

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ МИХАЙЛА ОСТРОГРАДСЬКОГО

Романько Тетяна Володимирівна

УДК 662.351 + 502.1

**ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ
ПРИ ТРИВАЛОМУ ЗБЕРІГАННІ ПРОКСИЛІНОВИХ ПОРОХІВ**

21.06.01– екологічна безпека

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Кременчук – 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімічної технології високомолекулярних сполук Шосткинського інституту Сумського державного університету Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор,
Буллер Михайло Фридрихович,
Шосткинський інститут Сумського державного університету, професор кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент,
Устименко Євгеній Борисович,
Державне підприємство «Науково-виробниче об'єднання «Павлоградський хімічний завод», директор технічний-перший заступник Головного конструктора ракетних двигунів на твердому паливі;

кандидат технічних наук, с.н.с.,

Пономаренко Роман Володимирович,
Національний університет цивільного захисту України ДСНС України, заступник начальника кафедри пожежної та рятувальної підготовки.

Захист дисертації відбудеться «27» листопада 2015 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К45.052.05 Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського за адресою: 39600, м. Кременчук, вул. Першотравнева, 20, ауд. 4211.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського за адресою: 39600, м. Кременчук, вул. Першотравнева, 20.

Автореферат розісланий «27» жовтня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради К45.052.05



В.С. Бахарев

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сьогодні в Україні зберігається значна кількість застарілого озброєння, у т. ч. стрілецьких і артилерійських боєприпасів.

Недосконалість сучасних технологій утилізації (повторного використання) і відсутність відповідних промислових потужностей призводить до того, що боєприпаси та їхні складові елементи (порохи та вибухові речовини) тривалий час зберігаються до моменту утилізації. За таких умов боєприпаси через неконтрольованість параметрів зберігання формують екологічну небезпеку. Небезпека порохів тривалого зберігання (як складових боєприпасів) закладена в їхній природі: наявність шкідливих компонентів складу, висока чутливість до механічних і теплових навантажень, утворення в процесі зберігання (життєвий цикл) шкідливих речовин, зокрема оксидів азоту. Однак найвищий рівень небезпеки під час зберігання піроксилінових порохів формується внаслідок реалізації процесу горіння, що є можливим при дії певних факторів: температури навколишнього середовища і ступеня розпаду пороху.

Зниження рівня екологічної безпеки пов'язане зі збільшенням термінів життєвого циклу (старіння) порохів. Саме ступінь старіння визначає методи та засоби повторного використання порохів, що зберігаються, у тому числі як сировини для виробництва стрілецьких порохів або промислових вибухових речовин, що є найбільш перспективним з еколого-економічної точки зору.

Ефективний екологічний та фізико-хімічний моніторинг стану піроксилінових порохів тривалого зберігання надасть можливість оцінити потенційну екологічну небезпеку, а також забезпечити екологічно безпечне повторне їх застосування в певних галузях. Виходячи з викладеного, можна констатувати, що дослідження умов формування екологічної небезпеки в процесі поводження з піроксиліновими порохами тривалого зберігання, а також чітке визначення можливості їхньої ефективної подальшої переробки є для України достатньо актуальним.

Таким чином, дисертаційна робота присвячена розв'язанню *актуального науково-практичного завдання*, що полягає в підвищенні рівня екологічної безпеки в процесах поводження з піроксиліновими порохами тривалого зберігання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Напрямок дисертаційних досліджень відповідає Закону України «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року» в частині «...поліпшення екологічної ситуації та підвищення рівня екологічної безпеки». В основу роботи покладено результати науково-дослідних робіт, які виконувалися в Шосткинському інституті СумДУ за темою кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук «Методологія досліджень і кінетика

інгібованного старіння порохів і палив» (№ ДР 0111U004749) за участю автора і під керівництвом керівника дисертації протягом 2010-2014 рр.

Мета і завдання дослідження. *Метою роботи* є підвищення рівня екологічної безпеки при тривалому зберіганні піроксилінових порохів шляхом використання розроблених ефективних критеріїв, що визначають терміни безпечного їхнього життєвого циклу.

Для досягнення зазначеної мети роботи були поставлені такі **завдання**:

- провести аналіз умов і чинників формування екологічної небезпеки при тривалому зберіганні піроксилінових порохів;
- дослідити закономірності утворення профілів стабілізатора хімічної стійкості та його похідних за об'ємом порохового елемента на різних стадіях життєвого циклу піроксилінових порохів (виробництво, зберігання, використання, утилізація);
- дослідити взаємозв'язок між кольоровою гамою поверхні порохових елементів і їхніми фізико-хімічними властивостями для вибору можливого візуального параметра віднесення порохів до потенційно екологічно небезпечних чи безпечних;
- дослідити зв'язок між фізико-хімічними властивостями порохів (хімічна стійкість, склад стабілізаторів хімічної стійкості, об'ємний розподіл стабілізаторів хімічної стійкості) і тривалістю їхнього життєвого циклу;
- запропонувати критерій, за допомогою якого можна достовірно визначати тривалість безпечного життєвого циклу порохів, а також ефективні методи повторного їх використання в процесі утилізації боєприпасів;
- обґрунтувати вибір і оптимізувати найбільш прийнятні фізико-хімічні методи моніторингу безпечного зберігання та методи повторного використання порохів;
- дослідити процес «вимивання» стабілізатора хімічної стійкості водним середовищем із різним значенням рН.

Об'єкт дослідження – формування екологічної небезпеки під час тривалого зберігання піроксилінових порохів.

Предмет дослідження – фізико-хімічний контроль якісного і кількісного складу стабілізаторів хімічної стійкості як критерій екологічної безпеки піроксилінових порохів у процесі тривалого зберігання.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань використано комплекс сучасних методів фізико-хімічних досліджень. Перетворення дифеніламіну і його N-нітросо- і нітропохідних у пороху у процесі безпечного зберігання характеризували за допомогою визначення вмісту їх масових часток методами газової, високоефективної рідинної та тонкошарової хроматографії. Хімічну стійкість порохів досліджували за допомогою контролю стану газової фази при підвищеній температурі, структура компонентів пороху – методом

інфрачервоної спектроскопії. Обробку отриманих експериментальних даних здійснювали за допомогою статистичних методів та регресійного аналізу в програмах Microsoft Excel Mathcad.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в такому:

– *вперше* на основі досліджень закономірності розпаду піроксилінових порохів і стадій перетворення дифеніламіну в процесі зберігання науково обґрунтовано критерій екологічної безпеки, що характеризує відсутність тринітропохідних дифеніламіну в складі порохів тривалого зберігання, використання якого дає можливість достовірно визначати рівень їхньої екологічної небезпеки;

– *вперше* науково обґрунтовано та експериментально підтверджено, що критичне значення показника хімічної стійкості, яке характеризує тривалість життєвого циклу піроксилінових порохів, досягається в термін удвічі перевищуючий діючі нормативи із гарантійного зберігання піроксилінових порохів, завдяки чому виникає можливість оптимального вибору методів їх вторинного використання під час утилізації з урахування еколого-економічних показників;

– *набули подальшого розвитку* наукові засади дослідження механізмів старіння піроксилінових порохів на основі обґрунтування параметрів моніторингу станів екологічної безпеки на всіх стадіях життєвого циклу, а саме: експериментально доведено, що колір і щільність порохових елементів не можуть бути однозначними критеріями, за значенням яких можна достовірно визначати рівень екологічної безпеки піроксилінових порохів у процесі тривалого зберігання;

– *уточнено наукові дані щодо* наслідків тривалого контакту порохових елементів з водним середовищем, а саме: встановлено, що при контакті пороху з водою відбувається вимивання дифеніламіну і N-нітрозо-ДФА, кількість вимитих компонентів стабілізатора хімічної стійкості зі складу пороху залежить від рН рідини, що дозволить враховувати вплив чинників середовища в процесі реалізації екологічно безпечного довготривалого зберігання порохів.

Практичне значення одержаних результатів пов'язане з розробкою та впровадженням методології оцінки рівня екологічної безпеки піроксилінових порохів та подальшого вибору методу їх утилізації за складом початкового стабілізатора хімічної стійкості і утворених продуктів його цілеспрямованої дії. Відтак, практичне значення досліджень та їхніх результатів полягає в наступному:

1. Запропонований фізико-хімічний критерій, що характеризує відсутність тринітропохідних дифеніламіну у складі порохів тривалого зберігання, дозволяє в процесі утилізації артилерійських боєприпасів обрати економічно доцільний і екологічно безпечний метод вторинного використання утилізованого піроксилінового пороху.

2. Розроблена методологічна та апаратурна база моніторингу рівня екологічної безпеки піроксилінових порохів у процесі зберігання та утилізації дозволить підприємствам, що спеціалізуються на утилізації, застосовувати більш ефективні методи оцінки рівня екологічної безпеки та методи фізико-хімічного аналізу стану порохів, що надходять на утилізацію.

Технічна новизна розробок і технічних рішень підтверджена патентами на корисну модель № 90316 «Спосіб оцінки екологічної безпеки піроксилінових порохів» від 26.05.2014 та № 99136 «Спосіб ідентифікації компонентів однотипних проб, розділених методом тонкошарової хроматографії» від 25.05.2015.

Результати досліджень впроваджені під час оцінки стану екологічної безпеки утилізованих піроксилінових порохів, застосуванні методики визначення дифеніламіну і його похідних, а також методології визначення рівня екологічної безпеки утилізованих порохів та вибору місця повторного використання ДП «Укроборонсервіс» (акт впровадження від 19.02.2015). Наукові та практичні результати дисертаційної роботи також впроваджені в навчальний процес у лекційному курсі та практичних роботах при підготовці фахівців за спеціальністю 7.051301 «Хімічна технологія високомолекулярних сполук» з дисципліни «Промислові вибухові речовини», розділ 2.6. «Стійкість вибухових речовин» та розділ 5 «Екологічна безпека промислових вибухових речовин» при розгляді питань екологічної безпеки застосування піроксилінових порохів у складі промислових вибухових речовин (акт впровадження від 25.01.2015).

Особистий внесок здобувача полягає в обґрунтуванні актуальності теми дисертаційної роботи, розробці методології експериментальних досліджень, підготовці об'єктів дослідження, плануванні та проведенні експериментальних досліджень, обробці та аналізі одержаних результатів, участі в підготовці публікацій отриманих результатів та апробації результатів роботи на наукових конференціях. Постановка завдань дослідження, аналіз і обговорення отриманих результатів проводилися під керівництвом д.т.н., професора М.Ф. Буллера.

Особистий внесок автора в роботах, опублікованих у співавторстві, деталізовано в переліку публікацій за темою дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на таких конференціях: I Міжнародній науково-технічній конференції «Хімічна технологія: наука і виробництво» (Шостка, «ШСумДУ», 2012 р.); III Міжвідомчої науково-технічної конференції «Проблемні питання розвитку озброєння та військової техніки Збройних Сил України» (Київ, ЦНДІ озброєння та військової техніки Збройних Сил України, 2012 р.); IV Міжвідомчої науково-технічної конференції «Проблемні питання розвитку озброєння та військової техніки Збройних Сил України» (Київ, ЦНДІ озброєння та військової техніки Збройних Сил України, 2013 р.); VIII Ukrainian-Polish conference

«Polymers of Special Applications» (Bukovel, Ukraine, 2014 p.), II Міжнародній науково-практичній конференції «Хімічна технологія: наука, економіка і виробництво» (Шостка, «ШСумДУ», 2014 p.); традиційних Горбуновських читаннях «Екологічний стан і здоров'я жителів міських екосистем» (м. Чернівці, 2015 p.); Міжвузівській науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Екологічний розвиток країни в рамках європейської інтеграції» (м. Житомир, 2015 p.).

Публікації. Основні положення дисертації опубліковано в 16 наукових роботах: 7 статтях у фахових наукових виданнях України з технічних наук, з яких: 5 статей у виданнях, що індексуються в міжнародних наукометричних базах даних; 7 тез доповідей на міжнародних та міжвідомчих конференціях; 2 патенти на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і додатків. Основний текст із 18 таблицями та 25 рисунками викладено на 110 сторінках, список використаних джерел із 129 найменуваннями розміщено на 14 сторінках, додатки – на 2 сторінках. Загальний обсяг роботи складає 142 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, визначено наукову новизну й практичну цінність одержаних результатів, наведено дані про особистий внесок здобувача, апробацію результатів дисертації, структуру та обсяг роботи.

У **першому розділі** «Загальні питання екологічної безпеки піроксилінових порохів» проаналізовано загальні аспекти формування екологічної небезпеки піроксилінових порохів в умовах тривалого зберігання.

Показано, що суттєву небезпеку створюють дифеніламін і продукти, які можуть утворюватися в процесі горіння (вибуху). Перехід у процес горіння при зберіганні піроксилінових порохів можливий при певних комбінаціях температури навколишнього середовища і ступеню розпаду порошу. Доведено, що ступінь розпаду піроксилінового порошу характеризується кількістю і складом суміші дифеніламіну та продуктів його взаємодії з оксидами азоту. Встановлено, що найбільш прийнятними способами аналітичного моніторингу якісного і кількісного складу суміші дифеніламіну і його похідних у складі порохів є високоефективна рідинна і тонкошарова хроматографія.

У **другому розділі** «Методологія та методи дослідження» надана характеристика об'єкту дослідження, розроблений алгоритм послідовності проведення теоретичних та експериментальних досліджень, метою яких є вибір критерію екологічної безпеки піроксилінових порохів у процесі їх старіння шляхом аналітичного контролю змін кількості та складу стабілізатора хімічної

стійкості та його похідних. Досліджувалися порохи щойно виготовлені і тривалого зберігання.

Подано опис методів отримання піроксилінових порохів, лабораторних аналітичних (фізико-хімічних) досліджень хімічної стійкості, якісного та кількісного визначення параметрів суміші дифеніламіну з N-нітрозодифеніламіном і мононітродифеніламінами, що утворюються під час життєвого циклу піроксилінових порохів.

Третій розділ «Експериментальне дослідження хімічної стійкості порохових елементів» присвячений дослідженню зв'язку між зовнішніми параметрами порохових елементів (колір і щільність) з хімічною стійкістю і складом стабілізаторів.

Під час аналізу результатів попередніх досліджень визначено, що критерієм екологічної небезпеки піроксилінових порохів могла б стати щільність окремого порохового елемента, яку можна контролювати за допомогою простого флотаційного способу. Надійність такого критерію було перевірено експериментальним шляхом. Досліджено піроксилінові порохи різної геометричної форми (зерна, трубки) з пороховими елементами різного кольору поверхні, які достатньо довго зберігалися в складі боєприпасів. Результати, подані в таблиці 1, показали, що щільність порохових елементів, які перебувають на зберіганні або в заряді снаряду, залежить від кольору порохових елементів.

Таблиця 1

Величини щільності окремих порохових елементів

Колір трубки	Щільність елемента, г/см ³
Світла, товста	1,547 – 1,552
Світла, тонка	1,559 – 1,567
Темна	1,596

Аналіз вмісту в порохах дифеніламіну і його N-нітрозо- і нітропохідних, що наведені у таблиці 2, показав, що як світлі, так і темні порохові елементи містять у своєму складі, в основному, дифеніламін і N-нітрозодифеніламін. Масова частка N-нітрозодифеніламіну в темних порохових елементах дещо вища, ніж у світлих порохових елементах.

Таблиця 2

Вміст ДФА і його N-нітрозо- і нітропохідних в порохових елементах

Зразки	Масова частка компонента, %			
	ДФА	N-NO-ДФА	4-NO ₂ -ДФА	2-NO ₂ -ДФА
4/1-св	0,71	0,17	сліди	сліди
4/1-тм	0,77	0,18	сліди	сліди
9/7-св	0,65	0,18	сліди	сліди
9/7-тм	0,64	0,19	сліди	сліди
12/1-св	1,01	0,16	сліди	сліди
12/1-тм	0,49	0,24	сліди	сліди

Крім того, одержано результати (рис.1) зміни вмісту ДФА в порошу 12/7 (крива 1) і тиску в датчику комплексу «Вулкан-В» у процесі нагрівання (крива 2), які показують, що навіть при практично повній витраті вихідного ДФА піроксиліновий порошок зберігає хімічну стійкість далеко за межами нормативних даних (при визначенні хімічної стійкості манометричним методом межа для піроксилінових порохів становить 220 мм рт. ст.). Цей факт пояснюється утворенням у процесі старіння похідних ДФА, що також мають стабілізуючу дію. Отже, загальний вміст ДФА не може бути критерієм екологічної безпеки порохів.

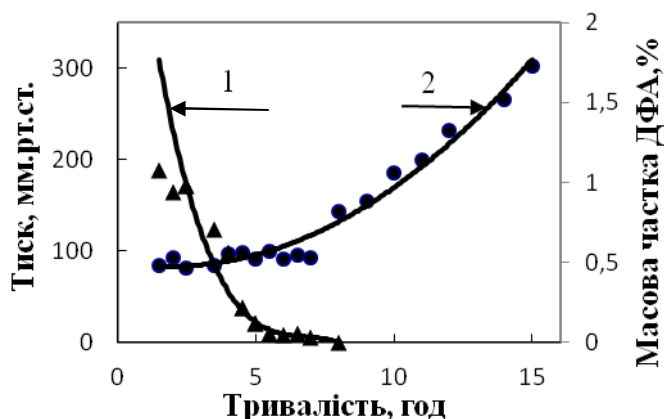


Рис. 1 Зміна вмісту ДФА в порошу 12/7 (крива 1) і тиску в датчику в процесі нагрівання (крива 2)

Вплив кольору порохових елементів на кінетику їх розпаду досліджували на вимірювально-обчислювальному комплексі «Вулкан-В». Результати представлені на рис. 2. Результати аналізу кінетичних кривих, що відображають залежність тиску газоутворення як параметру хімічної стійкості порохів від часу для світлих і темних елементів піроксилінових порохів, свідчать, що кількість виділених газів при розпаді порохових елементів зі світлою поверхнею дещо менша, ніж порохових елементів з темною.

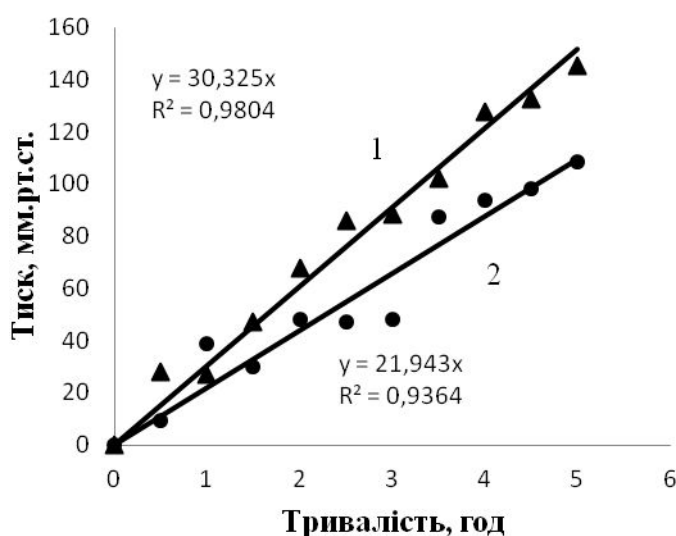


Рис. 2. Кінетика розпаду порохових елементів піроксилінового порошу марки 9/7: 1 – порохові елементи з темною поверхнею; 2 – порохові елементи зі світлою поверхнею

Отже, піроксилінові порохи зі світлими пороховими елементами мають більші запаси хімічної стійкості, ніж з темними елементами. У той же час проаналізовані порохи не залежно від кольору мають достатню хімічну стійкість. Піроксилінові порохи вважаються хімічно стійкими на весь період життєвого циклу (гарантійний термін зберігання), якщо кількість виділених газоподібних продуктів розпаду, що характеризується за тиском, не перевищує граничного значення в 220 мм рт. ст. за 3,5 години нагрівання. Усі ці

тиску газоутворення як параметру хімічної стійкості порохів від часу для світлих і темних елементів піроксилінових порохів, свідчать, що кількість виділених газів при розпаді порохових елементів зі світлою поверхнею дещо менша, ніж порохових елементів з темною. Отже, піроксилінові порохи зі світлими пороховими елементами мають більші запаси хімічної стійкості, ніж з темними елементами. У той же час проаналізовані порохи не залежно від кольору мають достатню хімічну стійкість. Піроксилінові порохи вважаються хімічно стійкими на

порохи можуть бути віднесені до хімічно стійких на весь життєвий цикл (50 років).

Таким чином доведено, що колір і щільність порохових елементів не можуть бути ефективними критеріями екологічної безпеки піроксилінових порохів тривалого зберігання.

Четвертий розділ «Дослідження впливу стабілізатора хімічної стійкості при виготовленні пороху на термін безпечного зберігання» присвячений дослідженню формування концентраційних полів стабілізатора хімічної стійкості при виготовленні пороху.

Важливим у теорії старіння порохів є питання можливого часткового перетворення дифеніламіну в N-нітрозодифеніламін і наступні похідні, а також можливого перенесення дифеніламіну спирто-ефірним розчинником при формуванні порохових елементів. З метою дослідження вказаних аспектів старіння порохів було виготовлено свіжу порохову масу. Якість змішування порохової маси, отриманої на лабораторному змішувачі, оцінювали, застосовуючи математичну статистику. Для відібраних зразків у різних локальних точках загального об'єму зразка порохової маси довірчі межі вмісту дифеніламіну знаходилися в межах $\pm 0,03\%$ при довірчій ймовірності 0,90. Отримані результати використовували як фонові значення при аналізі результатів з міграції дифеніламіну в пороховому елементі при видаленні розчинників.

Одночасно при дослідженні міграційних процесів стабілізатора хімічної стійкості в пороховому елементі одержано дані з кінетики видалення розчинника. Виходячи з конструкції дифузійного зразка, площа поверхні, через яку видалявся розчинник у початковий період, відповідала величині площі торцевої поверхні зразка. З певного моменту площа поверхні, через яку проходив потік розчинника, починає збільшуватися за рахунок відкриття зовнішньої радіальної поверхні при усадці порохового елемента біля відкритої торцевої поверхні. Кінетика видалення розчинника для досліджуваних зразків має однотипний характер. Так динаміка видалення розчинника (сумарна) має вигляд, представлений на рис. 3а.

Якщо результати з кінетики подати в координатах $\frac{m_\tau}{m_\infty} - (\sqrt{\tau})$,

де m_ϕ – маса зразка в момент часу ϕ ; m_∞ – кінцева маса зразка, ϕ – час процесу,

то одержимо графік з двома ділянками (рис. 3б). Перша ділянка пов'язана з видаленням розчинника через торцеву поверхню (пряма 1), а друга ділянка пов'язана з видаленням розчинника з радіальної поверхні, що постійно розкривається (пряма 2).

Таким чином одержано рівняння регресії кінетики десорбції розчинника для першої стадії в діапазоні значень $0 < \sqrt{\tau} < 3,0$

$$\frac{m_{\tau}}{m_{\infty}} = 0,0379\sqrt{\tau} \quad (1)$$

Для другої стадії десорбції розчинника в діапазоні значень $3,0 < \sqrt{\tau} < 7,2$ отримано рівняння виду

$$\frac{m_{\tau}}{m_{\infty}} = 0,0986\sqrt{\tau} - 0,1895 \quad (2)$$

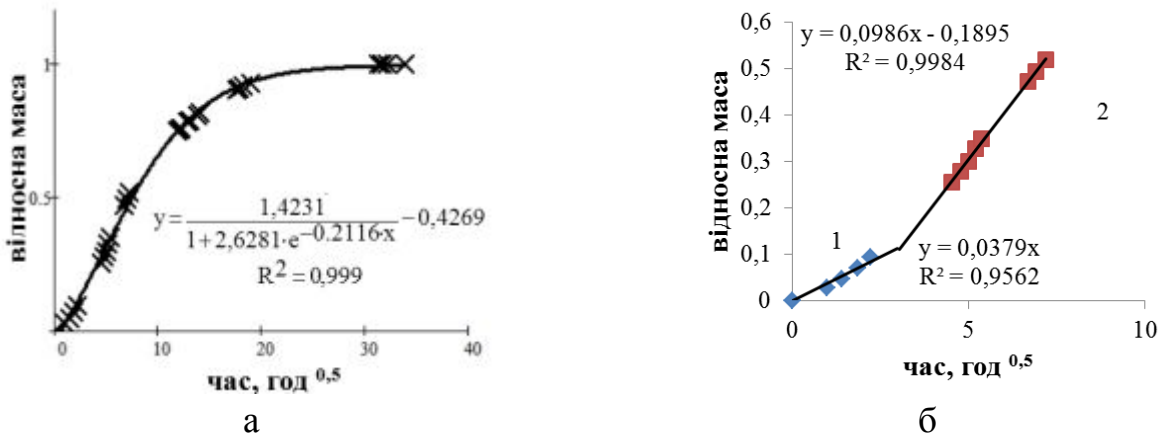


Рис. 3. Кінетика видалення розчинника:

а – загальна залежність; б – початкова лінійна ділянка (фрагмент загальної залежності)

Аналіз результатів показує, що десорбція розчинника в другій стадії вище, ніж в першій стадії в 1,8 ч 2,6 рази.

Результати дослідження процесу видалення спирто-ефірного розчинника при формуванні порохових елементів певних геометричних розмірів з пластичної порохової маси підтверджують, що у сформованих порохових елементах у процесі «пров'ялювання» проходить спільна міграція спирто-ефірного розчинника з розчиненим у ньому дифеніламіном. Теоретично напрям руху

дифеніламіну за об'ємом порохового елемента відповідає напрямку руху розчинника. Дані подані на рис. 4 показують, що рушійна сила даного процесу спрямована переважно в бік радіальної поверхні.

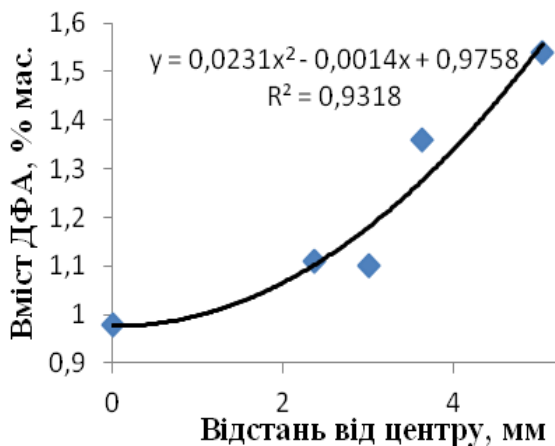


Рис. 4. Розподіл ДФА в нижній частині порохового елемента

Аналіз результатів вмісту дифеніламіну в різних точках порохових елементів показує, що довірчі межі отриманих результатів за частками дифеніламіну в процесі пров'ялювання

(видалення розчинника) вужчі для порохової маси ($\pm 0,03$) і ширші для пров'ялених зразків, отриманих з цієї порохової маси (від $\pm 0,15$ до $\pm 0,37$). Це вказує на те, що в процесі пров'ялювання разом з розчинником мігрує за об'ємом зразка і дифеніламін.

Можливість утворення N-нітрозодифеніламіну в процесі виробництва пороху і на початкових стадіях зберігання розглянута шляхом аналізу наявності або відсутності дифеніламіну та N-нітрозодифеніламіну в зразках після пров'ялювання та сушіння порохових елементів при 343 К протягом 2 годин.

На рис. 5 наведені результати дослідження різних зразків методом тонкошарової хроматографії. Встановлено, що свіжовиготовлена порохова маса до стадії сушіння не містить у своєму складі N-нітрозодифеніламін, однак після стадії сушіння в складі порохової маси вже знаходиться N-нітрозодифеніламін.

Витримка свіжовиготовленої порохової маси протягом двох місяців при температурі 293 К показує, що N-нітрозодифеніламін міститься як в нетермостатованому зразку, так і в термостатованому. Отримані результати (рис. 6) показують, що вже на початкових стадіях зберігання (2 місяці) в готовому пороху міститься N-нітрозодифеніламін, який утворюється в результаті взаємодії кислих продуктів з дифеніламіном. У той же час утворення N-нітрозодифеніламіну до стадії сушіння не виявлено. Отже, у процесі отримання пороху N-нітрозодифеніламін утворюється на стадії сушіння. Утворення N-нітрозодифеніламіну на початкових стадіях зберігання можна пояснити тільки взаємодією кислих продуктів (в

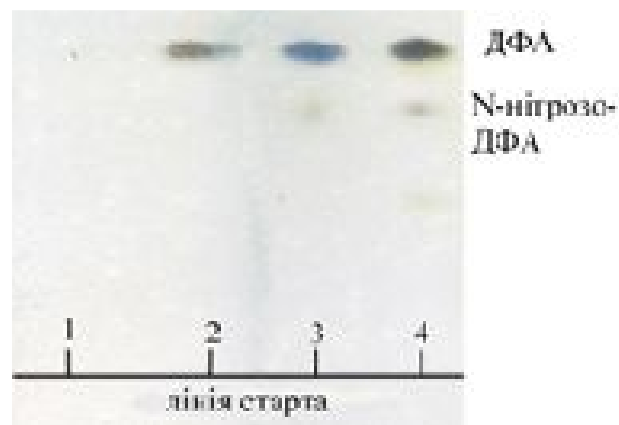


Рис. 5. Тонкошарова хроматограма зразків: 1 – нітроцелюлоза; 2 – нітроцелюлоза з додаванням дифеніламіну нетермостатована; 3 – нітроцелюлоза з додаванням дифеніламіну термостатована 2 год при 343 К; 4 – еталонний розчин ДФА і N-нітрозодифеніламіну

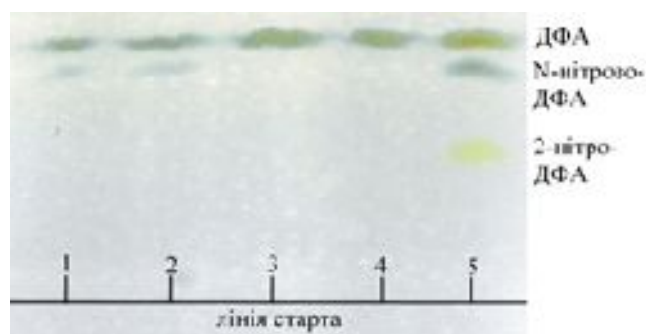


Рис. 6. Тонкошарова хроматограма зразків: 1 – нітроцелюлоза з додаванням дифеніламіну термостатована; 2 – нітроцелюлоза з додаванням дифеніламіну нетермостатована; 3 – хімічно чистий ДФА; 4 – технічний ДФА; 5 – еталонний розчин хімічно чистого ДФА, N-нітрозодифеніламіну і нітропохідних

основному HNO_3), які повністю не видалені при промиванні водою нітроцелюлози в процесі її виробництва.

Дифеніламін виконує подвійну роль. На стадії отримання порошу він нейтралізує супутні нітроцелюлозі кислі продукти нітрування. На стадії зберігання дифеніламін вже нейтралізує продукти розпаду нітроцелюлози (оксиди азоту) з утворенням N-нітрозодифеніламіну, запобігаючи реакції кислого каталізу порошу, що довго зберігається. Це не дає можливості розвитку реакцій, які призводять до самозаймання порошу при тривалому зберіганні.

Таким чином встановлено, що кислі продукти розпаду порошу складаються з неповністю видалених у процесі стабілізації піроксиліну кислот і продуктів механічної деструкції низькомолекулярних складових, що є причиною утворення N-нітрозодифеніламіну. Це в кінцевому випадку дозволило скоригувати критичне значення показника хімічної стійкості порохів, який досягається в термін у два рази довший, ніж встановлений для гарантійного зберігання.

У п'ятому розділі «Властивості піроксилінових порохів та створювана ними екологічна безпека в процесі зберігання» подано результати пошуку критерію фізико-хімічного моніторингу порядку зміни складу похідних ДФА в процесі старіння. Спочатку досліджували розподіл частки ДФА в порохових елементах, що деякий час зберігалися в складі боєприпасів, який показав його нерівномірність. На зовнішній поверхні порохових елементів дифеніламін присутній у більшій кількості, ніж у внутрішніх шарах, причому ця різниця може досягати 30% (рис. 7). Подальше старіння (збільшення термінів зберігання) призводить до зниження цієї різниці.

Дослідження з вивчення зв'язку складу стабілізаторів з тиском продуктів газотворення при розпаді і теплом згорання проводили в ході форсованого старіння на вимірально-обчислювальному комплексі «Вулкан-В».

Результати досліджень, подані в таблиці 3, показують, що при сталості значення показника хімічної стійкості показник калорійності значно падає (майже на 125,6 кДж/кг), а це впливає на балістичні характеристики порошу. Порох, у якому практично відсутній вихідний стабілізатор хімічної стійкості (9 годин термостатування), ще має регламентовану хімічну стійкість. Підсушений зразок порошу містить дещо менше ДФА і більше N-нітрозодифеніламіну, питоме тепло його згорання трохи вище, ніж вихідного порошу, що пояснюється відсутністю в його складі вологи. В умовах експерименту порох зберігає хімічну стійкість

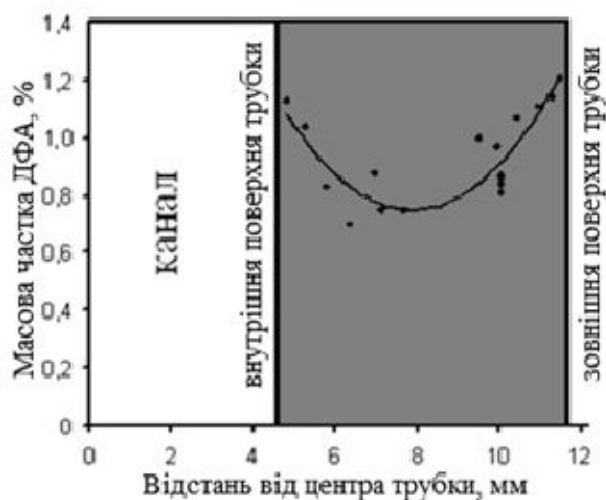


Рис. 7. Розподіл дифеніламіну в пороховій трубці

близько 6 годин, що еквівалентно приблизно 70 рокам безпечного зберігання при регламентованих умовах.

Порохи, що мали термін термостатування 9 годин (більше 100 років природного зберігання), є екологічно небезпечними, внаслідок відсутності в їхньому складі стабілізатора хімічної стійкості.

Таблиця 3

Результати випробування пороху 19/1 тр після старіння при температурі $398,0 \pm 0,5$ К

Показники	Одиниця виміру	Найменування зразка					
		Вихідний	Підсушений	Підсушений, термостатований протягом			
				3 год	6 год	9 год	12 год
Вміст ДФА	% мас.	0,75	0,68	сліди	відсут.	відсут.	відсут.
Вміст N-нітрозодФА	% мас.	0,03	0,18	0,81	0,08	0,07	сліди
Вміст 4-нітродФА	% мас.	відсут.	сліди	+++	++	+	відсут.
Вміст 2-нітродФА	% мас.	відсут.	відсут.	+	сліди	відсут.	відсут.
Вміст 4,4'-динітро-ДФА	% мас.	відсут.	відсут.	+	+++	++	+
Вміст 2,4'-динітро-ДФА	% мас.	відсут.	відсут.	відсут.	++	+	сліди
Вміст 2,4,4'-тринітро-ДФА	% мас.	відсут.	відсут.	відсут.	відсут.	+	++
Вміст 2,2',4'-тринітро-ДФА	% мас.	відсут.	відсут.	відсут.	відсут.	відсут.	відсут.
Питома теплота згорання в калориметричній бомбі	ккал/кг	931	943	934	924	901	886
	кДж/кг	3897,9	3948,2	3910,5	3868,6	3772,3	3709,5
Хімічна стійкість по кількості виділених газів	мм рт. ст.	–	–	44	139	219	665

+ – присутній; ++ – присутні більше; +++ – присутня значна кількість

Подальше обґрунтування вибору критерію, що характеризує терміни безпечного зберігання порохів, зроблено за результатами форсованого теплового старіння зразків пороху марки 9/7 за температури 398 К.

Результати, подані в таблиці 4, вказують, що при досягненні і перевищенні нормативного тиску в первинному датчику комплексу «Вулкан-В» (зразки № 10 і № 11) в пороху вже витрачений сам ДФА, але зберігається достатня кількість N-

нітрозодифеніламіну, 4-нітродифеніламіну, деяка кількість 2-нітродифеніламіну, зростає кількість динітропохідних дифеніламіну. До цього часу вже присутній 2,4,4'-тринітродифеніламін, але немає слідів присутності 2,2',4'-тринітродифеніламіну.

Розрахунки показали, що 6 годин і 7 годин форсованого старіння при 398 К відповідають 90 і 105 (відповідно) рокам зберігання в природних умовах. Аналіз даних, наведених у стовпцях 3 і 11 і рядках 10 і 11 таблиці 4, підтверджує, що в момент втрати піроксиліновим порохом хімічної стійкості, ДФА відсутній, вміст N-нітрозодифеніламіну (відносно максимального 0,93% по масі) зменшується до 0,24% за масою і серед продуктів перетворення з'являються тринітропохідні ДФА. Крім того, до 10-ої години термостатування порох досягає критичного значення за канадським критерієм (0,20), критичного значення по хімічній стійкості (209 мм рт. ст.) і до того часу порох містить тринітропохідні ДФА.

Таблиця 4

Склад похідних ДФА в процесі форсованого старіння пороху при 398 К

№ з/п	Час термостатування, год	Гази в датчику, мм рт. ст.	Масова частка, %			Відношення площі піку компонента до площі піку внутрішнього стандарт				Канадський критерій
			ДФА	N-NO-ДФА	4-NO ₂ -ДФА	2-NO ₂ -ДФА	4,4'-ди-NO ₂ -ДФА	2,4'-ди-NO ₂ -ДФА	2,4,4'-три-NO ₂ -ДФА	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0,5	56	0,79	0,38	0,18	–	сліди	–	–	1,11
2	1	61	0,55	0,55	0,20	сліди	0,01	–	–	1,02
3	1,5	69	0,39	0,70	0,29	0,10	0,06	–	–	0,99
4	2,0	78	0,21	0,84	0,39	0,13	0,12	–	–	0,92
5	2,5	107	0,09	0,93	0,39	0,16	0,13	сліди	–	0,88
6	3,0	119	сліди	0,88	0,43	0,21	0,20	0,07	–	0,75
7	3,5	128	–	0,78	0,24	0,17	0,23	0,42	–	0,66
8	4,0	135	–	0,67	0,36	0,11	0,27	0,60	0,08	0,57
9	5,0	175	–	0,33	0,31	0,08	0,24	0,55	0,13	0,28
10	6,0	209	–	0,24	0,40	0,06	0,25	0,56	0,12	0,20
11	7,0	236	–	0,17	0,36	0,05	0,21	0,58	0,13	0,14
12	8,0	264	–	0,10	0,32	0,06	0,19	0,45	0,13	0,09
13	9,0	289	–	0,09	0,29	0,03	0,15	0,45	0,13	0,08
14	10,0	319	–	0,06	0,22	0,02	0,15	0,42	0,11	0,05
15	11,0	437	–	0,04	0,19	сліди	0,15	0,26	0,13	0,03
16	12,0	472	–	сліди	0,14	–	0,14	0,24	0,11	–

Виходячи з результатів експериментальних досліджень, у якості критерію екологічної безпеки та можливості продовження життєвого циклу

піроксилінового порошу може бути визнаним факт повної відсутності тринітропохідних сполук ДФА.

Також було досліджено наслідки тривалого контакту порохових елементів з водним середовищем. Встановлено, що при контакті порошу з водою відбувається вимивання дифеніламіну і N-нітрозодифеніламіну. Кількість вимитих компонентів залежить від рН рідкого середовища, що контактує, і геометричних розмірів порохових елементів. Зі зменшенням розмірів порохових елементів кількість мігруючого дифеніламіну у водне середовище збільшується.

Аналіз результатів визначення складу та вмісту стабілізаторів після контакту їх з водним середовищем (рис. 8 та таблиця 5) показав, що після контакту з кислим середовищем кількість дифеніламіну в порошу стає дещо нижчою (крива 4), ніж в порошу після контакту з нейтральним (крива 2) і лужним (крива 3) середовищами.

Сумісний аналіз результатів, представлених на рис. 8 і в таблиці 5, показує, що перебування порошу в нейтральному водному середовищі при нормальній температурі практично не позначається на швидкості його розпаду через однаковий вміст дифеніламіну і N-нітрозодифеніламіну, беручи до уваги факт перетворення дифеніламіну в N-нітрозодифеніламін при розпаді порошу. У лужному середовищі вміст дифеніламіну в порохових елементах менше 0,92% по масі проти 0,98% – у нейтральному середовищі.

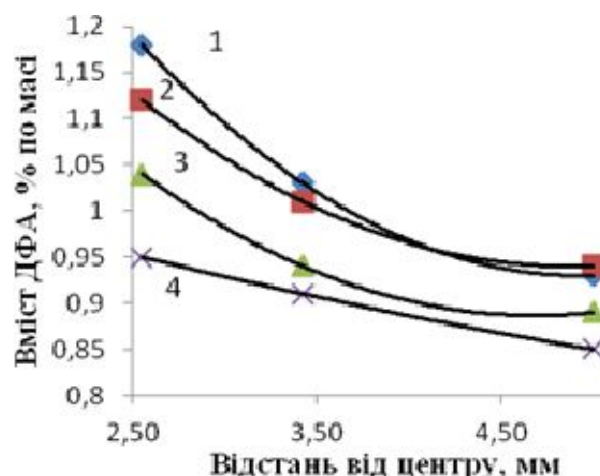


Рис. 8. Вміст дифеніламіну по шарах в зразках витриманих у: 1 – повітрі; 2 - нейтральній воді; 3 – лужній воді; 4 – кислій воді

Таблиця 5

Середній вміст компонентів у зразках, витриманих у різних середовищах

Компонент	Вміст компонентів в порохових елементах після витримки у водному середовищі				
	Фрагмент трубки				Дрібні частинки в нейтральній воді
	в повітрі	в нейтральній воді	в лужній воді	в кислій воді	
ДФА	0,98	0,98	0,92	0,88	0,78
N-нітрозодифеніламін	0,18	0,18	0,17	0,20	0,16
4-нітро-ДФА	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
2-нітро-ДФА	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02

За умов однакового вмісту N-нітрозодифеніламіну в порошу, витриманому в нейтральному і лужному середовищах, можна стверджувати, що в лужному середовищі дифеніламін більше вимивається, ніж витрачається на стабілізацію розпаду порошу. За умов контакту порошу з кислим середовищем можна стверджувати про вплив кислого середовища на швидкість розпаду порошу внаслідок більшого вмісту N-нітрозодифеніламіну і меншого вмісту дифеніламіну.

Таким чином, одержані результати досліджень впливу рН водного середовища дозволяють більш чітко визначати умови тривалого зберігання порохів.

ВИСНОВКИ

Дисертація є закінченою науково-дослідною роботою, у якій подано теоретичне узагальнення та нове розв'язання актуального науково-практичного завдання підвищення рівня екологічної безпеки в процесах поводження з піроксиліновими порохами тривалого зберігання шляхом вибору і обґрунтування критерію, що кількісно та якісно характеризується механізмом старіння піроксилінових порохів і застосування якого на практиці забезпечує екологічно безпечну їх утилізацію.

Найважливіші наукові та практичні результати, одержані в дисертації:

1. Проаналізовано особливості формування екологічної небезпеки при тривалому зберіганні піроксилінових порохів. Показано, що суттєву екологічну небезпеку становить дифеніламін, вимитий з порошу, і продукти, які можуть утворюватися в процесі горіння (вибуху), як найбільш небезпечні для навколишнього середовища і живих організмів. Перехід у процес горіння при зберіганні піроксилінових порохів можливий за певних умов: висока температура навколишнього середовища і певний ступінь розпаду порошу. Встановлено, що останній характеризується кількістю і складом суміші дифеніламіну та продуктів його взаємодії з оксидами азоту, що утворилися при розпаді.

2. Встановлено закономірності розподілу дифеніламіну в порохових елементах, що зберігалися деякий час на складах боєприпасів. Експериментально підтверджено, що на зовнішній поверхні порохових елементів дифеніламін наявний у більшій кількості, ніж у внутрішніх прошарках, ця різниця може сягати 30%. Подальше старіння (збільшення термінів зберігання) призводить до зниження цієї різниці за рахунок різних фізико-хімічних процесів.

3. Доведено, що кольорова гама порохових елементів, сформована в процесі виробництва та зберігання, не є фізичним параметром, що визначає ступінь безпеки піроксилінових порохів при тривалому зберіганні. Встановлено, що різнокольорові порохові елементи піроксилінових порохів мають деякі відмінності за складом стабілізаторів хімічної стійкості, швидкості розпаду при підвищеній температурі та за щільністю, проте ці відмінності фактично не

впливають на гарантійні строки їх безпечного зберігання. Отже, колір і щільність порохових елементів не можуть бути однозначними критеріями, за значенням яких можна здійснити оцінювання стану екологічної небезпеки піроксилінових порохів довготривалого зберігання.

4. Визначено, що у процесі остаточного сушіння порохових елементів (температура 343 К, тривалість 2,0 години) відбувається утворення N-нітрозодифеніламіну, що вказує на взаємодію дифеніламіну з кислими продуктами, які перебувають у складі порохових елементів (пороху). Показано, що утворення N-нітрозодифеніламіну можливе і при низьких температурах (293 К) формування порохових елементів, але при більш тривалому часі (2 місяці). Зроблено припущення, що кислі продукти, які є причиною утворення N-нітрозодифеніламіну, складаються з неповністю видалених кислот у процесі стабілізації піроксиліну і продуктів механічної деструкції низькомолекулярних складових. Це в кінцевому випадку дозволило скоригувати критичне значення показника хімічної стійкості порохів, який досягається в термін у два рази довший, ніж встановлений для гарантійного зберігання.

5. Запропоновано ефективний критерій віднесення піроксилінових порохів тривалого зберігання до екологічно безпечних – відсутність тринітропохідних дифеніламіну в складі піроксилінових порохів. Наявність цих похідних у пороху вказує на можливість самоприскорюючого розпаду пороху, здатного привести до його самозаймання.

6. Доведено, що найбільш прийнятними фізико-хімічними методами експрес моніторингу безпечного зберігання піроксилінових порохів з подальшим вибором повторного використання є методи тонкошарової та високоефективної рідинної хроматографії. Оптимізовано параметри хроматографування.

7. При дослідженні наслідків тривалого контакту порохових елементів з водним середовищем встановлено, що відбувається вимивання зі складу порохів дифеніламіну і N-нітрозодифеніламіну. Кількість вимитих компонентів залежить від рН рідкого середовища, з яким контактують порохові елементи. Найбільша кількість стабілізатора хімічної стійкості вимивається в кисле рідке середовище – $2,8 \cdot 10^{-6}$ г/г·см³, найменша кількість у лужне середовище – $1,8 \cdot 10^{-6}$ г/г·см³, у водне нейтральне середовище – $2,0 \cdot 10^{-6}$ г/г·см³. Це дозволяє чітко визначати безпечні умови зберігання піроксилінових порохів.

Результати роботи впроваджені на ДП «Укроборонсервіс», а також у навчальному процесі підготовки фахівців зі спеціальності 7.051301 «Хімічна технологія високомолекулярних сполук». Загалом, результати проведених досліджень дозволяють розробити методологічну та апаратурну базу для практичного моніторингу екологічної безпеки піроксилінових порохів у процесі зберігання та утилізації.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Буллер М.Ф. Распределение ДФА в порохе [Текст] / М.Ф. Буллер, Г.В. Межевич, Т.В. Романько // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Гірництво». – 2011. – Вип. 21. – С. 52 – 55.

Досліджено розподіл вмісту дифеніламіну по окремим пороховим зернам та по шарах від центру каналу до зовнішньої поверхні, а також розподіл дифеніламіну по довжині порохової трубки.

2. Межевич Г.В. О цвете отдельных элементов пироксилиновых порохов [Текст] / Г.В. Межевич, М.Ф. Буллер, В.А. Роботько, Т.В. Романько // Артиллерийское и стрелковое вооружение – 2012. – №1. – С. 29–34.

Досліджено можливість застосування даних про ступінь фарбування поверхні окремих елементів піроксилінових порохів для контролю придатності даних елементів до подальшого зберігання або використання їх в якості порохового заряду.

3. Буллер М.Ф. Химическая стойкость и безопасное хранение пироксилиновых порохов [Текст] / М.Ф. Буллер, Т.В. Романько, Г.В. Межевич, В.А. Роботько // Вісник Кременчуцького національного університету ім. Михайла Остроградського. – 2013. – Вип. 3(80). – С. 211–216.

Досліджено зміну хімічної стійкості пороху в процесі його зберігання, послідовність утворення, сумісного існування і зникнення дифеніламіну та його N-нітрозоз- та нітропохідних в процесі «форсованого» старіння пороху, зміну концентраційного профілю дифеніламіну по шарах.

4. Межевич Г.В. К выбору критерия безопасного хранения пироксилиновых порохов [Текст] / Г.В. Межевич, В.А. Роботько, В.Г. Закотей, М.Ф. Буллер, Т.В. Романько // Вісник Кременчуцького національного університету ім. Михайла Остроградського. – 2013. – Вип. 5(82). – С. 177–183.

Досліджено піроксилінові пороху на динаміку перетворення стабілізатора хімічної стійкості дифеніламіну і його нітрозоз- і нітропохідних методами газової і високоефективної рідинної хроматографії.

5. Буллер М.Ф. Экологические риски длительного хранения пироксилиновых порохов [Текст] / М.Ф. Буллер, Т.В. Романько, Г.В. Межевич, В.А. Роботько // Вісник Кременчуцького національного університету ім. Михайла Остроградського. – 2014. – Вип. 4(87). – С.134–139.

Проведено аналіз всіх можливих небезпек, які створюють окремі компоненти порохів, продукти їх розкладу та згорання на навколишнє середовище.

6. Буллер М.Ф. Формирование состава пироксилиновых порохов при изготовлении [Текст] / М.Ф. Буллер, Т.В. Романько, Г.В. Межевич, В.А. Роботько // Вісник Кременчуцького національного університету ім. Михайла Остроградського. – 2015. – Вип. 1(90), частина 2. – С. 93–98.

Проведено теоретичні дослідження, виконання експериментальних досліджень, аналіз результатів.

7. Буллер М.Ф. Extraction of ecologically dangerous components of single-base powder under the water influence [Текст] / М.Ф. Буллер, Т.В. Романько, Г.В. Межевич, В.А. Роботько // Науковий журнал «Екологічна безпека» Кременчуцького національного університету ім. Михайла Остроградського. – 2015. – Вип. 1(19). – С. 54–57.

Виконано експериментальні дослідження, аналіз результатів.

Матеріали конференцій:

8. Романько Т.В. О связи цвета поверхности пороховых элементов с химической стойкостью [Текст] / Т.В. Романько, М.Ф. Буллер, Г.В. Межевич // Хімічна технологія: наука та виробництво: I Міжнародна науково-технічна конференція, 7 – 9 листопада 2012 р.: тези доп. – Шостка, 2012. – С. 36.

9. Романько Т.В. Состояние стабилизатора химической стойкости в процессе старения [Текст] / Т.В. Романько, М.Ф. Буллер, Г.В. Межевич // Проблемні питання розвитку озброєння та військової техніки Збройних Сил України: міжвідомча науково-технічна конференція, 17 – 20 грудня 2012 р.: тези доп. – К., 2012. – С. 102.

10. Романько Т.В. Распределение стабилизаторов химической стойкости в пороховых элементах пироксилиновых порохов в процессе длительного хранения [Текст] / Т.В. Романько, М.Ф. Буллер, Г.В. Межевич // Проблемні питання розвитку озброєння та військової техніки Збройних Сил України: IV Міжвідомча науково-технічна конференція, 16 – 20 грудня 2013 р.: тези доп. – К., 2013. – С. 197–198.

11. Буллер М.Ф. New researches about ageing processes of single- and double-base propellants [Текст] / М.Ф. Буллер, Г.В. Межевич, В.А. Роботько, Т.В. Романько // Polymers of Special Applications: VIII Ukrainian-Polish conference, October 1 – 4, 2014.: Abstracts of reports – Bukovel, Ukraine, 2014. – P. 101.

12. Романько Т.В. О критерии оценки экологической безопасности пироксилиновых порохов [Текст] / Т.В. Романько, М.Ф. Буллер, Г.В. Межевич, В.А. Роботько // Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво: II Міжнародна науково-практична конференція, 27–29 листопада 2014 р.: тези доп. – Шостка, 2014. – С. 30.

13. Романько Т.В. Вплив піроксилінових порохів тривалого зберігання на стан екологічної безпеки [Текст] / Т.В. Романько, М.Ф. Буллер // Екологічний розвиток країни в рамках європейської інтеграції: Міжвузівська науково-

практична конференція студентів, аспірантів і молодих учених, 28 травня 2015 р.: тези доп. – Житомир, 2015. – С. 6.

14. Шмандій В.М., Особливості формування екологічної небезпеки в гідроекосистемах [Текст] / В.М. Шмандій, О.В. Харламова, Т.Є. Ригас О.А. Остапе, І.О. Голуб, Т.В. Романько // Екологічний стан і здоров'я жителів міських екосистем. Традиційні Горбуновські читання, 5–6 травня 2015 р.: тези доп. – Чернівці «Місто», 2015. – С. 180–182.

Патенти:

15. Патент 90316 України, МПК С06В 25/00, G01N 30/90 / Спосіб оцінки екологічної безпеки піроксилінових порохів: пат. на корисну модель; Романько Т.В., Буллер М.Ф., Межевич Г.В., Роботько В.А.; заявник та утримувач патенту Шосткинський інститут Сумського державного університету. – u 2013 13026; заявл. 08.11.2013; опубл. 26.05.2014; Бюл. №10.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів, участі у аналізі та обґрунтуванні результатів, оформленні заявки на корисну модель.

16. Патент № 99136 Україна, МПК G01N 30/90 / Спосіб ідентифікації компонентів однотипних проб, розділених методом тонкошарової хроматографії: пат. на корисну модель; Романько Т.В., Буллер М.Ф., Межевич Г.В., Роботько В.А.; заявник та утримувач патенту Шосткинський інститут Сумського державного університету. – u 2014 11113; заявл.13.10.2014; опубл. 25.05.15; Бюл. № 10.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів, участі у аналізі та обґрунтуванні результатів, оформленні заявки на корисну модель.

АНОТАЦІЯ

Романько Т.В. Підвищення рівня екологічної безпеки при тривалому зберіганні піроксилінових порохів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського, 2015.

Подане нове розв'язання актуального науково-практичного завдання з підвищення рівня екологічної безпеки в процесах поводження з піроксиліновими порохами тривалого зберігання шляхом вибору і обґрунтування критерію, що кількісно та якісно характеризується механізмом старіння піроксилінових порохів. Досліджено розподіл дифеніламіну в об'ємі порохових елементів, що зберігалися деякий час у складі боєприпасів. Показано, що критичне значення показника хімічної стійкості, що характеризує тривалість життєвого циклу піроксилінових порохів, удвічі перевищує зобов'язання з гарантійного зберігання

порохів. Проведено дослідження з кінетики термічного розпаду порохових елементів різної кольорової гами, визначено, що критерій по кольоровій гамі не є визначальним для встановлення рівня екологічної безпеки порохів. Обґрунтовано критерій віднесення піроксилінових порохів тривалого зберігання до екологічно безпечних. Встановлено, що таким критерієм є відсутність тринітропохідних дифеніламіну у складі піроксилінових порохів. Доведено, що наявність цих похідних у пороху вказує на можливість самоприскорюючого розпаду пороху, здатного привести до його самозаймання. Запропоновано методологічну та апаратурну базу для моніторингу екологічної безпеки піроксилінових порохів у процесі зберігання та утилізації.

Ключові слова: екологічна безпека, моніторинг, піроксиліновий порох, дифеніламін, N-нітрозодифеніламін.

АННОТАЦІЯ

Романько Т.В. Повышение уровня экологической безопасности при длительном хранении пироксилиновых порохов.– На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградського, 2015

Диссертация посвящена решению актуальной научно-технической задачи по повышению уровня экологической безопасности хранения пироксилиновых порохов путем физико-химического мониторинга изменения состава стабилизатора химической стойкости как критерия экологической безопасности.

Проведены исследования по кинетике термического разложения пороховых элементов различной цветовой гаммы (от светлых до темных) показавшие, что такой критерий не является определяющим для установления уровня экологической безопасности порохов. Скорость разложения темных пороховых элементов выше скорости разложения светлых пороховых элементов на 15–22%.

Исследовано распределение дифениламина в объеме пороховых элементов, хранившихся некоторое время в составе боеприпасов, показавшее его неравномерность. На внешней поверхности пороховых элементов дифениламин присутствует в больших количествах, чем во внутренних слоях, причем эта разница может достигать 30%. Характер этого профиля формируется на стадии изготовления. Дальнейшее старение (увеличение сроков хранения) приводит к снижению этой разницы.

Показано, что критическое значение показателя химической стойкости, характеризующее длительность жизненного цикла пироксилиновых порохов достигается значительно позже (по прогнозам) практически к 100 годам, что вдвое превышает обязательства по гарантийному хранению порохов.

По результатам исследования кинетики разложения пироксилиновых порохов и стадиям превращения дифениламина в процессе разложения (хранения), обоснован критерий, характеризующий экологическую опасность долго хранящихся пироксилиновых порохов.

Исследования физико-химических процессов формирования пороховых элементов на стадиях провяливания и сушки после стадии мешки пороховой массы показали, что дифениламин, растворенный в спирто-эфирном растворителе, способен при формировании пороховых элементов совместно с растворителем мигрировать на поверхность раздела и вступать в химическое взаимодействие с кислыми продуктами пороховой массы с образованием N-нитрозодифениламина, не вступая в прямое взаимодействие с пироксилином.

Обоснован физико-химический показатель для мониторинга долго хранящихся пироксилиновых порохов, который позволяет при утилизации артиллерийских боеприпасов выбрать экономически выгодную и экологически безопасную область повторного использования утилизированного пироксилинового пороха.

Предложена методологическая и аппаратная база для аналитического мониторинга экологической безопасности пироксилиновых порохов в процессе хранения и утилизации, что нацеливает предприятия, занимающиеся утилизацией, переходить на более эффективные методы оценки экологической безопасности и методы физико-химического анализа при мониторинге.

Ключевые слова: экологическая безопасность, мониторинг, пироксилиновый порох, дифениламин, N-нитрозодифениламин.

ANNOTATION

T. Romanko. Increased ecological safety during prolonged storage of single-base gunpowders. – The Manuscript.

Thesis for a candidate's degree by specialty 21.06.01 – ecological safety. Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University, 2015.

The new decision of an actual scientifically-practical problem on increase of the rate of ecological safety in handling processes of a long time stored single-base gunpowder by the choice and validation of the criterion which is quantitatively and qualitatively characterized by the ageing mechanism of single-base gunpowder has been presented. The diphenylamine distribution by the volume of the gunpowder elements, which stored some time as a part of ammunition has been investigated. It has been shown that critical value of the parameter of chemical stability, which characterizes duration of single-base gunpowder life cycle, exceeds obligations on guarantee storage of gunpowder twice. The investigations on kinetics of thermal decomposition of gunpowder elements of different color scale have been carried out; it has been defined

that such criterion is not suitable for the establishment of the rate of gunpowder's ecological safety. The criterion of rating of long time stored single-base gunpowder to ecologically safe has been proved. It has been established that such criterion is absence of trinitroderivatives of diphenylamine in the composition of single-base gunpowder. It has been proved that presence of these derivatives in gunpowder indicates on possibility of self-accelerated decomposition of gunpowder, capable to lead to its autoignition. The methodological and hardware base for monitoring of ecological safety of single-base gunpowder in the course of storage and utilization has been proposed.

Key words: ecological safety, monitoring, single-base gunpowder, diphenylamine, N-nitrosodiphenylamine.

Романько Тетяна Володимирівна

«ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ
ПРИ ТРИВАЛОМУ ЗБЕРІГАННІ ПРОКСИЛІНОВИХ ПОРОХІВ»

Автореферат дисертації на здобуття
наукового ступеня кандидата технічних наук

Спеціальність 21.06.01– екологічна безпека

Підписано до друку 26.10.2015р. Формат 60x90/16.
Гарнітура Times New Roman. Папір друкарський.
Тираж 110 прим. Зам. № _____. Ціна договірна.

Віддруковано ТОВ «Шосткинська міська друкарня».
41100, м. Шостка, вул. К. Маркса, 69.