УДК 662.241

Н.И. Акинин, В.Э. Анников, Д.И. Михеев, В.В. Трунин

РАЗРАБОТКА ПОРОХОВЫХ ВОДНО-ГЕЛЕВЫХ СОСТАВОВ ПОНИЖЕННОЙ ЭКОТОКСИЧНОСТИ

Рассмотрена концепция промышленной утилизации взрывчатых материалов в России, и пироксилиновых порохов в частности. Проведен анализ зарубежных работ в области утилизации энергоемких компонентов боеприпасов. Представлены примеры использования водных гелей для улучшения экологичности утилизируемых энергоемких компонентов в качестве промышленных взрывчатых веществ. Проведен расчет экотоксичности продуктов взрыва взрывчатых составов на основе утилизируемых пироксилиновых порохов, в том числе для составов с дополнительным содержанием окислителя, а также для штатного промышленного взрывчатого вещества (аммонита № 6ЖВ). На основе расчетов определены рецептуры составов, обладающих наименьшей экотоксичностью продуктов взрыва с учетом их детонационной способности. С помощью электромагнитного метода проведено исследование параметров детонации разработанного порохового водно гелевого состава (ПВГС) в сравнении с гельпором ГП-1 и аммонитом № 6ЖВ, демонстрирующие превосходство детонационных характеристик ПВГС и некоторые особенности протекания детонации водно-гелевых составов. По результатам работы сделаны выводы о влиянии введения дополнительного окислителя в ПВГС на экотоксичность продуктов взрыва. Незначительных отличия в параметрах детонации исследованных ПВГС и ранее опубликованные исследования эффективности их применения при добыче полезных ископаемых и разрушении конструкций позволяют заявить о сохранении подобных свойств в моделированных составах с улучшенными экотоксическими показателями.

Ключевые слова: промышленные взрывчатые вещества, просроченные пороха, водонаполненные взрывчатые вещества, гелевые взрывчатые вещества, детонация, утилизация, продукты взрыва, экотоксичность.

DOI: 10.25018/0236-1493-2018-2-0-81-88

Активное уничтожение боеприпасов методом подрыва в начале текущего десятилетия послужило одним из оснований создания и реализации Федеральной целевой программы (ФЦП) развития промышленной утилизации вооружения. Министерство Обороны РФ реализовывает ФЦП «Промышленная утилизация вооружения и военной техники на 2011—2015 гг. и на период до 2020 года», по результатам которой в России должна вестись промышленная утилизации боеприпасов. Основой промышленной утилизации является снижение уровня опасности в обращении и повышение экологической безопасности используемых в боеприпасах взрывчатых материалов путем переработки в водосодержащие водоэмульсионные или гелеобразные системы [1].

Несмотря на то, что основная масса запасов была уничтожена, на складах и в арсеналах Министерства Обороны истекают сроки хранения огромных ко-

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2018. № 2. С. 81–88.
© Н.И. Акинин, В.Э. Анников, Д.И. Михеев, В.В. Трунин. 2018.

Таблица 1

Рецептура порохового водно-гелевого состава

Компоненты	Массовая доля, %
Пироксилиновый порох	63
Аммиачная селитра	16,5
Нитрат натрия	5,5
Карбамид	3,7
Вода	11,3
Структурирующие обавки*	0,2±0,05
* Сверх 100%.	

личеств боеприпасов [2], за 2015 г. на предприятия, осуществляющие утилизацию, поступило свыше 17 тысяч тонн боеприпасов только из одного Восточного военного округа [3]. Одним из компонентов утилизируемых боеприпасов является пироксилиновый порох (ПП). Ранее основным способом утилизации ПП было сжигание или его переработка в промышленные взрывчатые вещества (ПВВ) типа гранипор [4] путем добавления индустриальных масел. Использование порохов в качестве энергоемких материалов для ПВВ рассматривается как перспективное направление утилизации в ряде стран, активные исследования пороховых гелеобразных ПВВ ведутся в КНР [5—8].

Нитратные водные гели сами по себе являются экологичными ПВВ, применимыми для подземной добычи, однако демонстрируют невысокую эффективность, по сравнению с классическими ПВВ [9]. Введение в водные гели утилизируемых энергоемких материалов позволяет одновременно улучшить эксплуатационные и детонационные характеристики водно-гелевых составов и обеспечить безопасность и экологичность утилизации [10].

В настоящей статье рассматривается совершенствование существующих водно-гелевых составов с целью снижения экотоксичности продуктов детонации, потенциально позволяющее использовать подобные ПВВ для работы в условиях добычи полезных ископаемых подземным способом.

Проведено моделирование пороховых водно гелевых составов с целью установления рецептуры состава, выделяющего при взрыве минимум ядовитых газов. Для этого за основу были взяты пороховые водно-гелевые составы, безопасные в обращении и обладающие эффективностью, сравнимой со штатными ПВВ [11, 12]. Рецептура состава представлена в табл. 1.

Для снижения экотоксичности в состав вводились дополнительные окислители в виде нитратов аммония, натрия или кальция.

Экологичность ВВ оценивалась с использованием двух программных комплексов, позволяющих производить расчеты основных параметров детонации и количественный состав продуктов взрывных превращений — SD (Shock and Detonation) [13] и Real [14].

Программный комплекс SD осуществляет расчет параметров детонации и продуктов взрыва смесей взрывчатых веществ с известными параметрами в точке Жуге. Расчет с более широким спектром продуктов взрыва (до 600 веществ) и их количественного состава производится с помощью программного комплекса Real. Одним из допущений программного комплекса Real является полное прохождение реакции в случае адиабатического расширения до нормальных условий. В случае реальных систем данное допущение не корректно, поскольку между продуктами в экстремальных условиях детонационного процесса довольно быстро устанавливается химическое равновесие. Для учета этого обстоятельства в расчетах использовался предусмотренный программным комплексом шаблон «заморозки» хими-

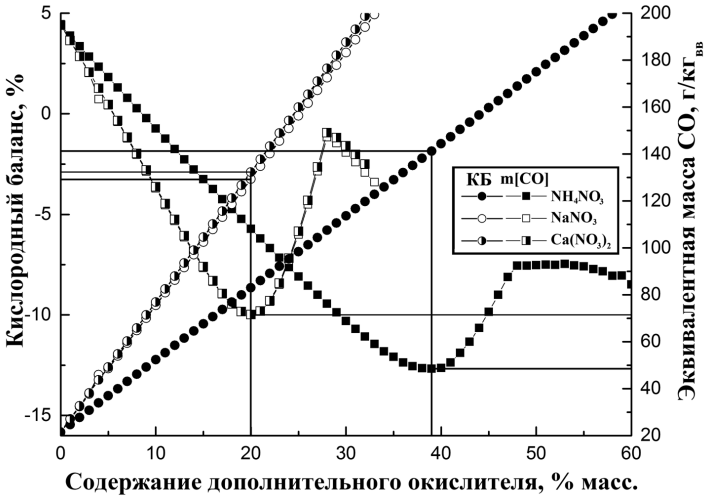

Рис. 1. Влияние содержания окислителя на значения КБ и m[CO] для составов на основе пироксилиновых порохов

ческого равновесия при определенных температурах системы, т.е. состав продуктов оставался неизменным в процессе адиабатического расширения ниже установленной температуры. Для расчетов использовались температуры, полученные в точке Жуге с помощью программного комплекса SD, поскольку при данных условиях наблюдаются наиболее негативная экологическая обстановка в сочетании с возможностью установления химического равновесия между продуктами.

Оценка суммарного экологического загрязнения производилась пересчетом на эквивалентное количество CO согласно методике [15].

На рис. 1 показано влияние содержания дополнительного окислителя на кислородный баланс (КБ) и продукты взрыва в пересчете на эквивалентное количество CO.

Из рисунка видно, что минимальные значения количества выделяемых токсичных газов в пересчете на массу CO (m[CO]) образуется в области отрицательного кислородного баланса. Данное явление объясняется одновременным интенсивным снижением доли образующегося угарного газа и незначительным ростом количества оксида азота (II), имеющего самый высокий коэффициент агрессивности среди представленных в расчете токсичных газов.

Наибольшей эффективности в снижении эквивалентной массы CO позволяет добиться добавление 39% масс. аммиачной селитры, несколько меньшее снижение наблюдается при добавлении 20% масс. натриевой или кальциевой селитры. Минимальное количество пироксилинового пороха в гелеобразных составах, обеспечивающее устойчивую детонацию, составляет 35% масс. [12]. Поскольку при содержании добавочного окислителя в 39% масс. система находится в близи граничных значений устойчивой детонации ($\omega_{пп}$ = 38% масс.), целесообразным будет выбор рецептуры состава с содержанием ПП свыше 40% масс. (содержание добавочной аммиачной селитры не более 36% масс.).

Сравнительные результаты оценки продуктов взрыва аммонита № 6ЖВ, гранипора, гельпоров ГП-1, ГП-2 и моделируемых составов пониженной экотоксичности представлены в табл. 2. Из таблицы видно существенное улучшение

Таблица 2

Объем газов (298 К, 1 бар), продукты взрыва, количество продуктов и эквивалентная масса СО по расчетам Real

ПВВ	Объем газов, $м^3$/кгвв	Продукты взрыва, моль/кг							Масса загрязняющих веществ в пересчете на СО, кг/кгвв
		N_2	CO	CO_2	H_2	NO	O_2	H_2O	
Аммонит №6ЖВ	0,526	11,04	1,73	4,75	0,96	0,439	0,89	20,43	0,327
Гранипор	0,810	4,51	18,01	4,21	5,80	0,001	0,01	9,48	0,507
Гельпор ГП-1	0,566	6,01	6,95	7,03	2,85	0,001	0,01	16,60	0,195
Гельпор ГП-2	0,494	7,29	3,85	6,89	1,87	0,004	0,01	19,95	0,110
Модель NH_4NO_3	0,446	8,21	1,61	7,61	0,70	0,017	0,01	20,56	0,052
Модель $NaNO_3$	0,441	5,97	1,61	9,56	0,37	0,041	0,06	14,15	0,071
Модель $Ca(NO_3)_2$	0,436	6,01	1,61	9,56	0,39	0,041	0,06	14,96	0,071

Таблица 3

Детонационные характеристики исследованных составов

Характеристики	Аммонит № 6ЖВ	Гельпор ГП-1	Модель $NaNO_3$
Скорость детонации, км/с	4,80	6,10	6,55
Массовая скорость, км/с	1,522	1,522	1,483
Плотность, г/$см^3$	1,05	1,42	1,45
Максимальное давление, ГПа	7,69	13,18	14,09

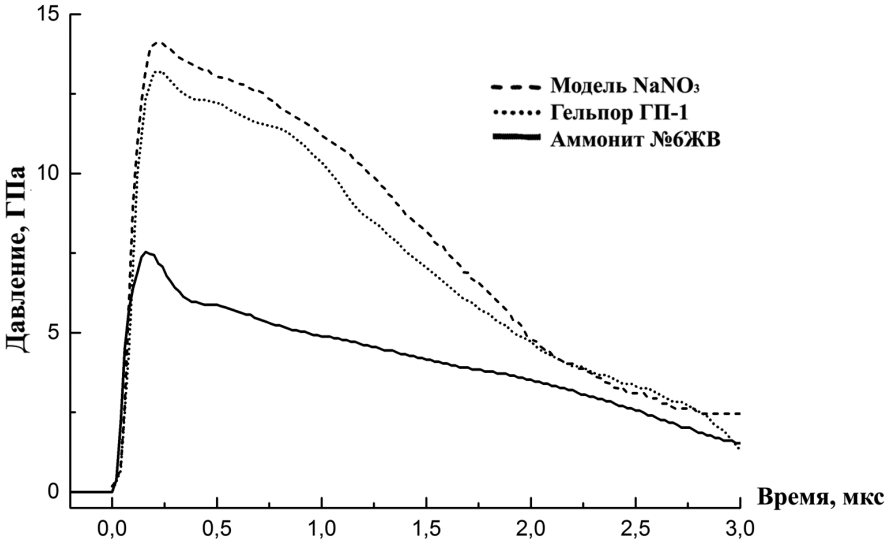

Рис. 2. Типовые профили давления в детонационных волнах

экологических показателей у моделируемых составов по сравнению со штатными промышленными ВВ. В случае пороховых ВВ, улучшение достигается за счет значительного уменьшения доли, образующегося CO, а в сравнении с аммонитом № 6ЖВ продукты взрыва моделированных составов содержат гораздо меньшее количество оксида азота.

Проведен ряд экспериментов для установления детонационных характеристик разрабатываемых составов и сравнения их со штатными ПВВ. С помощью электромагнитного метода [16] были проведены сравнительные испытания гельпора ГП-1, модели $NaNO_3$ и аммонита № 6ЖВ. Заряды веществ были помещены в полипропиленовые (ГП-1 и модель $NaNO_3$) и бумажные (аммонит № 6ЖВ) оболочки диаметром 20 и 32 мм.

Инициирование осуществлялось посредством сборки из генератора плоской ударной волны на основе гексогена и усилителя в виде шашки А IX-1. Результаты испытаний представлены в табл. 3 и на рис. 2.

Как видно из результатов исследования, ПВГС практически в два раза превосходят аммонит № 6ЖВ по величине создаваемого давления, при этом на профилях детонационной волны наблюдается замедленное снижение давления за фронтом, характерное для ПВГС. Подобный режим детонации ведет к более эффективному воздействию на породу, при этом практически не вызывая эффектов чрезмерного воздействия [11, 12].

Выводы

Одним из условий повышения экологичности взрывных работ является снижение экотоксичности продуктов взрыва. Наименьший экологический ущерб достигается при условии наиболее полного окисления углеродных продуктов взрыва и минимизации окисления азотных продуктов. Наиболее благоприятные условия для подобного режима наблюдаются при несколько отрицательных значениях кислородного баланса системы.

Проведено моделирование пороховых водно-гелевых составов с добавлением дополнительного окислителя. В случае использования в качестве дополнительного окислителя натриевой или кальциевой селитры наблюдается снижение экотоксичности продуктов по сравнению со штатным аммонитом № 6ЖВ более чем в 4,5 раза. Использование аммиачной селитры позволяет достичь снижения экотоксичности в 6,2 раз.

Проведены экспериментальные исследования детонационной способности смоделированного состава в сравнении с существующими ПВГС и штатным ПВВ. Выявленные детонационные характеристики демонстрируют сохранение эффективности ПВГС в моделируемом составе, а также общее превосходство ПВГС над исследованным штатным ПВВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мацеевич Б. В., Глинский В. П., Винников В. П.* Роль промышленности в процессе утилизации обычных видов боеприпасов / Актуальные проблемы утилизации ракет и боеприпасов. Сборник докладов. — М.: Типография ФКП НИИ «Геодезия», 2012. — С. 44—57.

2. *Заместитель* Министра обороны РФ генерал армии Дмитрий Булгаков встретился с представителями ведущих российских СМИ // Управление пресс-службы и информации Министерства обороны Российской Федерации. 2012. 13 дек. URL http://function.mil.ru/news_page/country/more.htm?id=11527915@egNews (дата обращения 07.11.2016).

3. *В ВВО* около 11,5 тысяч тонн устаревших боеприпасов отправлено на специализированные предприятия для их дальнейшей утилизации // Пресс-служба Восточного военного округа. 1.09.2015 URL http://function.mil.ru/news_page/country/more.htm?id=12054545@egNews (дата обращения 07.11.2016).

4. *Щукин Ю. Г.* Промышленные взрывчатые вещества на основе утилизированных боеприпасов: учебное пособие для вузов / Под общ. ред. Ю. Г. Щукина. — М.: Недра, 1998. — 319 с.

5. *Paul L. Miller* Recycling propellants and explosives into the commercial explosive industry // International journal of energetic materials and chemical propulsion, 1997, Vol. 4, pp. 199—204.

6. *Andrzej Maranda, Katarzyna Lipińska, Marek Lipiński*. Demilitarized propellants as ingredients in commercial explosives // Brighton conference proceedings, 2005, pp. 493—498.

7. *Peng Wang, Xiaoan Xei, Weidong He*. Preparation and Performance of a Novel Water Gel Explosive Containing Expired Propellant Grains // Central european journal of energetic materials, 2013, no 10(4), pp. 495—507.

8. *Peng Wang, Xiaoan Xei, Weidong He*. Thermal Stability and Underwater Energy of Water Gel Explosive Using Expired Single-Base Propellants as Ingredients // Journal of energetic materials, 2014, Vol. 32, pp. 51—59.

9. Hemalal P. V. A., Dharmaratne P. G. R., Kumarage P. I. Use of Dynamites, Water-Gels and Emulsion Explosives in Sri Lankan Quarrying/Mining Practice // Engineer, 2015, Vol. XLVII, No 01, pp. 31—37.

10. *Анников В. Э.*, *Акинин Н. И.*, *Михеев Д. И.*, *Ротенберг Е. В.* Оценка экологической безопасности при утилизации артиллерийских боеприпасов // Взрывное дело. — 2014. — № 111/68. — С. 275—282.

11. *Акинин Н. И.*, *Анников В. Э.*, *Михеев Д. И.* Научно-практические аспекты использования гелеобразных промышленных взрывчатых составов / Материалы 14-й Международной научно-практической конференции по взрывному делу. г. Портореж, Словения. — Портореж, 2014. — С. 28—30.

12. *Акинин Н. И.*, *Анников В. Э.*, *Михеев Д. И.*, *Соболева Л. И.*, *Державец А. С.*, *Бригадин И. В.*, *Дорошенко С. И.* Об особенностях детонации и взрывного воздействия на горные породы пороховых взрывчатых веществ на гелевой основе // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2015. — № 12. — С. 318—324.

13. *Sumin A. I.*, *Gamezo V. N.*, *Kondrikov B. N.*, *Raikova R. V.*. Shock and detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems computer package. Trans. Of the 11-th (Int.) Detonation Symp., Snowmass, Colorado, USA. August 31 — September 4, 1998, Bookcomp, Ampersand, 2000. — pp. 30—35.

14. *Белов Г. В.* REAL Программный комплекс для моделирования равновесных состояний термодинамических систем при повышенных значениях температуры и давления. — М., 1983—2007. — 25 с.

15. Временная типовая методика определения экономической эффективности осуществления природоохранных мероприятий и оценки экономического ущерба, причиняемого народному хозяйству загрязнением окружающей среды, одобренная постановлением Госплана СССР, Госстроя СССР и Президиума АН СССР от 21 октября 1983 г. № 254/284/134. — М.: Экономика, 1987. — 163 с.

16. *Зайцев В. М.*, *Похил П. Ф.* и *Шведов К. К.*. Электромагнитный метод измерения скорости продуктов взрыва // Доклады АН СССР. — 1960. — 132(6). — С. 1339—1340. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Акинин Николай Иванович[1] — доктор технических наук,
профессор, зав. кафедрой,
Анников Владимир Эдуардович[1] — кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник,
Михеев Денис Игоревич[1] — старший преподаватель,
e-mail: mikheevmd@mail.ru,
Трунин Владимир Владимирович[1] — старший преподаватель,
[1] Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева.

ISSN 0236-1493. Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2018. No. 2, pp. 81–88.

N.I. Akinin, V.E. Annikov, D.I. Mikheev, V.V. Trunin

HYPOTOXIC POWDER–WATER GEL COMPOSITIONS

In focus of the article is the commercial use of explosive materials, in particular, pyropowders, in Russia. The foreign publications in the sphere of recycling energy components of ammunition are reviewed. The use of water gels with a view to improving ecological properties of energy components utilized as commercial explosives is illustrated. Ecotoxicity of explosion products after blasting of pyropowders, including compositions with the extra content of oxidizer and standard industrial explosive (Ammonite No. 6ZhV) is calculated.

Based on the calculation results, the hypertoxic compositions which have the least ecotoxic products of explosion are determined with regard to detonation characteristics. Using electromagnetic method, the detonation parameters of the developed powder–water gel compositions are compared with the detonation characteristics of Gelpor GP1 and Ammonite No. 6ZhV. The studies exhibit advantages of detonation characteristics of the powder water–gel compositions and some features of their detonation process.

Based on the research results, it has been concluded that the introduction of an auxiliary oxidizer in the powder–water gel compositions has a positive effect on ecotoxicity of explosion products. Judging from insignificant differences in detonation parameters of the studied power–water gel compositions and on the basis of the earlier publications on efficient application of these compositions in mineral mining and rock breakage processes, it is stated that these properties are preserved in the model compositions with the improved ecotoxicity.

Key words: commercial explosives, expired powders, slurry explosives, explosive gels, detonation, utilization, explosion products, ecotoxicity.

DOI: 10.25018/0236-1493-2018-2-0-81-88

AUTHORS

Akinin N.I.[1], Doctor of Technical Sciences,
Professor, Head of Chair,
Annikov V.E.[1], Candidate of Technical Sciences,
Leading Researcher,
Mikheev D.I.[1], Senior Lecturer,
e-mail: mikheevmd@mail.ru,
Trunin V.V.[1], Senior Lecturer,
[1] D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR),
125480, Moscow, Russia.

REFERENCES

1. Matseevich B. V., Glinskiy V. P., Vinnikov V. P. *Aktual'nye problemy utilizatsii raket i boepripasov*. Sbornik dokladov (Actual problems of utilization of missiles and ammunition. Collection of reports), Moscow, Tipografiya FKP NII «Geodeziya», 2012, pp. 44—57.

2. *Zamestitel' Ministra oborony RF general armii Dmitriy Bulgakov vstretilsya s predstavitelyami vedushchikh rossiyskikh SMI. Upravlenie press-sluzhby i informatsii Ministerstva oborony Rossiyskoy Federatsii.* 2012, available at: http://function.mil.ru/news_page/country/more.htm?id=11527915@egNews (accessed 07.11.2016).

3. *V VVO okolo 11,5 tysyach tonn ustarevshikh boepripasov otpravleno na spetsializirovannye predpriyatiya dlya ikh dal'neyshey utilizatsii. Press-sluzhba Vostochnogo voennogo okruga*. 1.09.2015, available at: http://function.mil.ru/news_page/country/more.htm?id=12054545@egNews (accessed 07.11.2016).

4. Shchukin Yu. G. *Promyshlennye vzryvchatye veshchestva na osnove utilizirovannykh boepripasov: uchebnoe posobie dlya vuzov*. Pod obshch. red. Yu. G. Shchukina (Industrial explosives based on utilizing ammunition: Higher educational aid. Shchukin Yu. G. (Ed.)), Moscow, Nedra, 1998, 319 p.

5. Paul L. Miller Recycling propellants and explosives into the commercial explosive industry. *International journal of energetic materials and chemical propulsion*, 1997, Vol. 4, pp. 199—204.

6. Andrzej Maranda, Katarzyna Lipińska, Marek Lipiński. Demilitarized propellants as ingredients in commercial explosives. *Brighton conference proceedings*, 2005, pp. 493—498.

7. Peng Wang, Xiaoan Xei, Weidong He. Preparation and Performance of a Novel Water Gel Explosive Containing Expired Propellant Grains. *Central european journal of energetic materials*, 2013, no 10(4), pp. 495—507.

8. Peng Wang, Xiaoan Xei, Weidong He. Thermal Stability and Underwater Energy of Water Gel Explosive Using Expired Single-Base Propellants as Ingredients. *Journal of Energetic Materials*, 2014, Vol. 32, pp. 51—59.

9. Hemalal P. V. A., Dharmaratne P. G. R., Kumarage P. I. Use of Dynamites, Water-Gels and Emulsion Explosives in Sri Lankan Quarrying/Mining Practice. *Engineer*, 2015, Vol. XLVII, No 01, pp. 31—37.

10. Annikov V. E., Akinin N. I., Mikheev D. I., Rotenberg E. V. *Vzryvnoe delo*. 2014, no 111/68, pp. 275—282.

11. Akinin N. I., Annikov V. E., Mikheev D. I. *Materialy 14-y Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii po vzryvnomu delu*. g. Portorezh, Sloveniya (Proceedings of 14th International Conference of explosion technology. Portorez, Slovenia), Portorez, 2014, pp. 28—30.

12. Akinin N. I., Annikov V. E., Mikheev D. I., Soboleva L. I., Derzhavets A. S., Brigadin I. V., Doroshenko S. I. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2015, no 12, pp. 318—324.

13. Sumin A. I., Gamezo V. N., Kondrikov B. N., Raikova R. V.. Shock and detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems computer package. *Trans. of the 11-th (Int.) Detonation Symp., Snowmass, Colorado, USA. August 31 — September 4, 1998*, Bookcomp, Ampersand, 2000. pp. 30—35.

14. Belov G. V. *REAL Programmnyy kompleks dlya modelirovaniya ravnovesnykh sostoyaniy termodinamicheskikh sistem pri povyshennykh znacheniyakh temperatury i davleniya* (REAL Software for simulation of equilibrium states of thermodynamic systems at high temperature and pressure), Moscow, 1983—2007, 25 p.

15. Vremennaya tipovaya metodika opredeleniya ekonomicheskoy effektivnosti osushchestvleniya prirodookhrannykh meropriyatiy i otsenki ekonomicheskogo ushcherba, prichinyaemogo narodnomu khozyaystvu zagryazneniem okruzhayushchey sredy, odobrennaya postanovleniem Gosplana SSSR, Gosstroya SSSR i Prezidiuma AN SSSR ot 21 oktyabrya 1983 g. № 254/284/134 (Temporary typical method of determining the cost-effectiveness of the implementation of environmental protection measures and assess the economic damage caused to the national economy by pollution), Moscow, Ekonomika, 1987, 163 p.

16. Zaytsev V. M., Pokhil P. F. i Shvedov K. K. *Doklady AN SSSR*. 1960. 132(6), pp. 1339—1340.

FIGURES

Fig. 1. Influence of oxidizer content on oxygen balance and molar mass [CO] for pyropowder-based compositions.

Fig. 2. Standard pressure profiles in detonation waves.

TABLES

Table 1. Formula of powder–water gel composition.

Table 2. Volume of gases (298 K, 1 bar), explosion products, quantity of explosion products and equivalent mass by calculations Real.

Table 3. Detonation characteristics of tested compositions.