

УДК 662.3

## БАЛЛИСТИТНОЕ ТВЕРДОЕ РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО: СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ

*Маренец М.А., Буллер М.Ф., Щербань В.В., Банишевский В.В., Белова Л.А.  
Государственный НИИ химических продуктов, г. Шостка*

**Введение.** Обеспечение скорейшего уничтожения либо экономически и экологически обоснованного использования твердых ракетных топлив и артиллерийских порохов, содержащихся в боеприпасах украинской армии, гарантированный срок безопасного хранения которых истек, является одной из актуальных общенациональных проблем. В настоящее время практически единственный неэкзотический способ действительно конверсионной утилизации ракетных топлив и порохов – это введение их в состав промышленных взрывчатых веществ, широко применяющихся в горнодобывающей промышленности [1–2].

Как известно, баллиститное твердое ракетное топливо относится к высокоэнергетическим веществам: теплота взрывчатого превращения достигает 4602 кДж/кг [3]. Для сравнения, аналогичная характеристика (теплота взрыва) для нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , основного компонента промышленных аммиачно-селитренных взрывчатых веществ, меньше в три раза (1470 кДж/кг [4]), она соизмерима с теплотой взрыва состава "нитрат аммония 94% – дизельное топливо 6%", равной 3738 кДж/кг [4], и утилизированного тротила, для которого она равна 3700–4100 кДж/кг [5]. Следовательно, экономически целесообразно использование баллиститных топлив как в качестве взрывчатых веществ, так и в качестве энергетических добавок в промышленные взрывчатые вещества при условии физической и химической стабильности утилизируемых топлив, анализ которых проводится в НИИ химических продуктов [6–9]. Однако сжигание или взрывчатое преобразование твердых ракетных топлив сопровождается образованием ряда токсичных компонентов ( $\text{CO}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и т.д.). Меры для нейтрализации данных токсичных веществ требуют дополнительных экономических затрат, для оценки которых необходимо знание удельной эмиссии этих вредных веществ.

**Цель работы.** Анализ состава продуктов сгорания и детонации баллиститного твердого ракетного топлива марки РСИ–12М.

**Материал и результаты исследований.** Поскольку экспериментальные исследования химического состава продуктов детонации и горения, позволяющие учитывать реальные условия взрывания зарядов твердых топлив, затруднительны, в том числе из-за многокомпонентности образующихся продуктов, то данные о количестве выделяющихся токсичных продуктов получают расчетным методом. В качестве метода расчета выбран термодинамический метод определения характери-

стик равновесия гетерогенных систем, основанный на фундаментальном принципе максимума энтропии и реализуемый, например, в компьютерной программе [10]. Данная программа позволяет проводить расчетно-теоретическое изучение разнообразных высокотемпературных состояний и процессов, на основании которых можно анализировать энергетические возможности и экологические аспекты термических преобразований конверсируемых материалов.

Расчеты были проведены для различных условий сжигания и детонации баллиститного твердого ракетного топлива марки РСИ–12М. Данное твердое топливо было выбрано исходя из того, что оно является наиболее типичным представителем баллиститных топлив по содержанию основных компонентов: нитратов целлюлозы и тринитрата глицерина (нитроглицерина), а также дополнительно содержит ряд неорганических соединений, которые также могут быть причиной образования вредных веществ.

В таблицах 1–3 представлены результаты термодинамических расчетов химического состава продуктов горения и детонации ряда высокоэнергетических веществ, содержащих данное твердое топливо.

Из анализа таблиц 1–3 следует, что при горении баллиститных топлив образуется достаточно большое количество токсичных компонентов, находящихся преимущественно в газообразном состоянии, и сравнительно незначительное количество конденсированной фазы. Следовательно, при массовом сжигании баллиститных топлив, не подлежащих иной утилизации, следует использовать специализированные промышленные установки, предусматривающие улавливание конденсированных компонентов и очистку газообразных составляющих продуктов выбросов в окружающую среду. Если методы очистки продуктов горения от кислотных оксидов достаточно просты и сводятся к их нейтрализации доступными соединениями кальция ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), то меры по нейтрализации газообразных токсичных компонентов, не улавливаемых химическими поглотителями ( $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ), должны сводиться к процессам, при которых образуются молекулярный азот, углекислый газ и вода. Практическая реализация может быть осуществлена, например, каталитической абсорбцией указанных вредных веществ в потоке аммиака.

При анализе состава продуктов горения и детонации необходимо учитывать тот факт, что рас-

четные результаты получены для условий термо- динамического равновесия.

Таблица 1 –

Содержание углерода и его соединений в продуктах детонации и горения

Компонент, ПДК [11], мг/м <sup>3</sup>		Состав высокоэнергетического вещества						
		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -ДТ (94% + 6%)	РСИ-12М		РСИ-12М – NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>			Тротил [1]
			50%+50%	30%+70%	10%+90%			
		Условия образования продуктов						
детонация	детонация	горение P=0,1 МПа T=1500К		детонация			детонация	
Содержание компонента в продуктах, г/кг								
C	4	4,4 · 10 <sup>-5</sup>	86,4	1,0 · 10 <sup>-17</sup>	38,6	21,6	6,6	53
CO	20	89,5	416,2	520,6	218,1	134,4	46,3	727
CO <sub>2</sub>	–	46,6	13,5	203,0	8,3	5,4	2,0	12
CH <sub>4</sub>	300	6,6 · 10 <sup>-6</sup>	5,5 · 10 <sup>-2</sup>	9,1 · 10 <sup>-5</sup>	4,1 · 10 <sup>-2</sup>	2,8 · 10 <sup>-2</sup>	9,9 · 10 <sup>-3</sup>	–
CH <sub>2</sub> =O	0,5	4,2 · 10 <sup>-3</sup>	4,1 · 10 <sup>-1</sup>	5,3 · 10 <sup>-5</sup>	2,8 · 10 <sup>-1</sup>	1,9 · 10 <sup>-1</sup>	6,8 · 10 <sup>-2</sup>	–
HCOOH	1	1,7 · 10 <sup>-2</sup>	1,3 · 10 <sup>-1</sup>	5,9 · 10 <sup>-5</sup>	1,0 · 10 <sup>-1</sup>	7,3 · 10 <sup>-2</sup>	2,9 · 10 <sup>-2</sup>	–
H <sub>3</sub> C–COOH	5	–	–	2,2 · 10 <sup>-12</sup>	–	–	–	–
H <sub>3</sub> C–OH	5	–	1,7 · 10 <sup>-4</sup>	4,7 · 10 <sup>-16</sup>	1,5 · 10 <sup>-4</sup>	1,0 · 10 <sup>-4</sup>	4,0 · 10 <sup>-5</sup>	–
$\begin{matrix} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$	1	–	2,3 · 10 <sup>-6</sup>	1,0 · 10 <sup>-16</sup>	9,0 · 10 <sup>-7</sup>	–	–	–
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	–	–	2,8 · 10 <sup>-1</sup>	3,1 · 10 <sup>-9</sup>	7,2 · 10 <sup>-2</sup>	2,6 · 10 <sup>-2</sup>	2,7 · 10 <sup>-3</sup>	–
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	100	–	2,0 · 10 <sup>-4</sup>	1,9 · 10 <sup>-10</sup>	6,6 · 10 <sup>-5</sup>	2,5 · 10 <sup>-5</sup>	2,9 · 10 <sup>-6</sup>	–
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	300	–	–	3,6 · 10 <sup>-13</sup>	–	–	–	–

Примечания. ДТ – дизельное топливо. "–" – компонент отсутствует в составе продуктов.

Таблица 2 -

Содержание соединений азота в продуктах детонации и горения

Компонент, ПДК [11], мг/м <sup>3</sup>		Состав высокоэнергетического вещества						
		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -ДТ (94%+6%)	РСИ-12М		РСИ-12М – NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		
				50%+50%	30%+70%	10%+90%		
		Условия образования продуктов						
детонация	детонация	горение T=1500К, P=0,1МПа		детонация				
Содержание компонента в продуктах, г/кг								
N <sub>2</sub> O	5*	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-1</sup>	5,4 · 10 <sup>-1</sup>	5,4 · 10 <sup>-11</sup>	1,3	1,6	2,0
NO	5*	103,3	77,4	161,6	1,6 · 10 <sup>-6</sup>	271,8	315,7	359,5
NO <sub>2</sub>	2	1,0	4,8 · 10 <sup>-1</sup>	2,9	3,3 · 10 <sup>-14</sup>	5,7	7,0	8,3
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5*	7,7 · 10 <sup>-5</sup>	2,7 · 10 <sup>-5</sup>	1,9 · 10 <sup>-3</sup>	–	6,2 · 10 <sup>-3</sup>	8,8 · 10 <sup>-3</sup>	1,2 · 10 <sup>-2</sup>
NH <sub>3</sub>	20	1,9 · 10 <sup>-2</sup>	4,4 · 10 <sup>-2</sup>	2,6 · 10 <sup>-1</sup>	1,5 · 10 <sup>-3</sup>	5,4 · 10 <sup>-1</sup>	6,8 · 10 <sup>-1</sup>	8,1 · 10 <sup>-1</sup>
HN <sub>3</sub>	–	2,5 · 10 <sup>-5</sup>	1,7 · 10 <sup>-5</sup>	1,1 · 10 <sup>-2</sup>	1,5 · 10 <sup>-15</sup>	3,5 · 10 <sup>-2</sup>	4,7 · 10 <sup>-2</sup>	5,9 · 10 <sup>-2</sup>
HNO <sub>2</sub>	–	2,6 · 10 <sup>-1</sup>	1,5 · 10 <sup>-1</sup>	3,7 · 10 <sup>-1</sup>	2,4 · 10 <sup>-13</sup>	8,2 · 10 <sup>-1</sup>	1,1	1,3
HNO <sub>3</sub>	2	4,2 · 10 <sup>-4</sup>	1,6 · 10 <sup>-4</sup>	6,5 · 10 <sup>-4</sup>	–	1,7 · 10 <sup>-3</sup>	2,3 · 10 <sup>-3</sup>	3,0 · 10 <sup>-3</sup>
HCN	0,3	–	7,2 · 10 <sup>-3</sup>	5,2	2,8 · 10 <sup>-4</sup>	3,8	2,5	9,0 · 10 <sup>-1</sup>
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,1	–	–	1,2 · 10 <sup>-4</sup>	3,1 · 10 <sup>-15</sup>	4,0 · 10 <sup>-4</sup>	5,6 · 10 <sup>-4</sup>	7,4 · 10 <sup>-4</sup>
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	–	–	–	3,1 · 10 <sup>-2</sup>	1,2 · 10 <sup>-12</sup>	1,2 · 10 <sup>-2</sup>	4,8 · 10 <sup>-3</sup>	5,5 · 10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	–	–	–	8,3 · 10 <sup>-6</sup>	–	2,9 · 10 <sup>-5</sup>	4,3 · 10 <sup>-5</sup>	5,8 · 10 <sup>-5</sup>

Примечание. \* – ПДК оксидов азота в пересчете на NO<sub>2</sub> составляет 5 мг/м<sup>3</sup> [11].

В реальных условиях продукты взрыва могут взаимодействовать как между собой, так и с грунтовой водой, горной породой, влагой и кислородом воздуха. Поэтому окончательный химический состав продуктов взрыва будет отличаться от расчетного в зависимости от условий применения вещества.

Для того, чтобы оценить процессы дальнейших химических превращений продуктов взрыва, необходимо знать условия предполагаемого применения баллистического топлива: кислотность и химический состав грунтовой воды, химический состав взрывающей горной породы и т.д.

К примеру, известно, оксид азота NO – не солеобразующий оксид, самопроизвольно окисляется до диоксида азота NO<sub>2</sub> – кислотного солеобразующего оксида, который в свою очередь поглощается влагой воздуха с образованием азотной и азотистой кислот [12]. Условия сжигания не способствуют преобразованию оксида NO в NO<sub>2</sub>, однако требуют дорогостоящих мер и оборудования для нейтрализации этих соединений, к примеру, абсорберов, оснащенных платиновыми или ванадиевыми катализаторами, где NO восстанавливается до N<sub>2</sub>.

Из расчета следует также, что в продуктах детонации соединения кальция присутствуют в основном в виде неорганического кальция и его оксида.

**Таблица 3 –  
Продукты детонации и горения неорганических составляющих некоторых составов**

Компонент	Высокоэнергетический состав		
	РСИ–12М	РСИ–12М – NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (50%+50%)	РСИ–12М
	детонация		горение, P=0,1 МПа, T=1500 К
Содержание компонента в продуктах, г/кг			
Pb	6,7	3,2	8,3
PbO	1,8	1,0	2,6 · 10 <sup>-3</sup>
PbO <sub>2</sub>	7,2 · 10 <sup>-3</sup>	4,8 · 10 <sup>-3</sup>	4,8 · 10 <sup>-11</sup>
PbH <sub>4</sub>	7,8 · 10 <sup>-4</sup>	6,3 · 10 <sup>-4</sup>	3,4 · 10 <sup>-14</sup>
Ca	3,7	1,7	5,9 · 10 <sup>-9</sup>
CaO	3,5	1,9	4,6 · 10 <sup>-12</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub>	4,3 · 10 <sup>-2</sup>	9,3 · 10 <sup>-2</sup>	3,9 · 10 <sup>-4</sup>
CaO <sub>конд.</sub>	–	–	9,5

Примечание. ПДК свинца и его неорганических соединений (по свинцу) равно 0,01 мг/м<sup>3</sup> [11].

Вместе с тем, хорошо известно, что соединения кальция – это достаточно реакционноспособные вещества, легко взаимодействующие с кислотными оксидами и неорганическими кислотами, а последние присутствуют в составе продуктов взрыва (CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>). Химическое взаимодействие кальция и его оксида с данными соединениями приведет к образованию карбоната кальция, а также нитритов и нитратов кальция – соединений менее вредных, чем исходные кислотные оксиды.

Свинец в продуктах взрыва и горения присутствует в виде аэрозолей свинца и его оксида PbO. Методы очистки воздуха от данных соединений свинца сводятся к созданию условий, при которых токсичные свойства свинца нейтрализуются за счет его преобразования в комплексные анионные соединения.

**Выводы.** При уничтожении баллиститного твердого ракетного топлива РСИ–12М путем сжи-

гания при атмосферном давлении в продуктах сгорания образуется значительное количество токсичных компонентов (СО до 520,6 г/кг, Рb до 8,3 г/кг, РbО до 2,6 мг/кг, NH<sub>3</sub> до 1,5 мг/кг, CH<sub>4</sub> до 0,1 мг/кг, HCN до 0,3 мг/кг). В этой связи, уничтожение большого количества топлив следует проводить в специальных установках, позволяющих улавливать и нейтрализовать токсичные компоненты.

Утилизация баллиститного топлива РСИ–12М путем его подрыва также приводит к образованию вредных веществ в продуктах детонации (СО до 416,2 г/кг, С до 86,4 г/кг, Рb до 6,7 г/кг, РbО до 1,8 г/кг, NO до 161,6 г/кг, NO<sub>2</sub> до 2,9 г/кг, CH<sub>4</sub> до 55,0 мг/кг, NH<sub>3</sub> до 0,3 г/кг, HNO<sub>2</sub> до 0,4 г/кг, HCN до 5,2 г/кг). Уменьшение образования вредных соединений углерода в продуктах детонации возможно за счет введения баллиститного топлива в промышленные взрывчатые вещества на основе нитрата аммония и оптимизации их соотношения. Увеличение содержания нитрата аммония приводит к резкому уменьшению удельного содержания углерода и его соединений в продуктах детонации таких составов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щукин Ю.Г., Кутузов Б.Н., Мацеевич Б.В., Татищев Ю.А. Промышленные взрывчатые вещества на основе утилизированных боеприпасов. – М.: Недра, 1998. – 319 с.
2. Щербань В.В., Филимонов В.Н., Банишевский В.В. Технология применения конверсионных баллиститных твердых топлив в качестве промышленных взрывчатых веществ // Горіння дисперсних систем. – Одесса: Астропринт, 2001. – С. 151 – 152.
3. Взрывчатые вещества и пороха / М.А. Будников, Н.А. Левкович, И.В. Быстров, В.Ф. Сиротский, Б.И. Шехтер. – М.: Оборонгиз, 1955. – 363 с.
4. Кук М.А. Наука о промышленных взрывчатых веществах. – М.: Недра, 1980. – 453 с.
5. ТУУ 3.50-14015318-036-95. Тротил утилизированный. Технические условия.
6. Буллер М.Ф., Межевич Г.В. Методы испытания утилизируемых порохов. – К.: Изд-во ООО "ДИА", 2005. – 94 с.
7. Межевич Г.В., Буллер М.Ф. Определение стабилизаторов химической стойкости в утилизированных порохах и топливах // Хімічна промисловість України. – 2002, № 6 (53). – С. 1– 13.
8. Спосіб визначення дифеніламіну та його нітрозозаміщених в піроксилінових порохах: Деклар. патент на корисну модель № 2991 / Межевич Г.В., Маренець М.О., Закотей В.Г., Буллер М.Ф. (Україна); ДержНДІХП. – № 2004021404; Заявлено 15.09.2004.
9. Буллер М.Ф., Межевич Г.В., Маренець М.А., Закотей В.Г. Утилизированные пороха. Определение массовой доли дифениламина // Хімічна про-

мисло-вість України. – 2004, № 6 (65). – С. 43 – 46.

10. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах: Руководство пользователя. – 1991. – 35 с.

11. ГОСТ 12.1.005 – 88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 75 с.

12. Химическая энциклопедия: В 5 т. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1 – 623 с.

Статья поступила 7.03.06 г.  
Рекомендовано к печати д.т.н., проф.  
Фоминым С.П.