

УДК 661.52:662.2

И.Л. Коваленко, канд. техн. наук, доц., Укр. гос.
хим.-технол. ун-т, г. Днепропетровск

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ ФЕРРУМА(III) И КУПРУМА(II) НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

И.Л. Коваленко. Вплив хлоридів феруму(III) і купруму(II) на термічне розкладання енергонасичених систем на основі аміачної селітри. Розглянуто вплив добавок ферум(III) хлориду і купрум(II) хлориду на термоліз амонію нітрату та енергонасичених систем “аміачна селітра/паливний компонент”. Показаний каталітичний вплив на швидкість та тепловиділення термодеструкції як амонію нітрату, так і енергонасичених систем на його основі. Показано можливість використання каталітичних добавок на основі ферум(III) хлориду для підвищення роботоспроможності промислових аміачноселітрених вибухових речовин.

Ключові слова: аміачна селітра, термоліз, каталітичні добавки, ферум(III) хлорид, купрум(II) хлорид.

И.Л. Коваленко. Влияние хлоридов феррума(III) и купрума(II) на термическое разложение энергонасыщенных систем на основе аммиачной селитры. Рассмотрено влияние добавок феррум(III) хлорида и купрум(II) хлорида на термоліз аммония нитрата и системы “аммиачная селитра/горючий компонент”. Показано каталитическое влияние феррум(III) хлорида на скорость и тепловыделение термодеструкции как аммония нитрата, так и энергонасыщенных систем на его основе. Показана возможность использования каталитической добавки на основе феррум(III) хлорида для повышения работоспособности промышленных аммиачноселитренных взрывчатых веществ.

Ключевые слова: аммиачная селитра, термоліз, каталитические добавки, феррум(III) хлорид, купрум(II) хлорид.

И.Л. Kovalenko. The influence of ferrum(III) and cuprum(II) chlorides on thermal decomposition of ammonium nitrate based energy systems. The influence of ferrum(III) chloride and cuprum(II) chloride additives in the thermolysis of ammonium nitrate and the system “ammonium nitrate / fuel component” have been studied. The catalytic effect of ferrum (III) chloride on the rate and heat generation of thermal destruction of both ammonium nitrate, and ammonium nitrate-based energy systems, have been shown. The possibility of using ferrum(III) chloride catalytic additive to increase the efficiency of industrial ammonium nitrate based explosives is shown.

Keywords: ammonium nitrate, thermolysis, catalytic additives, ferrum(III) chloride, cuprum(II) chloride.

Введение

Мировая тенденция развития горнодобывающей отрасли предполагает отказ от применения при горных разработках тротила и тротилсодержащих промышленных взрывчатых веществ (ВВ). Альтернативой таким ВВ являются смесевые и эмульсионные энергонасыщенные системы на основе аммиачной селитры (АС).

Аммоний нитрат как основной компонент аммиачной селитры в энергонасыщенных системах является окислителем и обладает целым рядом преимуществ. Однако аммиачноселитренные ВВ характеризуются более низкой чувствительностью к инициирующему импульсу и зачастую обладают более низкими детонационными характеристиками по сравнению с тротилсодержащими ВВ.

Под чувствительностью ВВ понимают “легкость” возникновения в неких “горячих” точках системы экзотермического химического разложения и дальнейшее его развитие до детонации [1].

В гетерогенных системах с низкой детонационной способностью, к которым относятся системы “АС / горючий компонент”, стадия развития экзотермического химического разложения до самораспространяющихся взрывных процессов или детонации является определяющей. Следовательно, одним из основных факторов реализации самораспространяющихся взрывных процессов является скорость тепловыделения в системе, которая определяется как интенсивностью термического разложения аммиачной селитры, так и скоростью окисления топливной фазы.

Вопрос поиска эффективных катализаторов экзотермического разложения особенно актуален для ВВ, которые применяются для подземных горных разработок в малых диаметрах зарядов, и для патронированных эмульсионных ВВ, содержащих 4...10 % воды.

На термодеструкцию аммоний нитрата оказывает каталитическое влияние целый ряд катионов и анионов, и в том числе хлориды и ионы металлов переменной валентности [2]. В частности, известна аммиачная селитра марки ЖВГ и ЖВК (ГОСТ 14702-79), которая содержит до 0.09 % Fe(III) в виде солей жирных кислот.

Ранее было установлено каталитическое влияние хлорида натрия на характер разложения стехиометрической смеси “АС / горючий компонент” [3]. При этом результаты исследований влияния хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов показали существенные отличия термического поведения аммоний нитрата и стехиометрической смеси “АС / горючий компонент”.

Исходя из изложенного, представляет интерес изучение влияния солей металлов переменной валентности: феррум (III) хлорида и купрум(II) хлорида на термическое разложение аммоний нитрата и энергонасыщенных систем на его основе. В качестве источника аммоний нитрата в системах с горючим компонентом использовалась гранулированная аммиачная селитра.

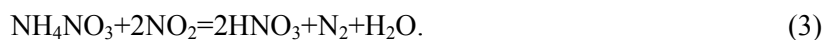
Материалы и методика эксперимента

Аммоний нитрат (ч, ГОСТ 22867-77), аммиачная селитра (марка Б, ГОСТ 2-85), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч, ГОСТ 4147-74), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (чда, ГОСТ 4167-74).

Термический анализ осуществляли с помощью установки для дифференциально-термического анализа TERMOSKAN-2 (НПП “Аналитприбор”, г. Санкт-Петербург): скорость развертки 20 град/мин, открытая кварцевая кювета диаметром 6 мм, навеска образца 50 мг. Измерения бризантности и скорости детонации открытого заряда проводились на полигонах ЧАО “Промвзрыв”, г. Запорожье.

Материал и результаты исследований

Согласно многочисленным исследованиям экзотермическая деструкция аммоний нитрата описывается комплексом последовательно-параллельных реакций. В интервале температур 200...250 °С реакция идет преимущественно с образованием N_2O и NO , а при температурах выше 260 °С приобретает автокаталитический характер. Катализатором термолиза нитрата аммония является оксид азота(IV) [1], образующийся при термическом разложении азотной кислоты:



Появление в системе достаточного количества NO_2 , который является более сильным окислителем, чем азотная кислота, должно обеспечивать протекание циклического самоускоряющегося экзотермического процесса по реакциям (2), (3), что в условиях затрудненного теплоотвода может привести к реализации механизма теплового взрыва.

Термограммы разложения аммоний нитрата и его стехиометрической смеси с жидким горючим в присутствии 1 % масс. солей $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приведены рис. 1.

Степень воздействия исследованных соединений на термолиз аммоний нитрата и системы “АС / горючий компонент” можно оценить по температуре начала интенсивного экзотермического разложения t_n и удельной скорости развития дифференциальной температуры v_i , характеристической температуре экзотермического пика $t_{\text{пика}}$ и его интенсивности $h_{\text{пика}}$. Интенсивность

экзотермического пика $h_{\text{пика}}$ определялась как разность дифференциальных температур вершины пика и температуры базовой линии, т.е. температуры $t_{\text{н}}$. По площади экзотермического пика на термограммах определены тепловые эффекты и относительный коэффициент K тепловыделения системы, который рассчитывался как отношение площади экзотермического пика системы, содержащей добавку, к площади пика аммоний нитрата или “АС / горючий компонент”, соответственно (см. таблицу).

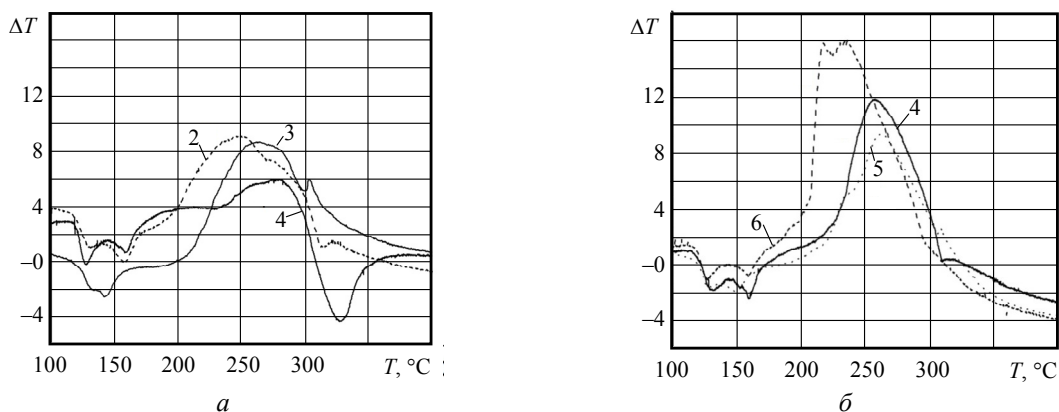


Рис. 1. Термограммы разложения систем: аммоний нитрат (АН) (1); (АН-1% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (2); (АН-1% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (3); аммиачная селитра /горючий компонент (АС/ГК) (4); (АС/ГК-1% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (5); (АС/ГК-1% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (6)

Параметры термической деструкции аммоний нитрата и системы “АС (94 %) — горючий компонент (6 %)” в присутствии хлоридов

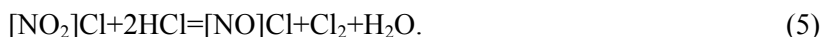
Система	$t_{\text{н}}$, °C	v_t , град/(с·г)	$t_{\text{пика}}$	$h_{\text{пика}}$	K
Аммоний нитрат (АН)					
АН	230	0,37	276	2,13	1
АН-1% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	180	1,05	250	6,48	5,96
АН-1% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	195	1,15	260	8,47	6,83
Аммиачная селитра /горючий компонент (АС/ГК)					
АС/ГК	234	1,82	258	9,24	1
АС/ГК-1% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	180	10,3	217 233	13,3 13,0	1,67
АС/ГК-1% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219	1,61	262	8,38	0,96

Анализ данных термического анализа показывает, что феррум(III) хлорид оказывает положительное каталитическое влияние как на нитрат аммония, так и на редокс систему на его основе, обеспечивая значительный рост тепловыделения и увеличение скорости термолитиза. При этом начало интенсивного экзотермического разложения системы в присутствии хлорного железа смещается в область более низких температур на 50 °C.

Присутствие купрум(II) хлорида оказывает положительное каталитическое действие только на разложение аммоний нитрата, увеличивая скорость роста температуры в 3,1 раза, а количество выделившегося тепла — почти в 7 раз. Однако, данный эффект не наблюдался при переходе к редокс системе “АС / углеводород”.

Каталитическое действие хлоридов можно связать с образованием в системе NH_4Cl по обменной реакции с нитратом аммония [2, 4]. Однако проведенные ранее исследования показали, что непосредственное введение в аммоний нитрат 1 % масс. NH_4Cl повышает теплоту разложения не более, чем в 2,2...2,5 раза, а на разложение системы “АС / горючий компонент” — положительного влияния не оказывает [5].

Еще одним фактором, ускоряющим термодеструкцию аммоний нитрата, может являться образование HCl при плавлении систем, содержащих кристаллогидраты хлорида железа и меди. Предполагается, что HCl, реагируя с азотной кислотой, присутствующей в плаве, образует нитрозония хлорид и в дальнейшем восстанавливается до нитрозил хлорида, который, как известно, является более активным окислителем, чем оксиды азота и азотная кислота,



Также можно предположить, что FeCl₃ при сильном нагревании начинает разлагаться с выделением хлора [6]

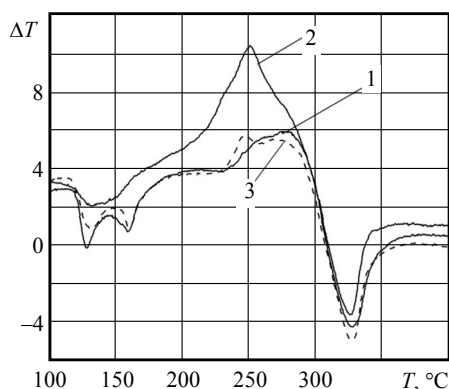


Рис. 2. Термограммы разложения систем: Аммоний нитрат (АН) (1); (АН-1% HCl (33 % p-p) (2); (АН-1 % хлорамин Б) (3);

Оценить влияние хлороводорода и хлора можно по термограммам разложения аммоний нитрата с добавкой 1 % масс. хлорамина Б и раствора HCl (33%) (рис.2). Как известно, хлорамин Б при температурах выше 160 °С начинает разлагаться с выделением хлора, что позволяет использовать эту добавку как источник Cl₂ в системе.

Как видно, хлорамин Б не оказывает существенного влияния на разложения аммоний нитрата. В отличие от этого, как и ожидалось, HCl существенно увеличивает эффективность терморазложения системы. Однако, при соотносимом содержании хлороводорода: $1,65 \cdot 10^{-4}$ г в системе с соляной кислотой и $2,02 \cdot 10^{-4}$ г в системе с хлорным железом положительное влияние феррум(III) хлорида на тепловыделение в три раза выше. Кроме того, в присутствии HCl не наблюдается настолько значительного снижения температуры начала интенсивного разложения по сравнению с хлорным железом.

Каталитическое влияние феррум(III) хлорида на стехиометрическую смесь “АС / горючий компонент” не ограничивается только воздействием на термолит аммоний нитрата. Известно, что соединения железа являются промоторами дожига углеводородов, обеспечивая более полную реализацию потенциальной теплоты сгорания системы. Следовательно, такие добавки должны вносить существенный вклад в теплоту взрыва смесевых ВВ на основе аммиачной селитры.

Положительное каталитическое влияние феррум(III) хлорида подтверждено экспериментами по определению скорости детонации открытого заряда поризованной аммиачной селитры с углеводородной фазой в соотношении 94:6.

В результате полигонных испытаний установлено, что скорость детонации смеси поризованной аммиачной селитры с углеводородной фазой составляет 2,3...2,5 км/с. При введении в состав 0,5...1,0 % каталитической добавки на основе FeCl₃ скорость детонации возросла до 3,4...3,6 км/с. Испытания бризантности таких составов, путем взрыва открытого заряда на пластинах-свидетелях (сталь 3, толщина 4 мм) показали увеличение эффективности пробития пластины на 15 % при введении во взрывчатую смесь железосодержащего катализатора.

Выводы

Введение 1 % масс. солей FeCl₃·6H₂O и CuCl₂·2H₂O существенно увеличивает скорость экзотермического разложения аммоний нитрата.

На стехиометрическую смесь аммиачной селитры (94 %) и жидкого горючего компонента (6 %) наибольшее влияние оказывает добавка FeCl₃·6H₂O, обеспечивая увеличение скорости разложения в 5...5,5 раз, снижение температуры начала экзотермического разложения на 50 °С.

Использование катализатора на основе феррум(III) хлорида позволило существенно улучшить показатели работоспособности (бризантность, скорость детонации) смесевых энергонасыщенных систем “АС / горючий компонент”.

Литература

1. Шведов, К.К. Современное состояние и проблемы использования энергии взрыва в горнодобывающей промышленности / К.К. Шведов // Физ. проблемы разрушения гор. пород: сб. тр. IV междунар. науч. конф., Москва, 18 – 22 октября 2004. — С. 51 — 60.
2. Глазкова, А.П. Катализ горения взрывчатых веществ / А.П. Глазкова. — М.: Наука, 1976. — 264 с.
3. Kovalenko, I. Features of thermal decompositions of nitrate of ammonium in open systems / I. Kovalenko, O. Kuprin // New trends in research of energetic materials. — Pardubice, the Czech Republic, Europ. — 2009. — P. II. — P. 678 — 683.
4. Розман, Б.Ю. О термической стойкости аммиачной селитры / Б.Ю. Розман. — Л.: ЛИИТВ, 1957. — 131 с.
5. Термическое поведение аммиачной селитры как основы современных взрывчатых веществ / А.В. Куприн, И.Л. Коваленко, Л.В. Довбань, А.Г. Теплицкая // Высокоэнергет. обработка материалов. — Днепропетровск: Изд-во НГУ “Арт-Пресс”, 2009. — С. 119 — 128.
6. Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И.Четяну. — Т. 2. — М.: Мир, 1972. — 871 с.

References

1. Shvedov, K.K. Sovremennoe sostoyanie i problemy ispol'zovaniya energii vzryva v gornodobyvayushchey promyshlennosti [The Current State and Problems of the Use of Explosive Energy in the Mining Industry] / K.K. Shvedov // Fizicheskie problemy razrusheniya gornykh porod [Physical problems of rock destruction]: Proc. of IV Intern. Sci. Conf., Moscow, October 18 — 24, 2004. — pp. 51 — 60.
2. Glazkova, A.P. Kataliz gorenija vzryvchatykh veshchestv [Catalysis of Explosives Combustion] / A.P. Glazkova. — Moscow, 1976. — 264 p.
3. Kovalenko, I. Features of Thermal Decompositions of Nitrate of Ammonium In Open Systems / I. Kovalenko, O. Kuprin // New trends in research of energetic materials — Pardubice, the Czech Republic, Europ. — 2009. — P. II. — pp. 678 — 683.
4. Rozman, B.Yu. O termicheskoy stoykosti ammiachnoy selitry [On the Thermal Stability of Ammonium Nitrate] / B.Yu. Rozman. — Leningrad, 1957. — 131 p.
5. Kuprin, A.V. Termicheskoe povedenie ammiachnoy selitry kak osnovy sovremennykh vzryvchatykh veshchestv [The Thermal Behavior of Ammonium Nitrate as the Basis of Modern Explosives] / A.V. Kuprin, I.L. Kovalenko, L.V. Dovban, A.G. Teplitskaya // Vysokoenergeticheskaya obrabotka materialov [The High-Energy Processing of Materials]. — Dnipropetrovsk, 2009. — pp. 119 — 128.
6. Ripan, R. Neorganicheskaya khimiya. Khimiya metallov [Inorganic Chemistry. Chemistry of Metals]. Vol. 2 / R. Ripan, I. Chetianu. — Moscow, 1972. — 871 p.

Рецензент д-р хим. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Кожухарь В.Я.

Поступила в редакцию 18 ноября 2013 г.