

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА КОМПОНЕНТОВ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ МОЧЕВИНЫ

Г.В. Сакович¹, С.Г. Ильясов¹, И.В. Казанцев¹, Д.С. Ильясов¹, А.А. Аверин²,
М.В. Шатный²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

² ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по созданию и исследованию энергетических конденсированных систем для невзрывчатых газогенерирующих составов нового поколения на основе нитропроизводных мочевины. Проведены термодинамические расчеты взрывчатых характеристик для производных нитро- и динитромочевины, изучены физико-химические и взрывчатые свойства аммониевой соли нитромочевины и ее составов с флегматизатором.

Ключевые слова: нитромочевина, скорость горения, газопроизводительность, чувствительность к удару и трению, низкотемпературный газогенератор, разрушение мраморного блока.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день одним из актуальных вопросов является проблема разработки эффективных низкотемпературных газогенерирующих составов с высоким требуемым уровнем выходных характеристик.

Наибольший интерес в этом аспекте представляют соединения на основе нитропроизводных мочевины, так как термодинамические расчеты ряда солей динитромочевины (ДНМ) показывают, как правило, высокую удельную газопроизводительность (диаммониевая соль динитромочевины 1090 л/кг), а их получение основывается на доступном и дешевом сырье – карбамиде [1-2]. Расчетные значения энтальпии образования, например, для диаммониевой соли динитромочевины достигают минус 5000 кДж/кг, что представляет современный интерес с точки зрения реализации низкотемпературных газообразных продуктов сгорания (900÷1100 К).

Разработка научных основ получения газогенерирующих веществ с низкой энтальпией образования (до минус 5000 кДж/кг) на основе энергетических конденсированных систем, конкретно солей динитромочевины и нитропроизводных карбамида, включающая исследование по синтезу целевых продуктов и их термическому разложению в зависимости от условий выбора протекания реакции, является основной задачей проведенных исследований.

Наиболее известными и достаточно эффективными твердыми газогенерирующими материалами являются пироксилиновый ар-

тиллерийский порох и баллиститное твердое ракетное топливо. При сгорании зарядов из этих веществ выделяются газообразные продукты объемом до 1000 нл/кг топлива. Температура сгорания самого низкоэнергетического баллистита, способного устойчиво гореть при давлениях не ниже 4 МПа, 1600-1700 К.

Удачное решение обозначенной проблемы заключается в том, что нитропроизводные мочевины способны, как монотоплива, при горении образовывать низкотемпературные газообразные продукты сгорания около 900 К при давлении 20 МПа. Кроме того, многие соли динитромочевины относятся к низкочувствительным взрывчатым веществам, например, диаммониевая соль динитромочевины имеет частоту взрывов 0 % при грузе 10 кг (прибор № 1) и к трению – нижний предел свыше 6000 кг/см², что является, в свою очередь, определяющим фактором при выборе синтеза базового газогенерирующего вещества.

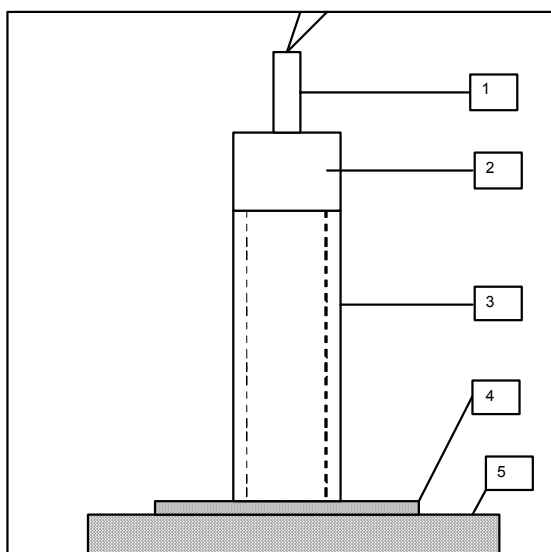
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодинамические характеристики продуктов разложения рассчитаны для давлений 3,923 и 0,098 МПа и температуры 298 К при общепринятых допущениях (основными из которых являются химическое равновесие и отсутствие тепловых потерь) по программе [3], усовершенствованной и предназначенной для работы на ПЭВМ. В качестве базы данных для термодинамических функций продуктов разложения в программе используется

база данных «ИВТАНТЕРМО», пополненная значениями из других источников.

Термический анализ солей проводили на термоанализаторе ДСК и ТГА фирмы «Меттлер-Толедо», в открытой чашечке в атмосфере воздуха. Скорость нагрева 10 град/мин в интервале 30-300 °С.

Испытание АНМ на детонационную способность проводили по методике: «Испытание ООН на передачу детонации через инертную прокладку». Схема испытаний представлена на рисунке 1.



1 – электродетонатор, 2 – бустерный заряд (ТЭН - тротил), 3 – труба с образцом, 4 – пластина контрольная, 5 – брусок деревянный

Рисунок 1. Схема испытаний на детонационную способность

Для испытаний были изготовлены шашки АНМ, содержащие 7,5 % уретана, диаметром 40 мм, высотой 60 мм, плотностью 1,47-1,48 г/см³. Испытания проводились в стальной холоднотянутой трубе внутренним диаметром 40 мм, толщиной стенки 4,0 мм и длиной 400 мм. В качестве бустерного заряда использовалась шашка ТЭН – тротил, диаметром 50 мм, массой 160 г и плотностью 1,65 г/см³. Под трубой установлена контрольная пластина, толщиной 3,2 мм, которая отделена от трубы бумажной прокладкой, толщиной 1,6 мм. Для контроля воздействия ударных волн от стальной плиты под плитой установили деревянный брусок размерами 300х500 мм и толщиной 50 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Решение поставленной проблемы возможно либо усовершенствованием конструк-

ции газогенератора, либо использованием ингредиентов поглощения тепла, или компонентов топлива с низкой энтальпией образования.

Наибольший интерес в этом аспекте представляют соли нитропроизводных мочевины, т.к. термодинамические расчеты (таблица 1) показывают, что аммониевая соль нитромочевины (АНМ) и диаммониевая соль динитромочевины (ДАДНМ) относятся к низкоэнтальпийным веществам.

Теоретические расчеты проводились эмпирическим методом, так как на данном этапе решения этой задачи отсутствуют значения энтальпий образования для солей нитропроизводных мочевины, находящихся в аци-форме и в смеси ее с истинной формой. Необходимый набор значений энергий связей, нужных фрагментов получен путем решения обратной задачи для веществ с известными энтальпиями образования.

Большинство солей N,N'-динитромочевины являются взрывчатыми веществами с низкими скоростями детонации (таблица 2) и, что очень важно, с низкой чувствительностью к механическим воздействиям (таблица 3).

Испытания АНМ на подтверждение расчетных взрывчатых характеристик показали, что вещество не чувствительно к удару и трению и не восприимчиво к детонации от ЭД-8 (таблица 4).

Более детальные исследования по определению взрывчатого превращения АНМ (согласно ГОСТ РВ 50998-96) показали, что процесс детонации имеет место в стальной трубе (диаметр 40 мм, толщина стенки 5,0 мм) при инициировании от ЭД-8 с дополнительным зарядом ТГ (тротил/гексоген 50/50, масса 80 г) со значениями, показанными в таблице 5.

Для предотвращения процесса детонации был разработан газогенерирующий состав (АНМУ), содержащий 7,5 % флегматизатора, этилового эфира карбаминной кислоты (уретан). Выбор в пользу данного вещества был сделан в связи с тем, что уретан является легкоплавким, и он вытесняет при изготовлении заряда прессованием из пор шашки воздух (горячие точки).

Испытания проводились в соответствии с «Рекомендациями по перевозке опасных грузов. Руководство по испытаниям и критериям. Издание ООН 1995 г.».

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА КОМПОНЕНТОВ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ НА
ОСНОВЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ МОЧЕВИНЫ

Таблица 1

Расчетные характеристики горения солей нитропроизводных мочевины

Характеристика	Na ₂ ДНМ	ДАДНМ	АОНМ	АНМ
α_0	1,667	0,833	0,800	0,600
$\Delta H_{обр.}$, кДж/кг	-3264 ± 586	-3389 ± 586	-3807 ± 418	-3891 ± 418
P_k , МПа	3,923			
T_k , К	1961	1865	1760	1090
n_k , моль/кг	15,514	43,450	43,449	47,641
z_k	0,541	-	-	-
Q_p , кДж/кг	2520	2595	2410	1301
P , МПа	0,098			
T , К	298			
При H ₂ O в газообразном состоянии				
n , моль/кг	10,308	40,734	39,829	40,953
z	0,678	0,013	0,027	0,056
Q , кДж/кг	2968	2920	2860	2023
При H ₂ O в жидком состоянии				
n , моль/кг	10,308	19,583	18,650	16,961
z	0,678	0,414	0,425	0,530
Q , кДж/кг	2968	3869	3808	3112

Примечания: α_0 – коэффициент избытка кислорода; $\Delta H_{обр.}$ – энтальпия образования вещества; P_k , P – давление; T_k , T – температура продуктов разложения; n_k , n – общее число молей газообразных продуктов разложения; z_k , z – массовая доля конденсированных продуктов разложения; Q_p , Q – теплота сгорания вещества; Na₂ДНМ – динатриевая соль ДНМ; АОНМ – аммониевая соль оксинитромочевины.

Таблица 2

Расчетные взрывчатые характеристики солей ДНМ

Соль	КБ, %	ρ , г/см ³	Q взр., кДж/кг	P взр., кг/см ²	P дет., кг/см ²	T взр., К	D , м/с
АДНМ	4,8	1,75*	3930	113577	294110	3262	7728
ДАДНМ	-8,6	1,70*	3867	112430	300371	2989	7130
КДНМ	17,0	2,12*	2267	60870	132707	2252	6700
ДКДНМ	14,1	2,2*	2137	33443	73769	2040	4700
Na ₂ ДНМ	16,5	2,11	2598	44265	101623	2040	5744

Примечания: * экспериментальные значения; КБ – кислородный баланс; ρ – плотность; Q взр. – теплота взрыва; P взр. – давление взрыва; P дет. – давление в волне детонации; T взр. – температура взрыва; D – скорость детонации; d – диаметр образца; АДНМ – аммониевая соль динитромочевины; КДНМ – калиевая соль динитромочевины; ДКДНМ – дикалиевая соль динитромочевины

Таблица 3

Взрывчатые свойства ДАДНМ, ДКДНМ и Na₂ДНМ

Наименование характеристики	Значение		
	ДАДНМ	ДКДНМ	Na ₂ ДНМ
Чувствительность к удару, прибор № 1, груз 10 кг, высота 250 мм, частота взрывов, %	0	20÷40*	24
Чувствительность к удару, прибор № 2, груз 10 кг, н.п. (4 %), мм	500	–	–
Чувствительность к трению, К-44-III, нижний предел, МПа	380÷480*	300	390
Восприимчивость к детонационному импульсу от ЭД-8	детонирует	детонирует	–
D , м/с			
d 20 мм, $\rho = 0,6$ г/см ³	3665	–	–
d 20 мм, $\rho = 1,54$ г/см ³	5150	–	–
d 10 мм, $\rho = 0,850$ г/см ³	–	2660	–
d 20 мм, $\rho = 1,96$ г/см ³	–	4570	–

Примечание: * значение зависит от размера кристаллов

Таблица 4

Взрывчатые свойства аммониевой соли нитромочевины

Наименование характеристики	Значение
Чувствительность к удару, прибор №1, груз 10 кг, высота 250 мм, частота взрывов, %	0
Чувствительность к трению, К-44-III, нижний предел, МПа	> 600
Скорость детонации, м/с	
d 15 мм (инициирование от ЭД-8)	отказ
d 15 мм (инициирование от ЭД-8 + 10 г тротила)	отказ
d 20 мм (инициирование от ЭД-8 + 20 г октогена)	отказ

Таблица 5

Значения скорости детонации АНМ в зависимости от плотности

ρ шашки, г/см ³	0,83	0,83	1,39	1,39	1,51	1,51
D, м/с	3240	3240	3750	3750	3880	3880

Таблица 6

Расчетные значения газопродуктивности индивидуальных веществ

Параметр	Na ₂ ДНМ	ДАДНМ	АОНМ	АНМ
V _н , л/кг (P=0,098 МПа, T=298 К)	393	1099	1098	1242
V _н , л/кг (P=0,098 МПа, T=273 К)	348	975	974	1101

Результаты испытаний оцениваются с учетом вида разрушения трубки и в зависимости от того, пробита ли контрольная пластина. В результате опыта верхняя часть трубы (300 мм) разрушена на куски, нижняя разорвана по образующим. Контрольная пластина осталась целой. В результате контрольного опыта характер разрушений остался аналогичным. Согласно данной методике вещество считается неспособным распространять детонацию.

Перспективность направления по созданию низкотемпературных газогенерирующих составов на основе нитропроизводных мочевины заключается в том, что данные соединения как индивидуальные компоненты, возможно, следует рассматривать с позиции монотоплив, способных к самоподдерживающемуся горению в широком диапазоне давлений и реализации большого объема относительно «холодных» газов (таблица 6).

Предварительные испытания ДАДНМ и АНМ в качестве газогенерирующих монотоплив были проведены с положительным заключением. Зависимость развития повышенной температуры от давления на составе АНМ показана на рисунке 2.

Исследования, проведенные методами ДСК и ТГА на приборах термического анализа «Меттлер-Толедо», показали, что АНМ и ДАДНМ относятся к веществам термически устойчивым (рисунки 3–6). Из рисунка 3 видно, что началу экзотермического эффекта

разложения АНМ соответствует 111,58 °С, а максимуму разложения – 113,35 °С. Для ДАДНМ начало разложения, соответственно, 145,25 °С, а максимум – 152,85 °С (рисунок 4).

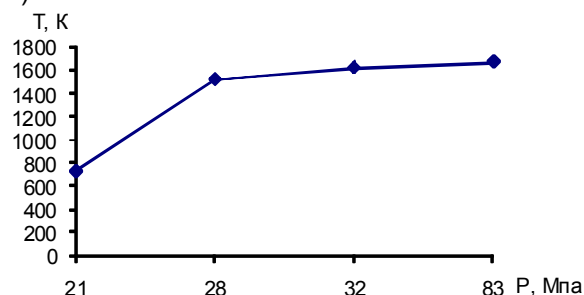


Рисунок 2. Зависимость температуры (Т) от давления (Р)

В настоящее время аммониевая соль нитромочевины рассматривается в качестве компонента газогенерирующего состава для использования при отвале горных пород, в частности, при добыче строительного мрамора.

В лабораторных условиях проведены исследования по разрушению мраморных блоков (150×150×150 мм) путем инициирования заряда АНМ нитью накаливания (нихром) и другими средствами инициирования. Показано, что в отличие от взрывчатых веществ происходит продольный откол породы, а не разрушение на мелкие части (рисунок 7, 8).

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА КОМПОНЕНТОВ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ МОЧЕВИНЫ

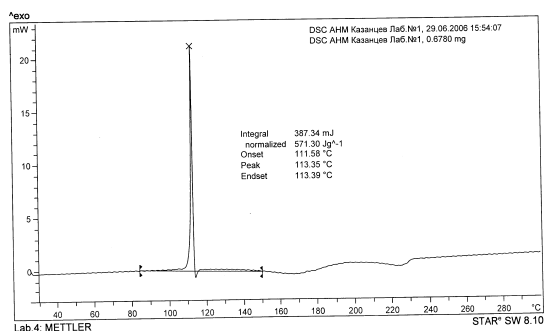


Рисунок 3. ДСК АНМ

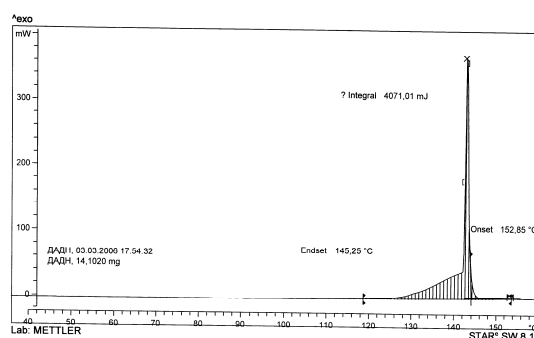


Рисунок 4. ДСК ДАДНМ

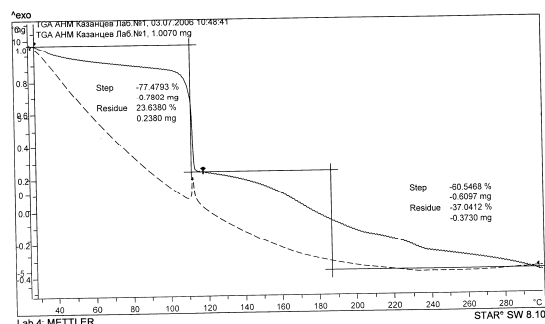


Рисунок 5. ТГА АНМ

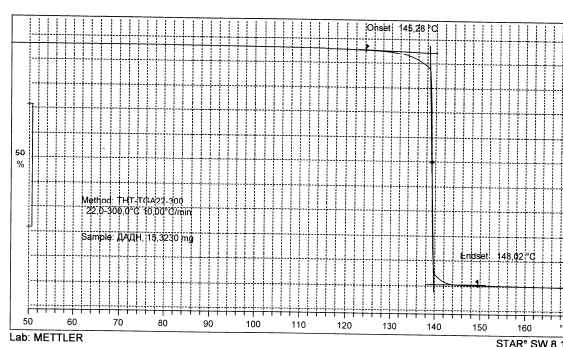


Рисунок 6. ТГА ДАДНМ

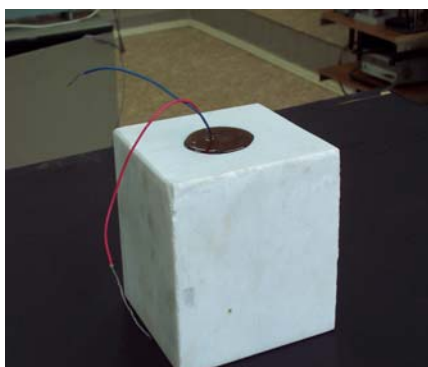


Рисунок 7. Мраморный блок, заряженный зарядом АНМ (фото)

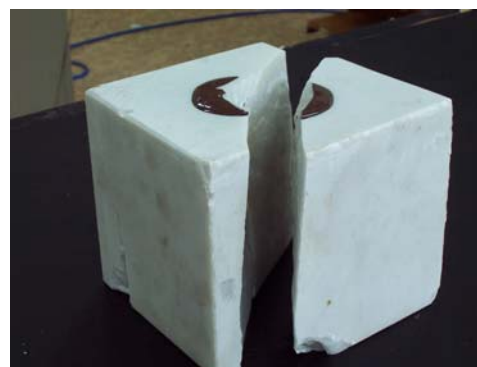


Рисунок 8. Мраморный блок после сгорания образца АНМ (фото)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Разработаны газогенерирующие вещества на основе производных нитромочевина. В качестве основного компонента выбрана аммониевая соль нитромочевина расчетной газопроизводительностью 1242 л/кг ($P=0,098$ МПа, $T=298$ К).

2 Испытания на детонационную способность состава АНМУ, содержащего 7,5 % уретана, в соответствии с «Рекомендациями по перевозке опасных грузов. Руководство по испытаниям и критериям. Издание ООН 1995 г.» позволяют считать состав АНМУ неспособным распространять детонацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лобанова А.А., Сатаев Р.Р., Попов Н.И., Ильясов С.Г. // ЖОрХ. – 2000. – Т. 36, вып. 2. – С. 188-191.
2. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р. // ЖОрХ. – 2002. – Т. 38, вып. 12. – С. 1793-1799.
3. Сакович Г.В., Шатный М.В., и др. Программа определения термодинамических и теплофизических характеристик продуктов разложения на ЭВМ. – Бийск. – 1982. – Инв. № 1095 – О. С. 31.
4. Орлова Б.В., Мазинг Г.Ю. Термодинамические и баллистические основы проектирования ракетных двигателей на твердом топливе. М.: Машиностроение, 1964. – С. 221-227.