізу розчин натрію азотистокислого перемішується в необхідних кількостях в ємність розкладання 16.

Приготування розчину *концентрованої азотної кислоти*, концентрацією 60 ± 3 % проводиться в ємності приготування 15 з нержавіючої сталі з мішалкою. В ємність приготування розчину заливаються по черзі в необхідних кількостях вода та концентрована азотна кислота 98 %. Отриманий розчин азотної кислоти перемішується 15 хвилин і спрямовується в мірник 7.

Процес *осадження азиду свинцю* заснований на взаємодії розчину азиду натрію з додаванням їдкою натрію та розчину свинцю азотнокислого, що містить декстрин. Синтез азиду свинцю здійснюється в ємності осадження 13 (рис. 4.9, 4.10) у такому порядку. Вмикається в роботу мішалка, зливається в ємність необхідна кількість розчину свинцю азотнокислого, перемішується 15 хвилин із підігріванням до температури 55–65 °С. Далі поступово за допомогою насоса дозатора в ємність вливається розчин азиду натрію впродовж 67–73 хвилин.

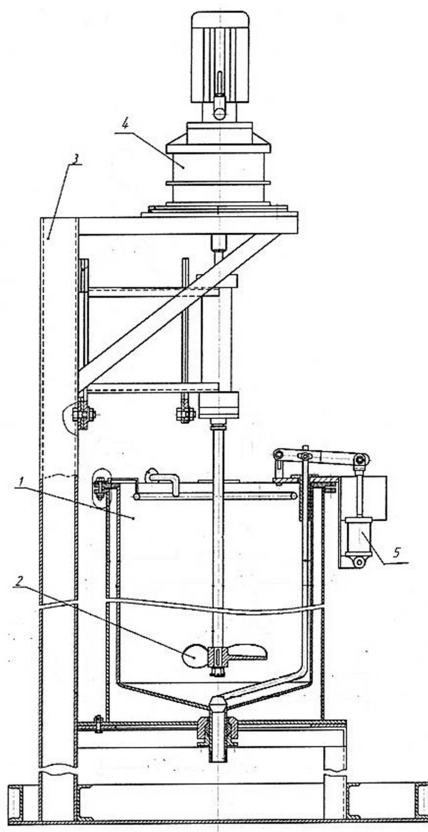


Рисунок 4.10 – Ємність осадження азиду свинцю: 1 – ємність синтезу; 2 – мішалка; 3 – станина; 4 – електродвигун; 5 – регулятор положення клапана сливу

Отриманий розчин азиду свинцю зливається на воронку апарату ФСР14 для виділення (*фільтрацією*) азиду свинцю з розчину (маточника) та подальшого промивання, висушування та розсіпання по коробках. Маточні та промивні води з апарату ФСР далі за допомогою вакууму надходять в ємність-збірник маточних і промивних вод, а потім в ємність розкладання 16. Промивання азиду свинцю на воронці проводиться в 4 прийоми. Перше промивання відбувається через ємність осадження, інші – через кришку апарату ФСР. Сушіння проводиться гарячим

повітрям, яке подається в нижню частину апарату ФСР. Зсіпання висушеного азиду свинцю в приймальну ємність проводиться за допомогою вібраторів. Перед зсіпанням азид свинцю просіюється через сітку з нержавіючої сталі. З приймальної ємності азид свинцю переміщується в апарат *розсіпання*. Коробки з сухим продуктом переносяться в нішу тимчасового зберігання.

Операція *просіювання та зважування* азиду свинцю проводиться в окремій кабіні на спеціальному приладді, що складається з воронки з нержавіючої сталі та шовкової сітки, гумового кільця та механізму для подавання й видалення коробок. Для цього коробки з сухим продуктом переносяться з ніші тимчасового зберігання в кабінку та проводиться операція просіювання та зважування азиду свинцю по 495–505 г у коробку.

Загальна партія азиду свинцю *формується* з декількох окремих осаджень в об'ємі тризмінного виготовлення не більше ніж 120 кг і супроводжується необхідною документацією.

Транспортування азиду свинцю в погрібець зберігання здійснюється вручну в шестимісних підносах із верхньою кришкою з ніші тимчасового зберігання.

Зберігання азиду свинцю проходить у коробках з електропровідного поліетилену з кришкою, що закривається вільно. Температура зберігання азиду свинцю від 16 °С до 30 °С за відсутності прямих сонячних променів, термін його зберігання – 3 місяці з дня виготовлення. *Облік, приймання та видання* азиду свинцю проводиться за правилами внутрішніх документів.

Розкладання залишків азиду свинцю в апараті осадження та апараті ФСР, що потрапляють у маточний розчин, проводиться в ємності розкладання 16 додаванням розчину натрію азотистої кислоти та концентрованої азотної кислоти, концентрацією $60 \pm 3 \%$ і перемішуванням упродовж 20 хвилин. Розчин, що розклався, переміщується в ємність утилізації, в нього додається сода кальцинована та спускається у відстійні каналізаційні колодязі.

4.3. Тринітрорезорцинат свинцю (ТНРС). Виробництво (ТНРС)

Тринітрорезорцинат свинцю (ТНРС) отримують нефлегматизований (кристалічний) і флегматизований. Як флегматизатор-гранулятор із метою отримання сипкого продукту застосовують різні речовини.

Нефлегматизований ТНРС застосовується в краплинних складах, спеціальних електрозапалах, а також у складах накольної дії.

Виробництво ТНРС належить до вибухонебезпечних операцій (категорія А_л). Під час поводження з ним робітники повинні бути обережними і дотримуватися безумовного виконання інструкції з ведення технологічного процесу та правил техніки безпеки. Устаткування з виробництва ТНРС аналогічно устаткуванню з виробництва азиду свинцю.

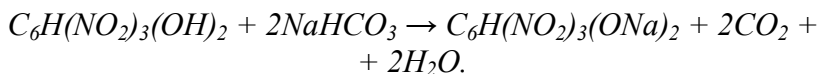
Основні початкові продукти для виробництва ТНРС – стифнінова кислота, бікарбонат натрію, оцтова кислота, азотнокислий свинець, етиловий спирт.

4.3.1. Приготування розчину стифнату натрію

Розчин стифнату натрію готують у спеціальній фарфоровій ємності або ємності з нержавіючої сталі, обладнаної дерев'яною або пластмасовою механічною мішалкою (40–50 об/хв).

Для отримання ТНРС застосовують 4%-й розчин стифнату натрію (концентрація розчину є розрахунковою величиною в перерахунку на суху речовину).

В ємність для розчинення наливають води (конденсату) до половини його об'єму; воду нагрівають гострою парою до 70–80 °С і пускають у хід механічну мішалку. Потім обережно засипають в ємність наважку стифнінової кислоти та переводять її в стифнат натрію, для чого до розчину (суспензії) стифнінової кислоти підливають розчин бікарбонату натрію та перемішують упродовж 40–60 хвилин.



Після завантаження бікарбонату натрію в ємність доливають воду до 300 л. Щоб уникнути утворення основного стифнату свинцю під час осадження, розчин стифнату натрію підкисляють оцтовою кислотою з розрахунку 500 мл 75%-ї оцтової кислоти на 100 л розчину. Після підкислення розчин перемішують 40–60 хв. Приготовлений розчин стифнату натрію самоплинно спускають на вакуум-фільтр, де фільтрують через шар фланелі або байки і мішок із фланелі або байки, в який укладений подвійний шар фільтрувального папера. В ємності вакуум-фільтра розчин стифнату натрію підігрівають до 65–75 °С, після чого він засмоктується в мірники (циліндричні посудини з нержавіючої сталі, що мають нижній патрубок).

4.3.2. Приготування розчину азотнокислого свинцю

15%-й розчин азотнокислого свинцю готують так само, як у виробництві азиду свинцю з тією лише різницею, що перед засмоктуванням у мірники розчин азотнокислого свинцю підігрівають до температури 65–75 °С.

4.3.3. Отримання тринітрорезорцинату свинцю

ТНРС отримують (осаджують) в ємності для осадження, що являє собою циліндричну посудину з нержавіючої сталі, з похилим днищем. Нахил зроблений у бік спускового штуцера з гумовим шлангом для спуску вмісту ємності осадження на воронку вакуум-фільтра. Спусковий шланг проходить через спеціальне затискне приладдя. Ємність обладнана пластмасовою або дерев'яною механічною мішалкою (40–60 об/хв). За роботою мішалки спостерігають через систему дзеркал. Ємність встановлена в окремій кабіні на дерев'яній підставці.

Спочатку спускають в ємність за два прийоми 21 л розчину азотнокислого свинцю з температурою 65–75 °С.

Вмикають мішалку, спускають ще 51 л розчину стифнату натрію за температури 65–75 °С, додають 17 л розчину стифнату натрію впродовж 7–10 хв за температури не вище ніж 18 °С.

У зимовий час ємність заздалегідь нагрівають гарячою водою до температури 80–90 °С, для чого заливають у неї 3–4 відра гарячої води і потім спускають її на воронку вакуум-фільтра.

Після спуску розчинів дають витримку за працюючої мішалки впродовж 10–15 хвилин. Маточний розчин відділяється від кристалів ТНРС на воронці вакуум-фільтра, встановленого в кабіні фільтрації. Підготовка вакуум-фільтра до осадження така сама, як під час осадження азиду свинцю.

Після відсмоктування останньої частини маточного розчину залишки ТНРС змивають із стінок і дна ємності водою через змивне кільце ємності осадження; змивну воду відсисають до зникнення її з поверхні ТНРС. Після перевірки повноти осадження маточний розчин з ємності вакуум-фільтра спускають в ємність розкладання та розпочинають промивання ТНРС на воронці вакуум-фільтра водою (конденсатом) і спиртом (від залишків води). Під час отримання флегматизованого ТНРС для створення однорідного середовища між флегматизатором і продуктом, ТНРС на воронці вакуум-фільтра промивають бензолом; водою промивають через ємність осадження, спиртом – через промивне кільце універсального приладдя, воду й спирт відміряють через мірники. Температура промивних рідин під час отримання ТНРС повинна бути не нижчою ніж 20 °С. Спиртом промивають за два прийоми по 1,5 л, бензолом (перед флегматизацією) – за один прийом (1,5 л). Перед використанням розчин флегматизатора фільтрують через фланель в алюмінієвий кухоль або кухоль із нержавіючої сталі. Температура розчину, що йде на флегматизацію, повинна бути 45–60 °С.

Флегматизація ТНРС проводиться в кабіні фільтрації на воронці вакуум-фільтра. Розчин флегматизатора заливають за допомогою універсального приладдя, після чого вмикають вакуум, доводять його до 100–200 мм рт. ст., потім вимикають і

дають витримку 0,5–2 хвилини. Після витримки знову вмикають вакуум і відсисають розчин флегматизатора за вакууму 200–400 мм рт. ст. не менше ніж 3 хв.

Із воронки вакуум-фільтра ТНРС вивантажують і переносять на стіл за допомогою спеціального підйомного приладдя.

Залишки ТНРС у маточному розчині та промивних рідинах розкладають лугом або содою в ємності розкладання, що розміщений у суміжній кабіні з кабіною фільтрації. Ємність обладнана дерев'яною або пластмасовою мішалкою і в нижній частині штуцером із гумовим шлангом і затиском.

Розчин в ємність розкладання з ємності вакуум-фільтра надходить самоплинно через гумовий шланг. Луг в ємність розкладання заливають із розрахунку 4 кг у перерахунку на 100 %.

Сушіння ТНРС виконується у вакуумному сушильному апараті.

Після сушіння лотки з флегматизованим ТНРС переносять для охолодження в кабіну пров'ялки; охолоджувати ТНРС потрібно не менше ніж 15 хв. Після охолодження лотки з флегматизованим ТНРС переносять по черзі на зсіпання.

Із лотків ТНРС зсіпають у коробки з щільного папера та сортують. Коробки з сортованим ТНРС масою до 400 г кожна направляють у погрібець для зберігання.

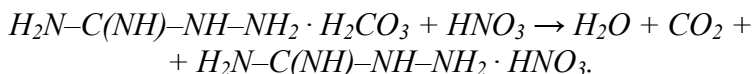
4.4. Тетразен. Отримання тетразену

Тетразен виготовляють із аміногуанідинбікарбонату (АГБ) або аміногуанідинсульфату (АГС).

Аміногуанідинбікарбонат – білий порошок із температурою плавлення близько 170 °С із розкладанням. Сіль негігроскопічна й не розчиняється у воді.

Для отримання тетразену нерозчинний у воді АГБ необхідно перевести в розчинний у воді аміногуанідиннітрат (АГН). Для цього в бачок із нержавіючої сталі, встановлений у водяній бані, завантажують АГБ і в нього за працюючої мішалки

та температури бані близько 70 °С підливають 16%-ву азотну кислоту до припинення виділення вуглекислого газу



Для повного видалення вуглекислоти реакційну масу підігрівають до 70–75 °С, фільтрують на вакуум-фільтрі та приготовлений розчин АГН надалі частинами використовують для отримання тетразену.

Одночасно готують 5 М розчин нітриту натрію шляхом розчинення нітриту натрію у воді кількістю, необхідною для проведення декількох операцій. Після фільтрації розчин нітриту натрію також використовують для отримання тетразену.

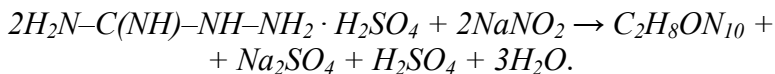
В ємність осадження з нержавіючої сталі заливають 5 М розчин нітриту натрію, нагрітий до 55–60 °С. Потім за працюючої мішалки підливають розчин АГН, що підкислений 2 М азотною кислотою, заздалегідь нагрітої до 55–60 °С. Упродовж усієї реакції підтримується температура 55–60 °С. Процес триває 35–50 хв. Після закінчення реакції реакційну масу охолоджують до 35–40 °С і вміст самоплинно зливають гумовим шлангом на вакуум-воронку, встановлену в окремій кабінці за спеціальним щитом.

Після спуску вміст ємності промивають водою, яку також самоплинно спускають на вакуум-воронку з продуктом. Після відсмоктування маточного розчину проводять 2–3 водні промивання, знову відсисають розчин і двічі промивають спиртом. Потім ретельно віджимають тетразен, розкладають його на лотки, які встановлюють у сушильну шафу, і сушать за 40–45 °С впродовж 6–10 годин.

Висушений тетразен подають в окрему кабінку на сортування.

Відсортований тетразен зсипають у заздалегідь підготовлені коробки з щільного папера. Закриті коробки з тетразеном переносять у погрібець для зберігання.

Аміногуанідинсульфат – кристалічна речовина білого кольору з температурою плавлення 203 °С. АГС краще розчиняється у воді (25 %), ніж АГН (9 %) :



Необхідні для проведення реакції розчини аміногуанідинсульфату та нітриту натрію готують таким способом. Наважку АГС розчиняють в апараті з нержавіючої сталі за температури не вище ніж 65 °С у дистильованій воді. Підготовлений розчин фільтрують, підкисляють 70–100%-ю оцтовою кислотою, і направляють у кабінку осадження.

Розчин нітриту натрію готують шляхом розчинення його в дистильованій воді, після чого фільтрують і переносять у кабінку осадження.

Реакцію взаємодії АГС і нітриту натрію проводять у циліндричній ємності-осадження з нержавіючої сталі, встановленій за спеціальним броньовим щитом у кабінку осадження. В ємність заливають розчин нітриту натрію, нагрітого до 50–55 °С, пускають у хід мішалку та вносять розчин АГС. Після зливання розчинів температура дещо підвищується. Під час підвищення температури вище 62 °С в ємність наливають холодну дистильовану воду, зупиняють мішалку та дають витримку впродовж 1–2 годин. Кінець реакції визначають за зниженням температури до 45 °С. Після цього вмикають мішалку (80–100 об/хв), реакційну масу спускають шлангом на воронку вакуум-фільтра. Після фільтрації тетразен промивають 5–6 разів холодною дистильованою водою; відсисають воду й три рази промивають спиртом.

Тетразен сушать на лотках у кабінку сушки за 40–45 °С. Висушений тетразен піддають тим самим операціям, що і тетразен, отриманий з АГБ.

5. ПРАКТИЧНІ РОЗРАХУНКИ ТЕРМОХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

5.1. Розрахунок питомого об'єму газоподібних продуктів вибуху

Виконується в три етапи:

– розраховується елементний склад 1 000 г ВР в $г \cdot моль/1\ 000\ ВР$;

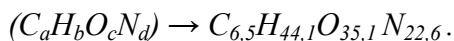
– складається реакція вибухового розкладання ВР з урахуванням кисневого балансу;

– розраховується питомий об'єм газоподібних продуктів вибуху.

5.1.1. Розрахунок вмісту грам-атомів елементів у 1 000 г складу ВР (амоніту № 6)

Найменування компонентів	Мас. вміст компонентів у 1 000 г суміші, г	Формула компотне-нтів	Мо-лек. маса	Вміст компотне-нтів у 1 000 г суміші, $г \cdot моль$	Вміст, грам-атомів елементів у 1 000 г суміші			
					С	Н	О	N
Аміачна селітра	790	NH_4NO_3	80	$\frac{790}{80} = 9,88$	–	39,5	29,6	19,8
Тротил	210	$C_7H_5O_6N_3$	227	$\frac{210}{227} = 0,93$	6,5	4,6	5,5	2,8
Σ					6,5	44,1	35,1	22,6

Тоді елементарний склад 1 000 г амоніту № 6:



5.1.2. Складання реакції вибухового розкладання ВР

Для теоретичного розрахунку складу продуктів вибуху та питомого об'єму газоподібних продуктів реакції вибуху ВР умовно діляться на три групи залежно від кисневого балансу ВР. *Кисневий баланс (КБ)* виражається в г на 1 г ВР:

$$КБ = -\frac{16}{1000}(2a + b/2 - c),$$

Якщо до складу ВР входить Al кількістю « e » грам-атомів на 100 г суміші, то формула для розрахунку кисневого балансу має вигляд:

$$КБ = -\frac{16}{1000}(2a + b/2 + 3/2e - c). \quad (5.1)$$

Частіше кисневий баланс дається у %, розраховується за формулою 5.1 множенням отриманого значення $КБ$ на 100.

Зробимо розрахунок $КБ$ амоніту № 6 за раніше отриманими даними елементарного складу. Формула 100 г амоніту $C_{6,5}H_{44,1}O_{35,1}N_{22,6}$, тоді $КБ$ становить:

$$КБ = -\frac{16}{1000}(2 \cdot 6,5 + 0,5 \cdot 44,1 - 35,1) = +0,0008.$$

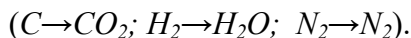
Розрахунок кисневого балансу спрощується, якщо користуватися табличними даними щодо кисневих балансів окремих компонентів суміші. В цьому разі число, що характеризує кисневий баланс компонента, множать на масову частку його в 100 г суміші, після чого отримані для кожного компонента значення алгебраїчно складають і ділять суму на 100 під час віднесення на 1 г суміші:

$$КБ = \sum_{i=1}^n (КБ)_i \Delta_i / 100 .$$

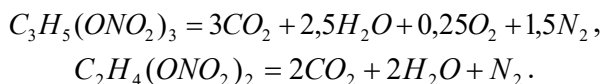
Для попереднього розрахунку отримаємо (за даними таблиці кисневий баланс компонентів такий: аміачна селітра +0,2, тротил -0,74)

$$KB = \frac{15,80 - 15,54}{100} = +0,0026.$$

До *першої групи* належать ВР із додатним або нульовим кисневим балансом. Складання рівняння вибухового перетворення для цієї групи речовин найпростіше. Найбільш імовірними хімічними перетвореннями є ті, за яких виділяється максимум теплоти:



Рівняння вибухового перетворення молекули нітрогліцерину та нітрогліколю, базуючись на вищезазначеному, будуть :

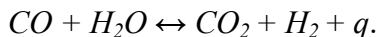


Для складання рівняння вибухового розкладання амоніту № 6 скористаємося раніше розрахованою формулою (на 100 г суміші)



До *другої групи* належать ВР із від'ємним кисневим балансом, що не утворюють під час вибуху конденсованого вуглецю. До цієї групи ВР входять амотол із великим змістом тротилу, ТЕН, гексоген. Продуктами реакції таких ВР окрім двоокису вуглецю та води є оксид вуглецю, елементарний водень та елементарний азот.

За одночасної наявності CO_2 , CO , H_2O і H_2 в продуктах вибуху залежно від температури встановлюється певне співвідношення їх за реакцією утворення так званого водяного газу:



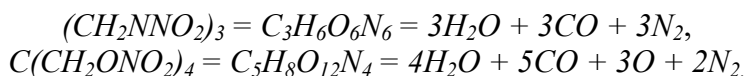
Під час підвищення температури реакція зміщується вліво, а під час зниження – вправо. Для кожної температури встановлюється певне відношення

$$K_p = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}.$$

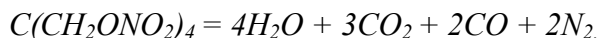
Для орієнтовного складання рівняння вибухових перетворень ВР другої групи беруть, що кисень, який входить до складу молекул ВР, спочатку окислює увесь водень до води і вуглець до оксиду вуглецю, а потім кисень, що залишився, реагує з оксидом вуглецю, утворюючи двоокис вуглецю.

Дотримуючись цього правила, склали як приклад рівняння розкладання гексогену й ТЕНу.

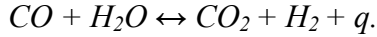
Проміжний склад продуктів вибуху умовно повинен бути таким:



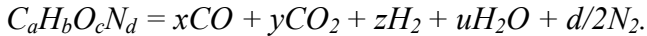
Для гексогену проміжний склад є й остаточним, оскільки немає вільного кисню, а для ТЕНу остаточне рівняння розкладання набирає вигляду:



Уточнення остаточного рівняння розкладання ВР другої групи проводять з урахуванням рівноваги газоподібних продуктів за температури вибуху за реакцією



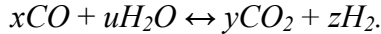
Для спрощення розрахунку беруть, що в складі продуктів вибуху містяться лише CO_2 , CO , H_2O , H_2 , N_2 . Реакція розкладання ВР, умовно вираженого формулою $C_aH_bO_cN_d$, загалом має вигляд:



$$\begin{aligned} \text{Очевидно, що } a &= x + y, \\ b &= 2z + 2u, \\ c &= x + 2y + u. \end{aligned}$$

Маємо чотири невідомих (x , y , z , u) і три рівняння.

Для розв'язання потрібне четверте рівняння, яке береться з умови рівноваги продуктів вибуху за реакцією водяного газу:



Числове значення константи рівноваги у разі реакції водяного газу буде однаковим, під час вираження K_p будь-яким способом (через P_i , C_i , n_i):

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT,$$

де P_i – тиск;

C_i – концентрація;

n_i – кількість молей;

V – об'єм.

$$K_p = \frac{x \cdot u}{y \cdot z}$$

$$K_p = f(T_{\text{вибух}}).$$

Величина K_p обчислюється або береться з таблиці за температурою вибуху. Температуру вибуху спочатку розраховують за наближеним (остаточним) рівнянням, а потім

уточнюють та операцію розрахунку повторюють знову за уточненою величиною температури вибуху й так далі.

Як приклад уточнимо реакцію розкладання ТЕНу, написану за наближеним розрахунком. Візьмемо без розрахунку, що температура вибуху за цим рівнянням становить 4 000 °С. За цієї температури константа рівноваги водяного газу дорівнює 9,05.

$$\begin{aligned}x + y &= 5 \text{ (кількість атомів вуглецю),} \\2z + 2u &= 8 \text{ (кількість атомів водню),} \\x + 2y + u &= 12 \text{ (кількість атомів кисню),} \\ \frac{x \cdot u}{y \cdot z} &= 9,05 \text{ (константа рівноваги).}\end{aligned}$$

Вирішуючи систему рівнянь, знаходимо $x = 1,77$,
 $y = 3,23$, $z = 0,23$, $u = 3,77$.

$$\frac{xu}{yz} = 9,05$$

$$\frac{(5-y)(7-y)}{y(y-3)} = 9,05$$

$$35 - 5y - 7y + y^2 = 9,05y^2 - 27,15y,$$

$$35 - 12y + y^2 = 9,05y^2 - 27,15y,$$

$$9,05y^2 - 27,15y - y^2 + 12y - 35 = 0,$$

$$8,05y^2 - 15,15y - 35 = 0,$$

$$y_{1,2} = \frac{15,15 \pm \sqrt{229,52 + 4 \cdot 8,05 \cdot 35}}{2 \cdot 8,05} =$$

$$\frac{15,15 \pm \sqrt{229,52 + 1127}}{16,1} = \frac{15,15 \pm \sqrt{1356,52}}{16,1},$$

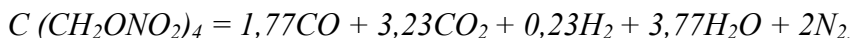
$$y = 3,23,$$

$$x = 5 - 3,23 = 1,77,$$

$$z = 3,23 - 3 = 0,23,$$

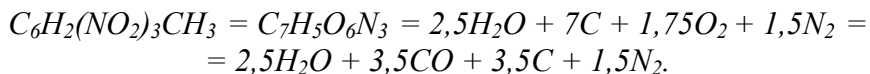
$$u = 7 - 3,23 = 3,77.$$

Отже, уточнене рівняння реакції набирає вигляду:



Цій реакції відповідає нове значення температури вибуху та нове значення K_p . Повторюючи розрахунки з новим значенням K_p , можна скласти реакцію ще точніше.

До третьої групи належать ВР із від'ємним кисневим балансом, що утворюють під час вибуху конденсований вуглець. Наближене рівняння реакції вибухового розкладання таких ВР можна скласти, припустивши, що спочатку весь кисень у ВР окислює водень до води, а потім його залишок реагує з вуглецем, утворюючи оксид вуглецю. Надлишок вуглецю виділяється в елементарному вигляді. До цієї групи ВР належить тротил:



Для уточненого складання реакцій вибухового перетворення ВР третьої групи необхідно брати до уваги рівноважну реакцію між продуктами вибуху:



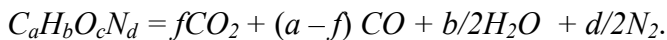
Розрахунок уточнених реакцій вибухового розкладання ВР третьої групи ще більш складний, ніж для ВР другої групи, оскільки рівновага реакції доменного газу окрім температури ще залежить від тиску.

Для написання рівняння вибухового розкладання ВР *другої* та *третьої* груп із зазначенням проміжного складу продуктів вибуху

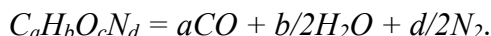


можна використати додаткову функцію $f = c - (a + b/2)$.

Якщо величина f додатна ($f > 0$), то хімічна реакція вибуху відбувається з утворенням CO_2 і CO з відповідними коефіцієнтами для CO_2 – f , а для CO – $(a - f)$ і рівняння має вигляд



Якщо величина f дорівнює 0 ($f = 0$), то вибух відбувається з утворенням лише CO , виходячи з того, що $a_1 = a_3 = 0$, $a_2 = a$, і рівняння вибухового розкладання матиме такий вигляд



Якщо величина f від'ємна ($f < 0$), то в процесі вибуху утворюються CO та C і вибух відбувається згідно з рівнянням



де $f = a_3$, $(a-f) = a_2$, $a_1 = 0$.

5.1.3. Розрахунок об'єму газоподібних продуктів вибуху

Об'єм газоподібних продуктів вибуху, приведених до нормальних умов і віднесених до 1 кг ВР, неважко вирахувати за формулою

$$V = 22,4 \cdot \sum n_i,$$

де 22,4 – об'єм грам-молекули газу, л,

$\sum n_i$ – кількість молей газоподібних продуктів, що утворюються під час вибуху 1 кг ВР.

Приклад 1. Визначити об'єм газоподібних продуктів вибуху амоніту № 6, вважаючи воду газоподібною. Склад 100 г ВР відповідає формулі $C_{0,65} H_{4,41} O_{3,51} N_{2,26}$.

Розв'язання

Рівняння розкладання 1 кг ВР можна записати таким способом:



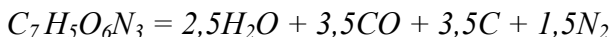
Тоді питомий об'єм газоподібних продуктів вибуху:

$$V = 22,4(6,5 + 22,1 + 11,3) = 893,76 \text{ (л/кг)}.$$

Приклад 2. Визначити об'єм газоподібних продуктів вибуху тротилу (вода газоподібна).

Розв'язання

З рівняння реакції



визначаємо питомий об'єм (на 1 кг ВР):

$$V = \frac{22,4(3,5 + 2,5 + 1,5) \cdot 1000}{1 \cdot 227} = 740 \text{ (л/кг)}.$$

5.2. Розрахунок теплоти вибуху

Теплота вибуху ВР може бути розрахована теоретично або визначена практично. В основі теоретичного розрахунку лежить закон Гесса, згідно з яким сумарний тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху проходження цієї реакції, а залежить лише від початкового та кінцевого стану системи. Для процесу вибуху послідовність реакцій умовно зображується так:

хімічні елементи \rightarrow ВР \rightarrow *продукти вибуху*.

У цьому разі теплота вибухового перетворення розраховується за такою формулою:

$$Q = \sum_{i=1}^n Q_{ПВи} n_i - Q_{ВР} \quad (\text{для індивідуальних ВР}),$$

$$Q = \sum_{i=1}^n Q_{ПВи} n_i - \sum_{\kappa=1}^{\kappa} Q_{ВР\kappa} m_{\kappa} \quad (\text{для сумішевих ВР}),$$

де $Q_{ПВи}$ – теплота утворення (кДж/моль, ккал/моль) кожного газу, що утворився під час вибуху;

n_i – кількість молей кожного газу;

Q_{BP} і Q_{BPK} – теплота утворення (кДж/моль) індивідуальної ВР і теплота утворення кожного компонента сумішевої ВР;

m_k – кількість молей кожного компонента сумішевої ВР.

Числа n_i і m_k визначаються за рівнянням реакції вибухового розкладання ВР, а теплоти утворення Q_{BP} і Q_{BPK} знаходять як довідкові величини (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Теплоти утворення вибухових речовин, компонентів ВР і продуктів їх детонації

Речовина	Теплота утворення		
	Q_{Pmax} ккал/моль	Q_{Vmax} ккал/моль	Q_v кал/г
1	2	3	4
Тротил	14,2	10,1	44,6
1,5-динітронафталін	-8,4	-11,9	-54,6
Гексоген	-17,1	-22,3	-100,4
Тетрил	-8,0	-13,3	-46,2
ТЕН	127,0	120,0	379,5
Нітрогліцерин	87,2	82,3	362,3
Нітрогліколь	58,3	54,8	360,4
Нітродигліколь	102,3	97,4	496,5
Азотнокислий амоній	87,36	84,75	1059
Азотнокислий натрій	111,72	110,56	1 300,7
Азотнокислий калій	118,09	116,93	1 156,6
Азотнокислий кальцій	224,04	221,7	1 351
Перхлорат амонію	70,2	67,3	572,8
Перхлорат калію	104,5	103,0	743,4
Перхлорат натрію	93,0	91,5	747,3
Колоїдна бавовна (12,2 % азоту)	660	645,0	2 463
Целюлоза	230,3	226,0	1 394
Парафін	-	-	(525*)

Продовження таблиці 5.1

1	2	3	4
Хлористий амоній	74,95	73,2	1 368
Мінеральні (нафтові) масла	–	–	(480–520*)
Стеаринова кислота	223,8	212,2	748
Двоокис вуглецю	94,51	94,51	2147
Окис вуглецю	26,88	27,17	970
Вода (пар)	57,78	57,49	3 190,3
Вода	68,37	67,5	3 754,8
Окис азоту	–21,6	–21,6	–720
Метан	18,3	17,7	1103
Аміак	19,35	17,0	1 000
Окис алюмінію	399	398,1	3 905
Вуглекислий натрій	269,89	269,02	2 538
Вуглекислий калій	226,4	225,2	2 681
Хлористий натрій	98,33	98,04	1 677
Хлористий калій	104,36	104,07	1 396

*У дужках зазначені приблизні величини для складних нафтопродуктів, отримані на основі даних для індивідуальних аліфатичних вуглеводнів.

Теплоти хімічних реакцій розрізняють за постійного тиску (стандартна умова $P = 1$ атм) – Q_P і постійного об'єму – Q_V .

Для ВР більш важлива величина Q_V .

Теплоту вибуху ВР розраховують як за постійного тиску (Q_P), так і за постійного об'єму (Q_V). Ці теплоти можуть бути розраховані безпосередньо, якщо під час їх розрахунку теплоти утворення брати з таблиці або за постійного тиску або за постійного об'єму. Частіше теплоти утворення наводяться за постійного тиску. Перехід від Q_P до Q_V проводять за формулою

$$Q_V = Q_P + \sum_{i=1} n_i RT_{\text{виб}}, \quad (5.2)$$

де $\sum_{i=1} n_i$ – сумарна кількість молей газів, які утворилися в процесі вибуху;

$T_{\text{виб}}$ – температура вибуху, К;

R – універсальна газова стала, Дж/град · моль.

За температури 291 К (18 °С) рівняння (5.2) має вигляд

$$\begin{aligned} Q_V &= Q_p + 2,43 \sum_{i=1} n_i, \\ Q_V &= Q_p + 0,58 \sum_{i=1} n_i. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Теплоту вибуху розраховують відносно 1 кг ВР. Тоді формула для розрахунку набирає вигляду для індивідуальних ВР:

$$Q_V^y = \frac{Q_V \cdot 1000}{M},$$

для сумішевих ВР:

$$Q_V^y = \frac{Q_V \cdot 1000}{\sum_{i=1} m_i M_i},$$

де m_i – кількість молей кожного компонента в 1 кг сумішевої ВР;

M_i – відповідна цьому компоненту молярна маса;

Q_V – теплота вибуху 1-го моля ВР.

Розрахувати теплоту вибуху, не використовуючи написання рівняння вибухового розкладання, дає метод, розроблений Г. А. Авакяном. В основі методу лежить гіпотеза, що сумарна теплота утворення продуктів вибуху однозначно визначається як функція кисневого коефіцієнта, що є мірою насичення молекули ВР киснем

$$A = 2c / (4a + b) \cdot 100,$$

де c – кількість атомів кисню;
 a – кількість атомів вуглецю;
 b – кількість атомів водню.

Метод заснований на деяких припущеннях.

1. Під час вибуху реакція йде з максимальним тепловим ефектом. Це досягається в тому разі, коли в продуктах вибуху маємо лише H_2O та CO_2 і сполуки в молекулярному та атомарному стані (C, N_2, H_2). За цього допущення для ВР, що має формулу $C_a H_b O_c N_d$, теплоту утворення продуктів вибуху $Q_{ПВmax}$ (кДж/моль) визначають так:

$$Q_{ПВmax} = 240,93b/2 + 393,86a, \text{ за } A \geq 100,$$

$$Q_{ПВmax} = 240,93b/2 + 393,86 \left(\frac{c-b/2}{2} \right), \text{ за } A \leq 100. \quad (5.4)$$

2. У реальних умовах виділяється лише частина тепла, оскільки разом із продуктами повного окислення (H_2O, CO_2) завжди утворюються й продукти їх дисоціації: CO, H_2 та ін. Вплив цього факту на теплоту утворення продуктів вибуху ($\sum Q_{iA}$) пропонується враховувати за допомогою «коефіцієнта реалізації» K_A

$$\sum Q_{iA} = K_A \sum Q_{ПВmax}.$$

Незалежно від структури молекули ВР коефіцієнт K_A однозначно пов'язаний із кисневим коефіцієнтом A співвідношенням:

$$K_A = 0,32 A^{0,24}, \quad (5.5)$$

де A – кисневий коефіцієнт, %.

Теплота вибуху (кДж/моль) може бути розрахована за такими формулами:

$$Q_V = 0,32A^{0,24}(240,93b/2 + 393,86a) - Q_{VBP}, \text{ за } A \geq 100, \quad (5.6)$$

$$Q_V = 0,32 A^{0,24} \left(240,93 \frac{b}{2} + 393,86 \left(\frac{c-b/2}{2} \right) \right) - Q_{VBP}, \quad (5.7)$$

за $A \leq 100$.

Для сумішевих ВР під час розрахунку їх теплоти вибуху за цим методом користуються правилом адитивності.

Спочатку розраховують умовну формулу 1 кг сумішевої ВР $C_a H_b O_c N_d$ за очевидними співвідношеннями

$$a = \sum v_i a_i, \quad b = \sum v_i b_i, \dots$$

де v_i – масова частка i компонента в суміші.

Потім визначають кисневий коефіцієнт K_A і теплоту утворення (кДж/кг) 1 кг сумішевої ВР, що дорівнює

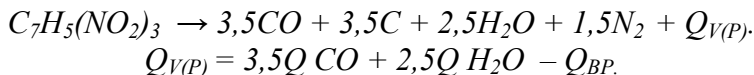
$$Q_{VBP}^{yme} = \sum v_i Q_i.$$

Після цього за формулами (5.6) і (5.7) розраховують теплоту вибуху сумішевої ВР.

Приклад 1. Визначити питому теплоту вибуху тротилу $C_7H_5(NO_2)_3$.

Розв’язання. Для визначення теплоти вибуху тротилу спочатку необхідно записати рівняння хімічної реакції його вибухового перетворення, виходячи з хімічного складу і значення кисневого балансу.

Запишемо хімічну реакцію вибуху тротилу



Підставляємо табличні значення (табл. 5.1) й отримуємо

$$Q_V = 3,5 \cdot 27,17 + 2,5 \cdot 57,49 - 10,1 = 228,73 \text{ (ккал/моль)},$$

$$Q_P = 3,5 \cdot 26,88 + 2,5 \cdot 57,78 - 14,2 = 224,33 \text{ (ккал/моль)}.$$

Перевіримо отримані значення Q_V і Q_P за рівнянням (5.3):

$$Q_V = 224,33 + 0,58 \cdot 7,5 = 228,68 \text{ (ккал/моль)}.$$

Отримане значення на 0,02 % відрізняється від значення Q_V , розрахованого за рівнянням (5.3).

Знаючи, що молекулярна маса тротилу становить $M = 227 \text{ г/моль}$, розрахуємо теплоту вибуху за постійного об'єму (Q_V) з розрахунку на 1 кг тротилу:

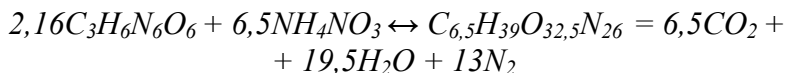
$$Q_V^y = \frac{228,73 \cdot 1000}{227} = 1007,6 \text{ ккал/кг або (4 222 кДж/кг)}.$$

Приклад 2. Розрахувати теплоту вибуху суміші, що складається з 48 % за масою гексогену і 52 % за масою аміачної селітри.

Розв'язання. Знайдемо кількість молей кожного компонента, що входить до складу суміші, та елементний склад 1 кг суміші.

Формула компонентів	Мас. вміст компонентів у 1 кг суміші, г	Молек. маса компоненту	Вміст компонентів у 1 кг суміші, г-моль	Вміст елементів у суміші, г-атом			
				С	Н	О	N
$C_3H_6N_6O_6$	480	222	$\frac{480}{222} = 2,16$	6,48	12,96	12,96	12,96
NH_4NO_3	520	80	$\frac{520}{80} = 6,50$	–	26,0	19,50	13,00
Σ				6,48	38,96	32,46	25,96

Децю округлюючи вміст елементів у 1 кг суміші, реакцію розкладання запишемо так:



Теплота вибуху

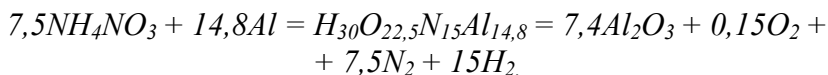
$$Q_V = 6,5 Q_{CO_2}^V + 19,5 Q_{H_2O}^V - 2,16 Q_{секс}^V - 6,5 Q_{ам.сел.}^V = 6,5 \cdot 94,51 + 19,5 \cdot 57,49 - 2,16 (-22,3) - 6,5 \cdot 84,75 = 614,32 + 1121,06 + 48,17 - 550,88 = 1\,232,7 \text{ ккал/кг або } 5\,164,9 \text{ кДж/кг.}$$

Приклад 3. Розрахувати теплоту вибуху суміші, що складається з 40 % за масою алюмінію і 60 % за масою аміачної селітри.

Розв'язання. Знайдемо кількість молей кожного компонента, що входить до складу суміші, та елементний склад 1 кг суміші.

Формула компонентів	Мас. вміст компонентів у 1 кг суміші, г	Молек. маса компоненту	Вміст компонентів у 1 кг суміші, г-моль	Вміст елементів у суміші, г-атом				
				C	Al	H	O	N
Al	400	27	$\frac{400}{27} = 14,8$	–	14,8	–	–	–
NH ₄ NO ₃	600	80	$\frac{600}{80} = 7,5$	–	–	30	22,5	15
Σ					Al _{14,8}	H ₃₀	O _{22,5}	N ₁₅

Запишемо рівняння вибухового розкладання:



Розрахуємо теплоту вибуху:

$$Q_V = 7,4 \cdot 398,1 - 7,5 \cdot 84,75 = 2\,310 \text{ (ккал/кг)}.$$

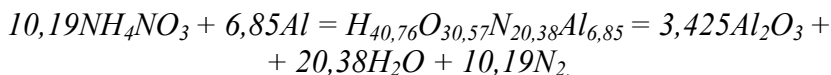
Приклад 4. Показати, як впливає вміст алюмінію в суміші з аміачною селітрою на теплоту вибуху, використовуючи дані попереднього прикладу.

Розрахуємо теплоту вибуху для суміші, що містить 18,5 % за масою алюмінію.

Розв'язання. Знайдемо кількість молей кожного компонента, що входить до складу суміші, та елементний склад 1 кг суміші.

Формула компонентів	Мас. вміст компонентів у 1 кг суміші, г	Молек. маса компоненту	Вміст компонентів у 1 кг суміші, г-моль	Вміст елементів у суміші, г-атом				
				C	Al	H	O	N
Al	185	27	$\frac{185}{27} = 6,85$	–	6,85	–	–	–
NH ₄ NO ₃	815	80	$\frac{815}{80} = 10,19$	–	–	40,76	30,57	20,38
			Σ	–	Al _{6,85}	H _{40,76}	O _{30,57}	N _{20,38}

Запишемо рівняння вибухового розкладання:



Розрахуємо теплоту вибуху:

$$Q_V = 3,425 Q_{\text{Al}_2\text{O}_3}^V + 20,38 Q_{\text{H}_2\text{O}}^V - 10,19 Q_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^V = \\ = 3,425 \cdot 398,1 + 20,38 \cdot 57,49 - 10,19 \cdot 84,75 = 1671 \text{ (ккал/кг)}.$$

Отже, зниження вмісту алюмінію в суміші з аміачною селітрою з 40 % за масою до 18,5 % за масою призвело до зменшення теплоти вибуху з 2 310 до 1 671 ккал/кг.

Приклад 5. Визначити теплоту вибуху тротилу C₇H₅(NO₂)₃ за методом Г. А. Авакяна та порівняти її з теплотою вибуху тротилу, розрахованою за стандартною методикою.

Розв'язання. За формулою розраховуємо кисневий коефіцієнт

$$A = \frac{c}{2a + b/2} 100 = \frac{6 \cdot 100}{14 + 2,5} = 36,36 \%$$

За формулою (5.5) розраховуємо K_A

$$K_A = 0,32(36,36)^{0,24} = 0,758.$$

За формулою (5.4) розраховуємо максимальну теплоту утворення продуктів вибуху

$$Q_{V \max} = 393,86 \frac{6-2,5}{2} + 240,93 \cdot 2,5 = 1291,59 \text{ (кДж/моль)}.$$

За формулою $Q_V = \frac{K_A \cdot Q_{V \max} - Q_{VBB}}{M_{BB}} 1000$ розраховуємо

теплоту вибуху тротилу

$$Q_V = \frac{0,756 \cdot 1291,59 - 42,32}{227} 1000 = 4115,1 \text{ (кДж/кг)}.$$

Приклад 6. Показати застосовність методу Г. А. Авакяна для розрахунку теплоти вибуху амоніту № 6 ЖВ. Дати аналіз проведеного розрахунку.

Розв'язання

1. Елементний склад 1 000 г амоніту $C_{6,5}H_{44,1}O_{35,1}N_{22,6}$.
2. Знаходимо A :

$$A = \frac{35,1 \cdot 100}{2 \cdot 6,5 + \frac{44,1}{2}} = 100,1\%$$

3. Визначаємо K_A :

$$K_A = 0,32 \cdot (100,1)^{0,24} = 0,967.$$

4. Знаходимо максимальну теплоту утворення продуктів вибуху амоніту (для $A > 100$):

$$Q_{V \max} = 393,86 \cdot 6,5 + 240,33 \frac{44,1}{2} = 7872,6 \text{ (кДж/кг)}.$$

5. Розраховуємо теплоту вибуху амоніту:

$$Q_V^y = K_A \cdot Q_{V \max} - \left(Q_{V_{NH_4NO_3}}^{y_{me}} \cdot m_{NH_4NO_3} + Q_{V_{C_7H_5O_6N_3}}^{y_{me}} \cdot m_{C_7H_5O_6N_3} \right),$$

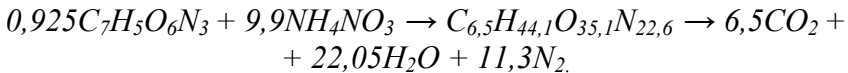
де $Q_{V_{NH_4NO_3}}^{y_{me}}$ і $Q_{V_{C_7H_5O_6N_3}}^{y_{me}}$ – теплоти утворення аміачної селітри й тротилу за постійного об'єму (кДж/моль);

$m_{NH_4NO_3}$ і $m_{C_7H_5O_6N_3}$ – кількість молей аміачної селітри й тротилу в 1 кг амоніту № 6 ЖВ.

$$Q_V^y = 0,967 \cdot 7872,6 - \left(355,1 \frac{790}{80} + 42,32 \frac{210}{227} \right) = 4067 \text{ кДж/кг}.$$

6. Розраховуємо теплоту вибуху амоніту № 6 ЖВ:

6.1. Спочатку записуємо рівняння реакції вибухового розкладання амоніту кількістю 1 кг:



6.2. Потім розраховуємо теплоту вибуху амоніту:

$$Q_V^y = 6,5 \cdot 393,86 + 22,05 \cdot 240,93 - (0,925 \cdot 42,32 + 9,9 \cdot 355,1) = 4318 \text{ кДж / кг}.$$

Приклад 7. Розрахувати теплоту вибуху сплаву ТГ40/60 (тротил-гексоген).

Розв'язання

1. З таблиці знаходимо, що теплота вибуху тротилу $Q_{V_{ттр}} = 4190 \text{ кДж/кг}$, теплота вибуху гексогену $(CH_2NNO_2)_3$ – 5570 кДж/кг .

2. Розраховуємо теплоту вибуху сплаву ТГ:

$$Q_{VT}^Y = 0,4 \cdot 4190 + 0,6 \cdot 5570 = 5018 \text{ кДж / кг } .$$

5.3. Розрахунок температури вибуху

Температуру вибуху ВР зазвичай знаходять шляхом розрахунків, оскільки під час експериментального визначення температури вибуху є багато труднощів, основна з яких – відсутність безінерційних (миттєвих) датчиків температури.

Під час теоретичних розрахунків передбачається, що вибухове перетворення ВР відбувається за постійного об'єму, і тепло, що виділилося, повністю витрачається на нагрівання продуктів вибуху. Температуру вибуху можна розрахувати, якщо відома кількість тепла, що виділилася під час вибуху та відомі теплоємності (C) продуктів вибуху, температура яких має бути підвищена цією кількістю тепла.

Теплоємність (C) – це кількість тепла, необхідна для нагрівання одиниці речовини на 1 К ($^{\circ}\text{C}$), і за постійного об'єму вона позначається як C_V .

Отже, температура вибуху розраховується:

$$Q_V = \sum n_i C_{V_i} t \rightarrow t = \frac{Q_V}{\sum n_i C_{V_i}}, \quad (5.8)$$

де C_{V_i} – середня теплоємність продуктів вибуху;

Q_V – теплота вибуху;

n_i – кількість молей даного продукту вибуху.

Теплоємності продуктів вибуху, які складаються в основному з газів, відрізняються за значеннями і залежать від температури, що ускладнює розрахунки:

$$C_{V_i} = a_i + b_i t, \quad (5.9)$$

де a_i – теплоємність відповідного продукту вибуху за 0°C ;

b_i – коефіцієнт, який визначає збільшення теплоємності відповідного продукту вибуху під час підвищення температури.

Зв'язок між теплою та температурою вибуху в цьому разі (підстановка рівняння 5.9 у рівняння 5.8) виражається квадратним рівнянням:

$$\left(\sum_{i=1}^K n_i b_i\right)t^2 + \left(\sum_{i=1}^K n_i a_i\right)t - Q_V = 0,$$

$$t = \frac{-\sum_{i=1}^K n_i a_i + \sqrt{\left(\sum_{i=1}^K n_i a_i\right)^2 + 4\left(\sum_{i=1}^K n_i b_i\right)Q_V}}{2\sum_{i=1}^K n_i b_i},$$

де $\sum_{i=1}^K n_i a_i = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \dots + n_k a_k$;

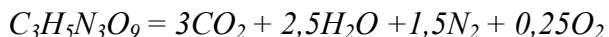
$$\sum_{i=1}^K n_i b_i = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 \dots + n_k b_k.$$

Г. Кастом одержані такі залежності C_{Vi} (кал/моль · град) від температури (°C):

для парів H_2O	$C_V = 4,0 + 21,5 \cdot 10^{-4} \cdot t,$
для CO_2	$C_V = 9,0 + 5,8 \cdot 10^{-4} \cdot t,$
для двоатомних газів	$C_V = 4,8 + 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot t,$
для чотириатомних газів	$C_V = 10,0 + 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot t,$
для п'ятиатомних газів	$C_V = 12,0 + 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot t,$
для Al_2O_3	$C_V = 23,86 + 67,3 \cdot 10^{-4} \cdot t,$
для твердих продуктів вибуху	$C_V = 6,4 \cdot n,$

де n – кількість атомів, що входять до молекули твердої речовини.

Приклад 1. Визначити наближено температуру вибуху нітрогліцерину, якщо його вибухове розкладання йде за рівнянням



Розв'язання

1. Розраховуємо теплоту вибухового розкладання нітрогліцерину:

$$Q_V = 3 \cdot 94,51 + 2,5 \cdot 57,49 - 83,71 = 343,55 \text{ ккал/моль.}$$

2. Розрахуємо теплоємність продуктів вибуху нітрогліцерину:

$$\text{для 3 молей } CO_2 \text{ } 3(9,0 + 0,00058 t) = 27 + 0,00174 t,$$

$$\text{для 2,5 молей } H_2O \text{ } 2,5(4,0 + 0,00215 t) = 10 + 0,00538 t,$$

для (1,5 + 0,25) молей двоатомних газів

$$1,75(4,8 + 0,00045 t) = 8,4 + 0,00079 t.$$

Теплоємність суми продуктів вибуху дорівнюватиме $45,4 + 0,00791 t$.

$$\text{Отже, коефіцієнти дорівнюють } \sum_{i=1}^K n_i a_i = 45,4; \sum_{i=1}^K n_i b_i = 0,00791.$$

3. Розраховуємо температуру вибуху нітрогліцерину:

$$t = \frac{-45,4 + \sqrt{(45,4)^2 + 4 \cdot 0,00791 \cdot 343,55 \cdot 1000}}{2 \cdot 0,00791} = 4318 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ або } 4 \text{ } 591 \text{ } K.$$

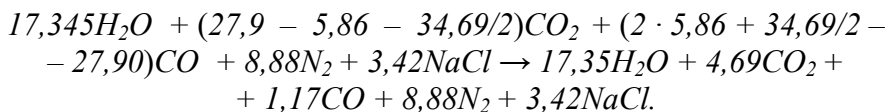
Приклад 2. Визначити наближено температуру вибуху амоніту Т-19, що складається з аміачної селітри ЖВ – 61 % за масою, тротилу – 19 % за масою, хлористого натрію – 20 % за масою.

Розв'язання

1. Запишемо рівняння вибухового перетворення амоніту Т-19, спочатку розрахувавши кількість г-молей кожного компонента, що входить до складу суміші.

Формула компонентів	Мас. вміст компонентів у 1 кг суміші, г	Молек. маса компоненту	Вміст компонентів у 1 кг суміші, г-моль	Вміст елементів у суміші, г-атом					
				C	H	O	N	Na	Cl
$C_7H_5O_6N_3$	190	227	0,837	5,86	4,19	5,02	2,51	–	–
NH_4NO_3	610	80	7,625	–	30,5	22,88	15,25	–	–
$NaCl$	200	58,5	3,42					3,42	3,42
			Σ	5,86	34,69	27,90	17,76	3,42	3,42





2. Розрахуємо теплоту вибуху амоніту Т-19

$$Q_V = 17,35 \cdot 57,49 + 4,69 \cdot 94,51 + 1,17 \cdot 27,17 - 0,837 \cdot 10,1 - 7,625 \cdot 84,75 = 997,45 + 443,25 + 31,79 - 8,45 - 646,2 = 817,8 \text{ ккал/кг.}$$

3. Розрахуємо теплоємність (кал/кг-град) усіх продуктів вибуху 1 кг ВР, згідно реакції вибухового розкладання 1 кг амоніту Т-19. Теплоємність продуктів вибуху (C_V):

17,35 моля H_2O	$17,35 (4,0 + 0,00215 t) = 69,4 + 0,0373 t,$
4,69 моля CO_2	$4,69 (9,0 + 0,00058 t) = 42,2 + 0,0027 t,$
1,17 моля $CO + 8,88 N_2$	$10,05 (4,8 + 0,00045 t) = 48,2 + 0,0045 t,$
3,42 моля $NaCl$	$3,42 \cdot 6,4 \cdot 2 = 43,8.$

Теплоємність усіх продуктів вибуху амоніту Т-19 становитиме $203,6 + 0,0445 t$.

Отже, $a = 203,6$; $b = 0,0445$.

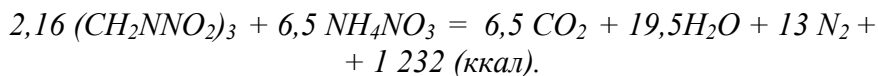
Розраховуємо температуру вибуху

$$t = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4bQ_V}}{2b} = \frac{-203,6 + \sqrt{(203,6)^2 + 4 \cdot 0,0445 \cdot 817,8 \cdot 1000}}{2 \cdot 0,0445} = 2571,1 \text{ } ^\circ C \text{ або } 2844,5 K$$

Приклад 3. Розрахувати температуру вибуху суміші гексогену та аміачної селітри (48 : 52) % за масою, використовуючи дані за внутрішньою енергією газів, що утворилися під час вибуху (так званим методом наближення, табл. 5.2).

Розв'язання

1. Записуємо рівняння вибухового розкладання 1 кг суміші. Реакцію вибуху 1 кг суміші можна написати так:



2. Припустимо, що температура вибуху дорівнює 3 427 °С. Користуючись таблицею, розрахуємо внутрішню енергію продуктів вибуху за цієї температури:

$$6,5 \cdot 40,749 + 19,5 \cdot 32,557 + 13 \cdot 21,774 = 1\,182,8 \text{ (ккал)}.$$

Таблиця 5.2 – Зміна внутрішньої енергії газів під час нагрівання

Температура нагрівання, °С	Зміна внутрішньої енергії, ккал/г-моль						
	H ₂	O ₂	N ₂	CO	NO	CO ₂	H ₂ O
0	0	0	0	0	0	0	0
127	0,626	0,646	0,632	0,634	0,656	0,919	0,779
327	1,626	1,736	1,651	1,662	1,720	2,651	2,057
527	2,637	2,913	2,723	2,755	2,856	4,623	3,433
727	3,688	4,259	3,861	3,915	4,058	6,763	4,947
927	4,734	5,450	5,055	5,130	5,310	9,019	6,570
1 127	5,841	6,771	6, 291	6,386	6,598	11,360	8,290
1 327	6,983	8,124	7,557	7,670	7,913	13,762	10,110
1 527	8,168	9,500	8,852	8, 979	9,248	16,214	12,025
1 727	9,390	10,896	10,173	10,310	10,599	18,703	14,020
1 927	10,644	12,315	11,502	11,656	11,963	21,219	16,070
2 127	11,924	13,758	12,845	13,010	13,338	23,746	18,170
2 327	13,235	15,218	14,195	14,370	14,721	26,335	20,315
2 527	14,571	16,697	15,559	15,741	16,112	28,922	22,495
2 727	15,921	18,192	16,932	17,121	17,509	31,528	24,700
2 927	17,283	19,709	18,313	18,505	18,911	34,148	26,926
3 227	19,340	22,014	20,388	20,592	21,024	38,103	30,395
3 427	20,716	23,568	21,774	21,988	22,434	40,749	32,557
3 627	22,100	25,138	23,164	23,888	23,848	43,408	34,835
3 827	23,491	26,726	24,558	24,794	25,260	46,075	37,129
4 027	24,889	28,330	25,954	26,204	26,686	48,755	39,439

Внутрішня енергія продуктів вибуху виявилася меншою за теплоту вибуху на 49,2 ккал.

3. Візьмемо температуру такою, що дорівнює 3 627 °С. Тоді внутрішня енергія продуктів вибуху за цієї температури буде дорівнювати

$$6,5 \cdot 43,408 + 19,5 \cdot 34,835 + 13 \cdot 23,164 = 1\,262,5 \text{ (ккал)},$$

що більше теплоти вибуху на 30,5 ккал.

4. Оскільки під час зміни температури на 200 градусів величина внутрішньої енергії змінилася на 1262,5 – 1182,8 = 79,7 (ккал), то зміна на 30,5 ккал повинна призвести до зміни температури, приблизно на $200 \cdot 30,5 / 79,7 \approx 77$ °С. Тому, округлюючи температуру вибуху, можна взяти такою, що дорівнює 3 550 °С ($3627 - 77 = 3\,550$ °С).

5. Пункт 4 виконаємо дещо іншим шляхом, використовуючи знання з аналітичної геометрії. Визначимо рівняння для прямої, що проходить через 2 точки А (x_1, y_1) і В (x_2, y_2) взявши за «х» теплоту вибуху, «у» – температуру вибуху:

$$(x-x_1)/(x_2-x_1) = (y-y_1)/(y_2-y_1),$$

водночас $y_1 = 3427$; $x_1 = 1182,8$ – координати однієї точки, а координати іншої точки – $y_2 = 3627$; $x_2 = 1\,262,5$.

Одержимо шукане рівняння

$$(x - 1182,8)/(1262,2 - 1182,8) = (y - 3427)/(3627 - 3427),$$

спрощуючи отримуємо $y = 2,5x + 469,5$, за $x = 1232$, $y = 3\,550$ °С.

5.4. Розрахунок працездатності та фугасності ВР

Одним із поширених методів визначення працездатності або фугасної дії вибуху є метод свинцевої бомби (проба

Трауцля). За міру працездатності за цією пробою беруть приріст об'єму порожнини в см^3 за вирахуванням розширення, що створюється детонатором. Якщо температура докілья не відповідає $+15^\circ\text{C}$, то в розрахунки вводять температурну поправку:

$$t^* = 6 - 0,4t, \quad (5.10)$$

де t – температура докілья, відповідно в перерахунку на працездатність:

$$V_p = V_{p^*} + V_{p^*} \cdot t / 100,$$

де V_{p^*} – заміряний об'єм порожнини від вибуху заряду досліджуваної ВР (см^3), розраховується за формулою

$$V_{p^*} = V_K - 61,3 - 30,0,$$

де V_K – об'єм каналу після вибуху, см^3 ;

$61,3$ – об'єм каналу до вибуху, см^3 (за розмірі каналу в бомбі діаметром 25 мм і заввишки 125 мм отримуємо об'єм каналу до вибуху $3,14 \cdot 2,5^2 / 4 \cdot 12,5 = 61,3$);

$30,0$ – об'єм порожнини під час вибуху капсуля-детонатора, см^3 .

Приклад 1. Визначити працездатність грануліту АС-8, якщо за температури докілья (свинцевої проби) $+25^\circ\text{C}$, об'єм каналу після вибуху становив $591,3 \text{ см}^3$.

Розв'язання

1. Визначаємо за формулою (5.10) температурну поправку:

$$t^* = 6 - 0,4 \cdot 25 = -4 (\%).$$

2. Об'єм порожнини від вибуху 10 г грануліту АС-8 в умовах випробування становить:

$$V_{p^*} = 591,3 - 61,3 - 30,0 = 500 \text{ см}^3.$$

3. Працездатність ВР:

$$V_p = V_{p^*} + V_{p^*} \cdot t / 100 = 500 + 500 \cdot (-4) / 100 = 480 \text{ см}^3.$$

Працездатність вибуху можна розглянути як роботу адіабатичного розширення продуктів вибуху до межі тиску, що визначається опором довкілля (P_2). Роботу розширення від початкового тиску P_1 до кінцевого тиску P_2 можна записати у вигляді:

$$A = E \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right],$$

або у вигляді:

$$A = E \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} \right],$$

де V_1 – початковий питомий об'єм продуктів вибуху;

V_2 – питомий об'єм продуктів вибуху в кінці розширення;

$k = \frac{C_p}{C_v}$ – показник адіабати, який дорівнює відношенню

теплоємностей за постійного тиску та постійного об'єму;

E – потенційна енергія (повна теплова енергія) ВР.

Значення k визначається хімічним складом продуктів вибуху. Якщо в продуктах вибуху міститься 66 % молекул двоатомних і 34 % триатомних газів, то $k = 1,25$. Якщо в продуктах вибуху міститься 66 % молекул триатомних газів і 34 % двоатомних газів, то $k = 1,2$. За наявності в продуктах вибуху чотириатомних газів $k = 1,15$, п'ятиатомних газів $k = 1,1$, твердих продуктів ($NaCl$, Al_2O_3 тощо) $k = 1,05$. Значення

цього показника для деяких ВР можна знайти в довідкових даних. Співвідношення між A_n (повною роботою вибуху) та E (потенційною енергією, повною тепловою енергією) визначає коефіцієнт корисної дії вибуху:

$$\eta_n = \frac{A_n}{E}.$$

Тиск газів під час вибуху (P_1) можна розрахувати за рівнянням Ван дер Ваальса:

$$P_1 = \frac{RT}{V-a} = \frac{P_2 \cdot V_1 \cdot T}{(V-a)T_0}, \quad (5.11)$$

де P_2 – кінцевий тиск продуктів вибуху (зазвичай $P_2 = P_0$);

V_1 – початковий питомий об'єм продуктів вибуху;

T – температура вибуху, К;

V – об'єм зарядної камери;

a – власний об'єм молекул газу;

$T_0 = 273$ К, температура за нормальних умов.

Об'єм зарядної камери (V) можна розрахувати, виходячи з щільності заряджання (Δ_3)

$$\Delta_3 = \frac{m}{V},$$

де m – маса ВР;

V – об'єм зарядної камери.

Якщо взяти, що маса заряду дорівнює 1 кг, то

$$\Delta_3 = \frac{1}{V} \quad \text{або} \quad V = \frac{1}{\Delta_3}. \quad (5.12)$$

Якщо підставити рівняння (5.12) у рівняння (5.11) і взяти, що $P_2 = P_0$, то одержимо, що

$$P_1 = \frac{P_0 V_1 T}{\left(\frac{1}{\Delta_3} - a\right) 273} = \frac{P_0 \cdot V_1 \cdot T \cdot \Delta_3}{(1 - a\Delta_3) 273} \quad (5.13)$$

Позначивши $\frac{P_0 \cdot V_1 \cdot T}{273}$ через f , формулу (5.13) можна записати у вигляді

$$P_1 = \frac{f\Delta_3}{1 - a\Delta_3}. \quad (5.14)$$

За невеликої щільності заряджання $P = f\Delta_3$, де f – сила вибуху.

З (5.14) бачимо, що

$$f = \frac{P_0 V_1 T}{273}$$

або

$$f = \sum_{i=1} n_i RT.$$

Величину a розраховують як

$$a = 0,001V_1.$$

Об'єм твердих продуктів вибуху додають до цієї величини. Цей об'єм можна розрахувати, знаючи кількість молей кожного з твердих продуктів, що утворюються під час вибуху 1 кг ВР та їх молярні об'єми.

Приклад 2. Розрахувати тиск, що створюється під час вибуху тротилу, якщо щільність заряджання $\Delta_3 = 0,1$ (кг/л, кг/дм³), рівняння вибухового розкладання якого $C_7H_5N_3O_6 = 2CO + 1,2CO_2 + 3,8C + 0,6H_2 + 1,6H_2O + 1,4N_2 + 0,2NH_3$ і температура вибуху становить 3 200 К.

Розв'язання

1. Розраховуємо кількість молей газоподібних продуктів вибуху 1 кг тротилу

$$\sum n_i = (2 + 1,2 + 0,6 + 1,6 + 1,4 + 0,2) \frac{1000}{227} = 30,8 \text{ (моль / кг)} \cdot$$

2. Розраховуємо силу вибуху тротилу f за формулою

$$f_1 = \frac{P_0 V_1}{273} T = \frac{1(\text{атм}) \cdot 22,4(\text{л / моль}) \cdot 30,8(\text{моль / кг})}{273(\text{К})} \cdot 3200(\text{К}) = 8087(\text{л} \cdot \text{атм / кг})$$

Розраховуємо силу вибуху тротилу за формулою

$$f_2 = nRT = 30,8 \text{ (моль/кг)} \cdot 0,082 \text{ (л} \cdot \text{атм/град} \cdot \text{моль)} \cdot 3200(\text{К}) = \\ = 8087(\text{л} \cdot \text{атм/кг}).$$

Для R – газова стала, розмірність у цьому разі така

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1(\text{атм}) \cdot 22,4(\text{л / моль})}{273(\text{град})} = 0,08204 \left(\frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{град} \cdot \text{моль}} \right).$$

3. Коволном (власний об'єм) газоподібних продуктів буде становити

$$a = 0,001 \cdot V_1 = 0,001 \cdot \frac{22,4 \cdot 7}{227} \cdot 1000 = 0,69 \text{ (л / кг)}.$$

4. Власний об'єм твердих продуктів вибуху буде становити

$$a_1 = \frac{n \frac{A_m}{\rho}}{227} = \frac{3,8(\text{моль}) \cdot \frac{0,012(\text{кг / моль})}{1,5(\text{кг / л})}}{227} = 0,13 \text{ (л / кг)},$$

де A_m – атомна маса вуглецю, 0,012 кг/моль;

ρ – густина вуглецю, 1,5 кг/л;

n – кількість молей вуглецю за реакцією, 3,8 молей.

5. Розраховуємо тиск під час вибуху тротилу за формулою

$$P_1 = \frac{f\Delta_3}{1-a\Delta_3} = \frac{f\Delta_3}{1-(a+a_1)\Delta_3} = \frac{8087(\text{л} \cdot \text{атм} / \text{кг}) \cdot 0,1(\text{кг} / \text{л})}{1-[0,69+0,13(\text{л} / \text{кг})] \cdot 0,1(\text{кг} / \text{л})} = \frac{808,7}{1-0,82 \cdot 0,1} = 880,9 \text{ (атм)}.$$

Приклад 3. Визначити повну працездатність і ККД амоніту № 6 ЖВ, за щільності заряджання $0,9 \text{ г/см}^3$, який має такі параметри: показник адиабати $k = 1,24$, об'єм газів вибуху $V_1 = 860 \text{ л/кг}$, теплота вибуху $E = 938 \text{ ккал/кг}$, температура вибуху $T_{\text{виб}} = 2600 \text{ }^\circ\text{C}$ (з довідника). Розширення продуктів вибуху відбувається до атмосферного тиску (P_2).

Розв'язання

1. Спочатку визначимо тиск газів вибуху амоніту № 6 ЖВ за щільності заряджання $0,9 \text{ г/см}^3$ за формулою

$$P_1 = \frac{P_2 V_1 T_{\text{виб}} \Delta_3}{(1-a \cdot \Delta_3) 273},$$

де Δ_3 – щільність заряджання;

a – власний об'єм молекул газоподібних продуктів вибуху,
 $a = 0,001 V_1$.

$$P_1 = \frac{1(\text{атм}) \cdot 860(\text{л} / \text{кг}) \cdot 2873(\text{К}) \cdot 0,9(\text{кг} / \text{л})}{273(1-0,86(\text{л} / \text{кг}) \cdot 0,9(\text{кг} / \text{л}))} = 36 \cdot 10^3 (\text{атм}).$$

2. Розраховуємо повну працездатність амоніту 6 ЖВ у середовищі з тиском $P_2 = 1 \text{ атм}$

$$A_n = 938 \left[1 - \left(\frac{1}{36000} \right)^{\frac{1,24-1}{1,24}} \right] \cong 811 (\text{ккал/кг}).$$

3. Повний ККД вибуху під час розширення продуктів вибуху (P_2) до атмосферного тиску визначаємо як

$$\eta_n = \frac{811}{938} = 0,865.$$

Список використаної літератури

1. Каляженков А. Н. Взрывчатые вещества и пороха : учебное пособие / А. Н. Каляженков, Д. П. Мальгин. – Челябинск : Издательский центр ЮУрГУ, 2014 .– 140 с.
2. Буллер М. Ф. Промышленные взрывчатые вещества : учебное пособие / М. Ф. Буллер. – Сумы : Издательство СумГУ, 2008. – 226 с.
3. Осянин В. А. Нитрование : практикум / В. А. Осянин, Ю. Н. Климочкин. – Самара : СамТГУ, 2007. – 126 с.
4. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е. Ю. Орлова. – Львов : Химия, 1973. – 688 с.
5. Багал Л. И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ / Л. И. Багал. – Москва : Машиностроение, 1975. – 456 с.

Електронне навчальне видання

**Буллер Михайло Фридрихович,
Роботько Валерій Анатолійович**

ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

**Курс лекцій
для студентів спеціальності
133 «Галузеве машинобудування»
всіх форм навчання**

Відповідальний за випуск М. Ф. Буллер
Редактор Н. М. Мажуга
Комп'ютерне верстання В. А. Роботько

Формат 60×84/16. Ум. друк. арк. 12,33. Обл.-вид. арк. 11,86.

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.