

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКТОГЕНА РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

А.А. Ананьин, Ю.Н. Жуков, В.М. Янкилевич, О.М. Власов, Е.В. Соколов,
А.Н. Жуков, В.Н. Аникеев, Б.В. Ларионов

В работе проведено исследование технологий получения октогена различной дисперсности. Рассмотрены вопросы модификации формы кристаллов, для получения изометрических частиц. Перекристаллизация, с использованием различных затравок, позволяет менять моноклинную форму кристаллов крупного октогена, полученного по безацетатному способу, на тетрагональные бипирамиды, что допускает использование данного продукта, как компонент СРТТ. Предложен способ получения высокодисперсного октогена методом механического измельчения на дезинтеграторе, а также проведена его опытная отработка.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведущими научно-исследовательскими организациями отрасли (ФЦДТ "Союз", ФНПЦ "Алтай", НИИПМ и др.) ведется активная разработка высокоэнергетических смесевых топлив с использованием мощных нитраминных ВВ (октоген, гексоген, CL-20) [1]. Широкое распространение октогена (как штатного БВВ) требует разработки безопасных и высокопроизводительных способов получения данного продукта различной дисперсности.

На ФКП "Бийский олеумный завод" существует отработанное опытно-валовое производство получения октогена по безацетатной технологии. Данная технология основана на прямом нитровании уротропина 85-98% азотной кислотой с добавлением небольшого количества нитрата аммония для увеличения выхода целевого продукта. И хотя выход октогена в безацетатном процессе ниже, чем в уксусно-ангидридном, низкая себестоимость азотной кислоты обеспечивает достижение равных технико-экономических характеристик [2, 3]. Данный способ получения является универсальным и обеспечивает высокое качество продукта. Однако физико-механические характеристики топливных образцов, полученных с использованием безацетатного октогена, ниже, чем у образцов, полученных на уксусно-ангидридном октогене. Основной причиной такого поведения топлив является отличная от изометрической (моноклинная) форма кристаллов продукта, полученного по безацетатному способу.

В свою очередь, разработка высокоимпульсных смесевых ракетных топлив (СРТТ) на основе активных горючих связующих и кристаллических нитраминных наполнителей ведет к необходимости поиска новых, доступных и высокопроизводительных способов по-

лучения высокодисперсного октогена (ВДО).

По этой причине, с целью изготовления октогена высокой дисперсности, а также отработки технологии получения формы кристаллов близкой к изометрической исследовательским отделом ФГУП ФНПЦ «Алтай», совместно с ФКП «БОЗ», были проведены работы по измельчению октогена механическим способом – на дезинтеграторе, а также изучению процесса перекристаллизации октогена в различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение литературных данных показало, что наиболее эффективным является применение в процессах измельчения твердых материалов дезинтеграторной технологии [4].

Суть ее заключается в измельчении продукта при прохождении между пальцами вращающихся в противоположенных направлениях с высокой скоростью дисков, имеющих радиально-коаксиальное расположение. В процессе взаимных соударений частиц друг с другом и с выступами на рабочей поверхности дисков происходит измельчение частиц октогена. Данные полученные в ходе лабораторной отработки указанного способа на дезинтеграторе ДУ-16 (позволяет получать ВДО с $S_{уд}$ до 6000 см²/кг) послужили основой для проектирования в ФГУП ФНПЦ «Алтай» более крупной установки получения ВДО с удельной поверхностью до 3000 см²/г - Д-250 (рис. 1), установленной на ФГУП «БОЗ». Данный дезинтегратор рассчитан на производительность от 100 до 300 кг/ч (по продукту) и линейную скорость вращения дисков 90-95 м/с. Диски имеют диаметр 250 мм и приводятся во вращение двумя двигателями по 11 кВт.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКТОГЕНА РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

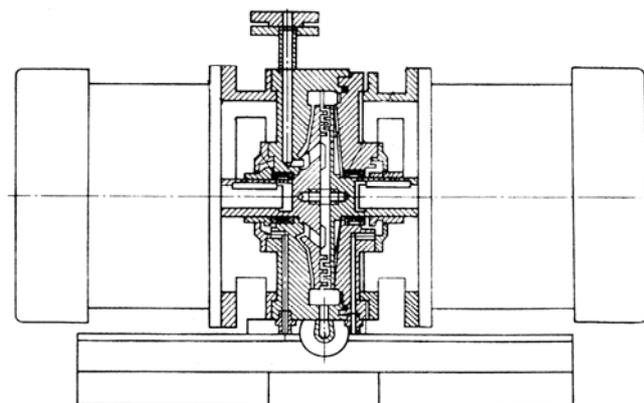


Рис. 1. Дезинтегратор Д-250

Наиболее важным моментом при использовании данного аппарата является обеспечение безопасности процесса, т.к. при измельчении частицы соударяются с высокой скоростью и при высоком давлении. Исследования взрывчатых свойств водных суспензий ВДО с различным модулем показали, что суспензии октогена не детонационноспособны вплоть до соотношения октоген/вода 1:1.

ВДО не чувствителен к удару при влажности 20 %, а нижний предел чувствительности по трению при этой влажности увеличивается от 2000 до 2700 кгс/см².

В процессе отработки дезинтеграторного метода было установлено, что дисперсность получаемого октогена находится в прямой зависимости от скорости вращения дисков (рис.2а).

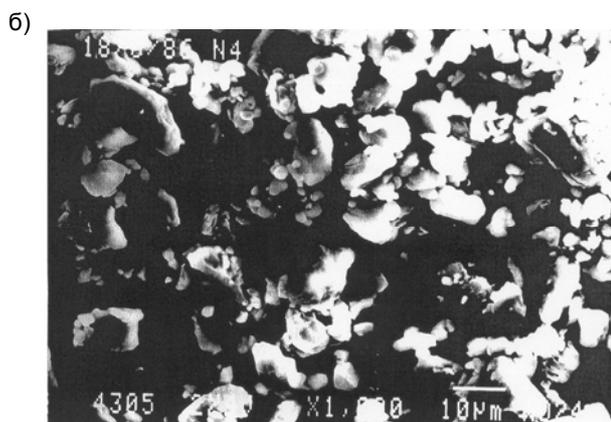
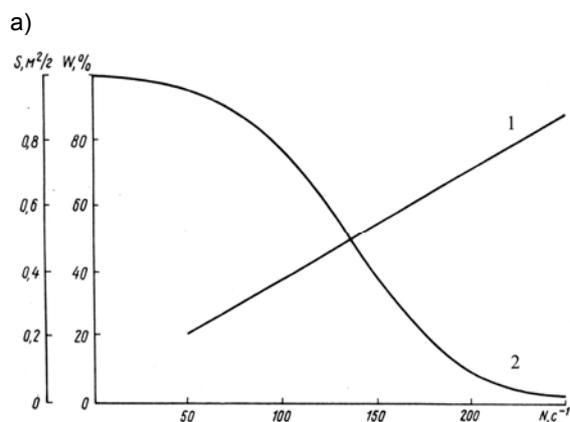


Рис. 2. Характеристики ВДО полученного дезинтеграторным способом: а - изменение удельной поверхности (1) и полноты перевода α -октогена в β -модификацию (2) при различных режимах дезинтеграторной обработки; б - внешний вид частиц ВДО

Чем выше скорость вращения дисков, тем мельче частицы октогена, что позволяет получать ВДО с узким гранулометрическим составом (рис. 2б).

В процессе измельчения возможен переход октогена из α -метастабильной в β -стабильную модификацию, минуя стадию перекристаллизации, что особенно актуально для октогена, полученного по уксусно-ангидриднему методу. В процессе дезинтеграции происходит также высвобождение внутренней кислотности, в результате чего у конечного продукта, не зависимо от кислотности исходного сырья, данный показатель

не превышает 0,01%.

Для использования в специзделиях и смесевых твердых ракетных топливах (СРТТ) требуется октоген отвечающий не только требованиям ГОСТ по кислотности и гранулометрическому составу, но и обладающий изометричной формой частиц [5, 6, 7], что обеспечивает достижение высоких механических характеристик ЭКС. Продукт, получаемый по уксусно-ангидриднему способу, после перекристаллизации в ϵ -капролактаме обладает формой частиц, близкой к изометрической с отношением сторон 1:1 (рис. 3а) [4]. В тоже время, октоген полученный на «Бийском

А.А. АНАНЫН, Ю.Н. ЖУКОВ, В.М. ЯНКИЛЕВИЧ, О.М. ВЛАСОВ, Е.В. СОКОЛОВ,
А.Н. ЖУКОВ, В.Н. АНИКЕЕВ, Б.В. ЛАРИОНОВ

олеумном заводе» имеет моноклинное строение (рис. 3б) с отношением сторон 4:1 и более, а также структурные дефекты в виде сколов. Использование моноклинных кри-

сталлов в образцах смесового топлива выявило неспособность данного продукта обеспечить необходимые физико-механические характеристики ТРТ.

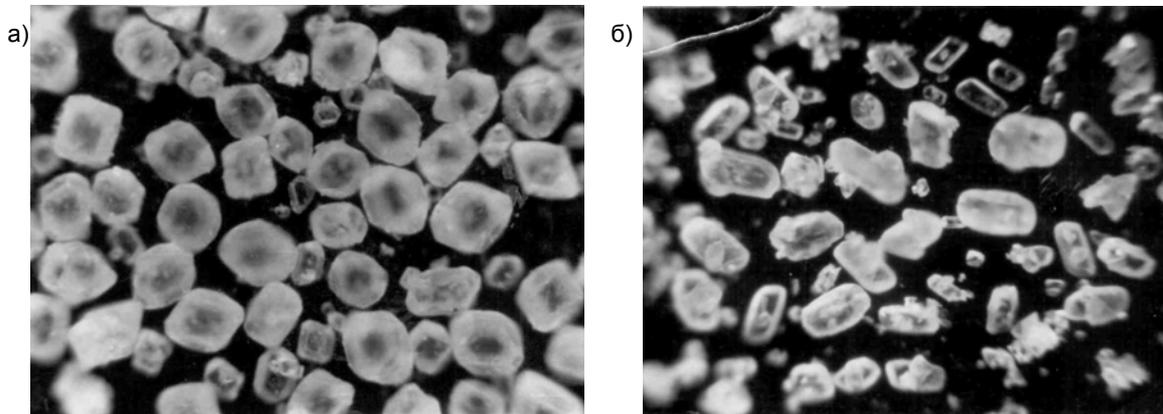


Рис. 3. Общий вид частиц октогена: а) октоген произведенный уксусно-ангедридным способом; б) октоген произведенный безацетатным способом

Для устранения этого недостатка и придания октогену, полученному по безацетатной технологии, изометричной формы в ФГУП ФНПЦ «Алтай», на базе опытно-валового производства октогена на ФГУП «БОЗ» было проведено исследование процессов модификации формы частиц октогена методом перекристаллизации с подбором параметров процесса.

Полное удаление остаточной кислотности в октогене-сырце, получаемом по безацетатной технологии, достигается перекристаллизацией его из ацетона в кристаллизаторе при непрерывном испарении растворителя. В связи с этим, для придания частицам изометричной формы, был предложен ряд

методов, прошедших лабораторную и промышленную обработку: использование модификатора изо-МТГФА (изометилтетрагидрофталевого ангидрида отечественного производства), применение затравки α -октогена, использование затравки из высокодисперсных частиц октогена β -модификации.

Несмотря на то, что использование изо-МТГФА позволяет получать продукт с изометрической формой частиц (рис. 4а) необходимость контроля концентрации модификатора, нейтрализации и дальнейшей утилизации изо-метилтетрагидрофталевой кислоты в сточных водах требуют поиска более простого способа модификации формы частиц октогена.

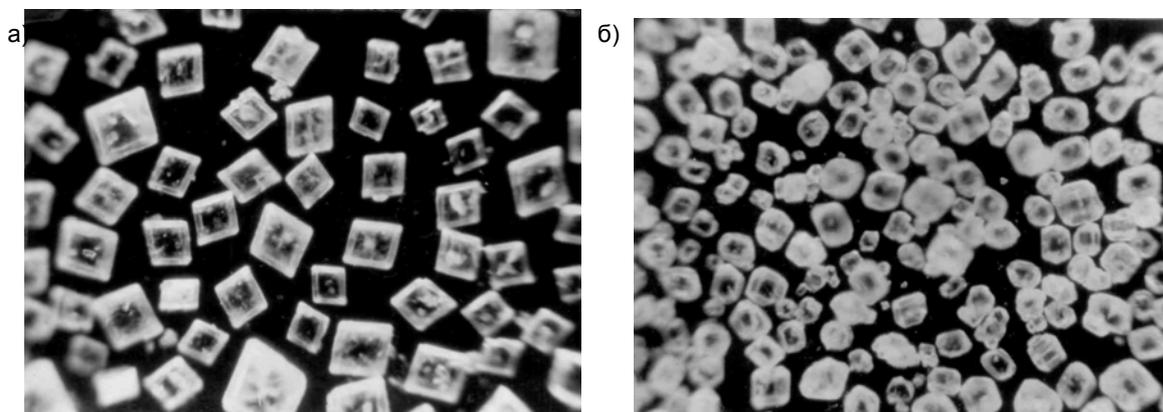


Рис. 4. Общий вид модифицированных частиц октогена: а) октоген перекристаллизованный в присутствии изо-МТГФА; б) октоген перекристаллизованный в присутствии затравки из 3 % α -октогена

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКТОГЕНА РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Изучение литературных данных и процессов протекающих при рекристаллизации октогена-сырца по уксусно-ангидриднему методу позволяет заключить, что основное отличие его от перекристаллизации октогена в безацетатном способе заключается в присутствии в кристаллизаторе частиц α -октогена. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния α -октогена на процесс формирования морфологии частиц продукта. В ходе лабораторных экспериментов было установлено, что введение в кристаллизатор от 3 до 7 % α -октогена способствует формированию изометрической формы кристаллов (рис. 4б). Содержание α -октогена в указанном интервале позволяет провести качественную модификацию поверхности частиц, с присутствием в конечном продукте α -октогена в количестве не более 2-3%, что соответствует уровню товарного продукта ФГУП «ЗиС».

Наряду с преимуществами перед использованием модификатора изо-МТГФА перекристаллизация с применением затравки α -октогена имеет и ряд недостатков, основным из которых является необходимость дополнительного производства октогена α -модификации или доставки октогена-сырца, произведенного по уксусно-ангидриднему способу. Вследствие этого дальнейшая работа была направлена на поиск способа пере-

кристаллизации обеспечивающего, помимо необходимого качества продукта, технологичность процесса и не требующего вовлечения в техпроцесс дополнительных материалов.

С этой целью были проведены исследования по использованию в процессе перекристаллизации в качестве затравки мелкокристаллического β -октогена. Использование затравки из ВДО полученного методом дезинтеграторного измельчения продукта не дали результатов, вероятно из-за несовершенства его формы. По этой причине был отработан метод получения ВДО распылительной сушкой из ацетона. Следует отметить, что полученный таким образом продукт представляет собой хорошо огранные кристаллы в виде тетрагональных бипирамид (рис. 5а).

Отработка технологии перекристаллизации с затравкой β -ВДО позволила установить, что введение в кристаллизатор затравки в количестве 1,9-2,3 % от массы загружаемого октогена позволяет получать кристаллы безацетатного октогена в форме тетрагональных бипирамид с усеченной вершиной, полностью аналогичный по форме октогену уксусно-ангидридного способа (рис. 5б). Использование данного октогена в составе СРТТ позволяет полностью обеспечить его физико-механические характеристики.

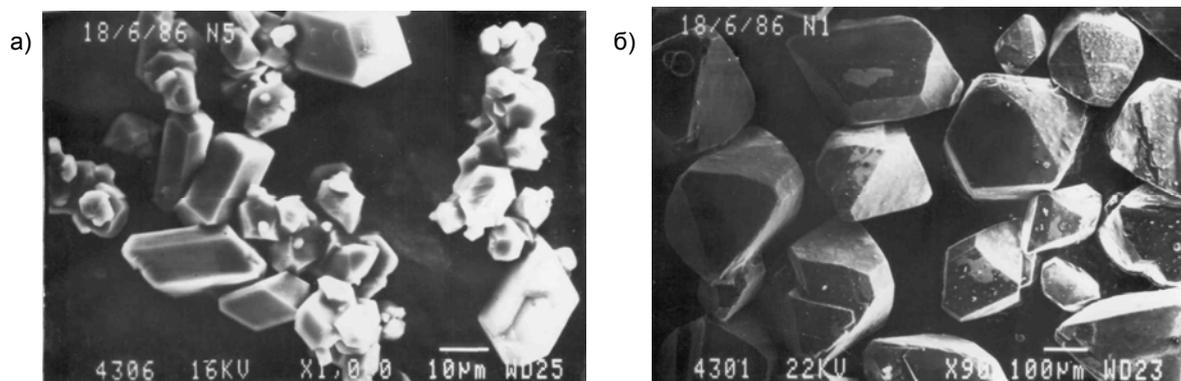


Рис. 5. Частицы октогена: а) высокодисперсный октоген полученный распылительной сушкой; б) октоген перекристаллизованный с добавлением затравки ВДО

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом:

- предприятиями отрасли отработан техпроцесс получения высокодисперсных продуктов (ВДО) методом механического измельчения на дезинтеграторе. Данный метод позволяет изготавливать октоген (гексоген) с удельной поверхностью от 1000 до 6000 $\text{см}^2/\text{г}$ и узким фракционным составом. Возможно-

сти установки допускают получение ВДО, не содержащего фракции с размером частиц более 100 мкм;

- лабораторные и полупромышленные отработки показали, что при реализации дезинтеграторного способа получения ВДО исчезает необходимость в предварительной перекристаллизации продукта-сырца для снижения его кислотности. Полученный октоген, неза-

А.А. АНАНЫН, Ю.Н. ЖУКОВ, В.М. ЯНКИЛЕВИЧ, О.М. ВЛАСОВ, Е.В. СОКОЛОВ,
А.Н. ЖУКОВ, В.Н. АНИКЕЕВ, Б.В. ЛАРИОНОВ

висимо от кислотности и полиморфной модификации исходного, находится в стабильной β -модификации и обладает низкой кислотностью;

- проведена отработка процессов перекристаллизации частиц октогена полученных по безацетатному способу производства. Предложенные методы позволяют получать октоген с изометрической формой кристаллов, чем достигается необходимый уровень ФМХ топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цицуран В.И., Петоухин Н.В., Гусев С.А. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив. – М.: Изд-во МО РФ, 1999.- 332 с.

2. Орлова Е.Ю., Орлова Н.А., Жилин В.Ф., Збарский В.Л., Шутов Г.М., Витковская Л.И. Октоген – термостойкое взрывчатое вещество. – М.: Недра, 1975. – С. 185.

3. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – Л.: Химия. – 1973. –С.688.

4. Teipel U. Energetic Materials. Particle Processing and Characterization. – Germany: WILEY-VCH.- 2005.- P. 621.

5. Kubota N. Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. – Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002.- P. 236.

6. Teipel U., Mikonsaari I. Size Reduction of Particulate Energetic Material // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. - №27. - 2002.- P.168-174.

7. Teipel U. Production of Particles of Explosives // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. - №24.- 1999. - P.134-139.